

Масуд ГОЛШАНИ,
аспирант
Белорусского национального
технического университета

Вячеслав Вацлавович БАБИЦКИЙ,
доктор технических наук,
профессор кафедры
"Технология бетона
и строительные материалы"
Белорусского национального
технического университета

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКАМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ СТАЛИ

STRUCTURE FORMATION OF THE CEMENT STONE WITH ADDITIVES INHIBITORS OF STEEL CORROSION

Исследовано влияние вида и содержания добавок ингибиторов коррозии стали на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре и на процессы структурообразования цементного камня.

The effects of the type and content of the additives inhibitors of steel corrosion on the protective properties of concrete in relation to steel reinforcement and on the process of structure formation of the cement stone have been analyzed.

ВВЕДЕНИЕ

Стальная арматура железобетонных конструкций в силу высокой щелочности поровой жидкости находится в устойчивом пассивном состоянии [1]. Однако в результате накопления хлор-ионов в приарматурной зоне бетона сверх критического количества, равного 0,4 % от массы цемента (при введении в бетонную смесь добавок, содержащих разнообразные хлориды, или в процессе эксплуатации, например, дорожных и мостовых железобетонных конструкций), сталь может корродировать. Для исключения этого явления строители обычно идут по пути организации вторичной защиты, зачастую весьма дорогостоящей и малоэффективной. Иногда же целесообразнее реализовать первичную защиту, одно из направлений которой — введение в бетон ингибиторов коррозии стали, повышающих пороговое количество хлор-ионов. Однако добавки-ингибиторы, как и любые иные добавки, оказывают воздействие и на структурообразование цементного камня и бетона, что необходимо учитывать при проектировании составов бетона и режимов его твердения.

КОРРОЗИОННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ С ДОБАВКАМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Авторами было рассмотрено влияние некоторых химических добавок (хлорида кальция ХК, нитрита натрия НН, тетрабората натрия ТБН и тринатрийфосфата ТНФ) на коррозионное состояние стальной арматуры железобетонных образцов. Добавка тринатрийфосфата ТНФ была включена в гамму исследуемых ингибиторов, поскольку, несмотря на то, что в соответствии с П1-99 к СНиП 3.09.01 [2] ТНФ и не входит в перечень добавок, повышающих защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре, но, согласно [3], фосфаты являются достаточно эффективными ингибиторами коррозии стали. Эксперименты проводили в соответствии с методикой, приведенной в СТБ 1168 [4]: снимали анодные поляризационные кривые после изготовления образцов через 10 и 20 циклов насыщения в воде и высушивания и оценивали коррозионное состояние арматурных стержней. Критерий — если при потенциале (+300) мВ плотность поляризующего тока не превышает 10 мкА/см², то сталь находится в пассивном состоянии. Расход цемента (в этих и других опытах портландцемент ОАО "Красносельскстройматериалы", марка 500, нормальная густота

26 %) составлял 300 кг на 1 м³ бетона, доля песка в смеси заполнителей — 0,4, а марка бетонной смеси по удобоукладываемости — П1. Добавки вводили в количестве 1 % и 2 % от массы цемента. Режим твердения армированных образцов — 28 суток в нормальных условиях.

На рис. 1 представлены некоторые результаты (после 20 циклов насыщения в воде и высушивания) проведенных исследований, достаточно ярко характеризующие ингибирующий эффект. Как и ожидалось, наибольшие защитные свойства по отношению к стальной арматуре характерны для бетона без добавок. При введении добавки хлорида кальция ХК в количестве 2 % (содержание хлор-ионов составляет около 1,3 % от массы цемента) плотность тока при потенциале (+300) мВ достигала 15 мкА/см², то есть стальная арматура переходила в область неустойчивого пассивного состояния — коррозии стали возможна. Введение же добавок НН, ТНФ и ТБН позволило нейтрализовать активизирующее действие хлор-ионов и перевести сталь из неустойчивого пассивного состояния в пассивное. Эффективность ингибирующего действия добавок может быть выстроена в ряд: НН > ТНФ > ТБН и возрастает с увеличением их дозировки. Следует констатировать, что при введении добавки ТБН в количестве 1 % сталь находится на границе пассивного состояния.

Таким образом, введение исследованных добавок в бетонную смесь позволяет повысить критическое количество хлор-ионов, вызывающих активацию стали, по меньшей мере, в 2–3 раза. И это согласуется с имеющимися в литературе данными. Так, например, в соответствии с [5] критическое количество хлор-ионов в присутствии ингибиторов может быть повышено в 4–5 раз, в соответствии с [6] — в 2–3 раза и [7] — в 5–6 раз.

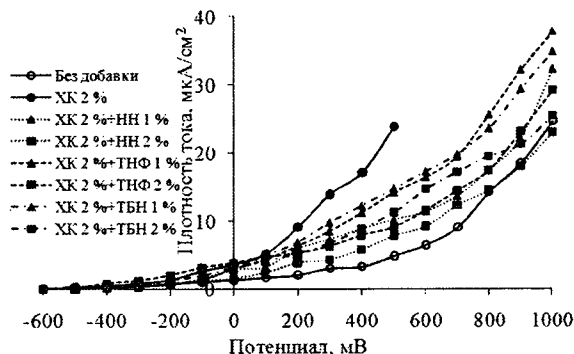


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стальной арматуры в бетоне

Полученные результаты достаточно удобны при расчетах дозировки ингибирующих добавок на стадии изготовления конструкций. Но при прогнозировании устойчивости стальной арматуры к внешнему воздействию хлор-ионов в процессе эксплуатации железобетона целесообразно относить критическое количество хлор-ионов и ингибитора не к массе цемента, а к массе растворной части бетона. Поэтому методом измерения величины стационарного потенциала стали в армированных бетонных образцах с ингибирующими добавками, циклически насыщаемых в 5 %-ном растворе хлористого калия, были получены значения критического количества хлор-ионов ($Cl_{кр}^*$ — % от массы растворной части). В результате величина $Cl_{кр}^*$ может быть рассчитана в зависимости от критической концентрации хлор-ионов в растворной части бетона без добавки ингибитора $Cl_{кр}^{6а}$ (может быть принята 0,15 %) и коэффициента эффективности ингибитора $k_{эф}$ (равен 1,30 для НН, 1,15 — для ТНФ и 1,00 — для ТБН) по формуле

$$Cl_{кр}^* = Cl_{кр}^{6а} + k_{эф} \cdot C_{и}, \quad (1)$$

где $C_{и}$ — количество ингибитора.

Количество ингибитора $C_{и}$ (% от массы растворной части бетона) при известных расходах цемента (Π , кг), щебня (Ψ , кг), содержания ингибитора в бетоне ($C_{ин}$, % от массы цемента), а также средней плотности бетона (ρ_6 , кг/м³) может быть определено по формуле

$$C_{и} = \frac{C_{ин} \cdot \Pi}{\rho_6 - \Psi} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Полученные результаты могут быть использованы для разработки системы прогнозирования длительности пассивного состояния железобетонных конструкций при внешнем воздействии на них растворов, содержащих хлор-ионы.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКАМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Общеизвестно, что свойства бетона в основном определяются свойствами цементного камня [8]. В связи с этим, авторы исследовали структурообразование именно цементного камня, поскольку получаемые тенденции могут быть сравнительно легко распространены и на бетон.

Влияние добавок ингибиторов на водопотребность цемента оценивалось по изменению его нормальной плотности. Как оказалось, в сравнении с цементным тестом без добавок водопотребность уменьшается лишь на несколько процентов. Это согласуется и с данными, приведенными в [9], — при введении добавки НН водопотребность цемента снижается незначительно — в пределах до 5 %. Отсюда следует, что существующие закономерности для бетонной смеси без добавок при расчете ее водопотребности могут быть без корректировки распространены и на смеси с добавками ингибиторами коррозии стали.

В бетоноведении для изучения кинетики роста прочности структуры твердеющего цементного теста (внешне отражающей своеобразие гидратационных процессов) получил распространение метод определения величины пластической прочности — способности системы "цемент — вода" сопротивляться проникновению в нее конуса пластомера [10].

Опыты проводили на цементном тесте с водоцементными отношениями 0,26–0,42, что примерно соответствует границам относительного водосодержания цементного теста (по И. Н. Ахвердову) от 1,00 до 1,65, то есть пределами его структурной связности. Ниже приведены данные лишь для водоцементного отношения, равного 0,26, поскольку получаемые тенденции распространяются и на большие значения. Полученные результаты (рис. 2) показывают, что добавка НН ускоряет гидратационные процессы, что выражается в больших значениях пластической прочности (P_m) с данной добавкой в сравнении с P_m без добавки. Добавки ТНФ и ТБН при дозировках 1 % мало сказываются на кинетике структурообразования цементного теста, но при увеличении дозировок до 2 % резко снижают темп твердения цементного камня, то есть выступают в роли эффективного замедлителя процессов твердения бетона.

По мнению авторов, более информативны calorиметрические методы исследования твердеющих цементных композиций [10], один из которых вошел в ГОСТ 310.5 [11]. Величина тепловыделения цемента прямо увязывается со степенью его гидратации и может служить основой для прогнозирования кинетики изменения прочности твердеющего бетона как в естественных условиях, так и при тепловой обработке. Следует отметить, что, к сожалению, использованная в описанных источниках методика исследований достаточно сложна, оборудование дефицитно, а число параллельных опытов ограничено. В связи с чем, в ОАО "Завод СЖБ № 1" (г. Минск) разработана упрощенная, доступная для рядовых лабораторий методика [12, 13], позволяющая оперативно получать необходимую информацию. Полученные результаты (рис. 3) в целом соответствуют данным на рис. 2, однако влияние различных добавок на процессы структурообразования наблюдается более отчетливо. Добавка НН, несомненно, может быть отнесена, пусть и к малоэффективным, но ускорителям процессов твердения. Добавка ТНФ, вне зависимости от дозировки, является замедлителем гидратации цемента. Добавка ТБН также замедлит процесс структурообразования, что особенно ярко видно при дозировке 2 % — пик тепловыделения не наступает даже через 24 часа твердения.

Результаты исследования изменения относительной прочности цементного камня (прочность образцов размером 2x2x2 см без добавки для всех сроков твердения в нормальных условиях (1, 3, 7, 14 и 28 суток) принята за 100 %), представленные на рис. 4, соответствуют установленным ранее тенденциям. Добавка НН несколько повышает (во всяком случае, не уменьшает) конечную прочность цементного камня, что подтверждается и данными, приведенными в [9]. Прочность цементного камня с добавкой 2 % ТБН примерно на 30 %, а с добавкой 2 % ТНФ на 15 % ниже прочности цементного камня без добавок.

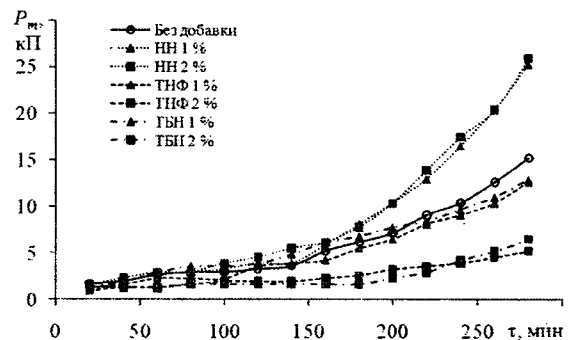


Рис. 2. Влияние времени твердения τ на изменение пластической прочности цементного теста P_m

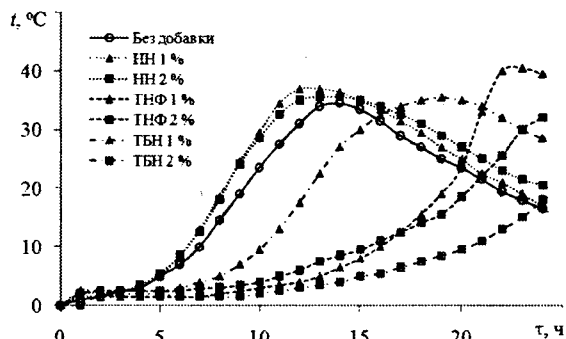


Рис. 3. Зависимость температуры цементного теста t от времени твердения τ

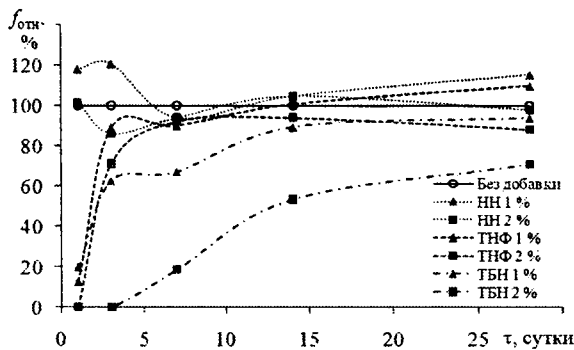


Рис. 4. Кинетика изменения относительной прочности цементного камня $f_{\text{отн}}$

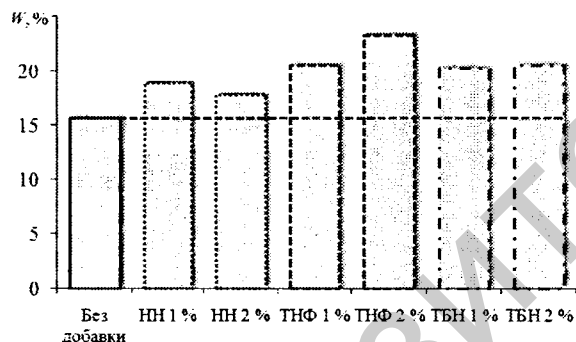


Рис. 5. Влияние вида добавки ингибитора коррозии стали на водопоглощение цементного камня по объему W в возрасте 28 суток

При меньших дозировках прочность цементного камня с добавками соответствует прочности без добавок. Однако если рассмотреть влияние добавок на прочность цементного камня в ранние сроки твердения, то здесь картина весьма сложна. Добавки ТНФ и особенно ТБН резко замедляют темп твердения цементного камня, и это необходимо учитывать при проектировании режима твердения изделий и конструкций.

Что касается плотности цементного камня, косвенно оцениваемой водопоглощением (по объему) образцов цементного камня, то можно констатировать, что все исследованные добавки увеличили открытую пористость цементного камня (рис. 5). Хотя этот факт для добавок НН и (НН + ТБН) и нашел подтверждение в [9], но требует дополнительного осмысления. Ведь, в принципе, прочность материала определяется его пористостью — чем пористость ниже, тем прочностные характеристики выше. И если для добавки ТБН результаты логичны, то для иных случаев, а особенно для добавки НН, не вполне. Вероятно, все объясняется особенностями строения цементного геля с данными добавками, для подтверждения чего необходимы специальные опыты.

Следует обратить внимание на еще один интересный момент, выявленный в процессе исследования структурообразования цементного камня. В соответствии с [2] добавка тринатрийфосфат ТНФ входит в группу ускоряющих твердение. Однако ее целесообразно перенести в группу добавок, замедляющих твердение, и дополнить ею группу добавок, повышающих защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Введение в бетонную смесь добавок ингибиторов коррозии стали нитрата натрия, тринатрийфосфата, тетрабората натрия позволяет в 2–3 раза повысить критическое количество хлор-ионов.
- 2 Предложена зависимость для расчета критического количества хлор-ионов в бетоне с добавками ингибиторами коррозии стали, которую можно использовать при разработке системы прогнозирования долговечности железобетонных конструкций.
- 3 При проектировании состава бетона с добавками ингибиторами коррозии стали и режимом его твердения необходимо учитывать особенности структурообразования цементного камня с этими добавками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, С. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Алексеев, Ф. Иванов, С. Модры, П. Шисль. — М.: Стройиздат, 1990. — 320 с.
2. П1-99 к СНиП 3.09.01-85: Применение добавок в бетоне. — Введ. 01.12.1999.
3. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. — М.: Химия, 1977. — 350 с.
4. СТБ 1168-99: Бетоны. Методы контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона. — Введ. 21.07.1999.
5. Алексеев, С. Н. Коррозия арматуры и повышение защитного действия бетона / С. Н. Алексеев // Бетон и железобетон. — 1986. — № 7. — С. 3, 4.
6. Ратинов, В. Б. Ингибиторы коррозии стальной арматуры в бетоне / В. Б. Ратинов, Н. К. Розенталь // Бетон и железобетон. — 1983. — № 8. — С. 5–7.
7. Алимов, Ш. С. Диффузионная проницаемость бетонов по отношению к растворам хлористых солей / Ш. С. Алимов, Е. Г. Савич // Защита металлических и железобетонных строительных конструкций от коррозии. Коррозия и первичная защита бетона: тезисы докладов VII Всесоюз. науч.-технич. конф., Москва, 1983: ч. 2. — С. 3, 4.
8. Горчаков, Г. И. Состав, структура и свойства цементных бетонов / Г. И. Горчаков [и др.]. — М.: Стройиздат, 1976. — 144 с.
9. Алексеев, С. Н. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях / С. Н. Алексеев, В. Б. Ратинов, Н. К. Розенталь, Н. М. Кашурников. — М.: Стройиздат, 1985. — 272 с.
10. Бутт, Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М.: Высшая школа, 1973. — 504 с.
11. Цементы. Метод определения тепловыделения: ГОСТ 310.5-88. — Введ. 22.04.1988.
12. Бибик, М. С. Оценка кинетики твердения цементного камня с использованием термодатчиков системы "Термохрон" / М. С. Бибик, В. В. Бабицкий // Строительная наука и техника. — 2010. — № 4(31). — С. 23–26.
13. Бибик, М. С. Длительность предварительной выдержки бетона с химическими добавками / М. С. Бибик, М. Голшани, В. В. Бабицкий // Строительная наука и техника. — 2011. — № 4(37). — С. 14–16.

Статья поступила в редакцию 27.09.2011.