

УДК 691.544:666

Н.С. Ступень

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕТОНА ПО ДАННЫМ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ

В статье представлены результаты по исследованию строительных смесей аналитическими методами (качественное и количественное определение хлорид ионов, определение pH водных вытяжек из бетона). Предложено использование аналитических методов для косвенного прогнозирования долговечности железобетонных конструкций.

Введение

Вопрос о долговечности бетонных и железобетонных конструкций в зданиях и сооружениях является одним из важнейших. Детальное изучение долговечности и прочности бетона и железобетона и сооружений из них актуально в связи с возведением сооружений химической и других отраслей промышленности, в которых используются и перерабатываются вещества, агрессивные по отношению к бетону, расширением строительства, а также в связи с возведением из железобетона сооружений, к которым предъявляются требования особо высокой долговечности.

Наиболее интенсивные коррозионные повреждения железобетонных конструкций отмечаются при действии на них жидких агрессивных сред, содержащих хлориды. Агрессивные хлорсодержащие среды вызывают коррозию стальной арматуры в железобетонных конструкциях, которая значительно сокращает сроки эксплуатации водозастойных объектов, а также ряда других объектов, подверженных контакту с хлорсодержащими средами.

Коррозия стальной арматуры в бетоне является основной проблемой, с которой сталкиваются исследователи сегодня при попытке поддерживать в работоспособном состоянии бетонные и железобетонные конструкции.

Свойства агрессивных сред и условия их действия на строительные конструкции весьма разнообразны. Анализ большого экспериментального материала и результатов исследований сооружений, подвергавшихся действию различных агрессивных сред, позволил В.М. Москвину выделить три основных вида коррозии бетона [2].

Коррозия арматуры, вызванная действием хлорид-ионов, является основной причиной повреждения и преждевременного разрушения железобетонных конструкций. Коррозия стальной арматуры была зафиксирована во многих источниках за последние два или три десятилетия. В общем, существует два основных фактора, которые вызывают коррозию арматуры в бетоне: карбонизация и присутствие хлорид-ионов, которые либо были составляющими бетона с самого начала или проникли в бетон из окружающей среды за время срока эксплуатации.

Наиболее технически сложной и серьезной причиной повреждения и преждевременного разрушения железобетонных конструкций является неконтролируемое проникновение хлорид-ионов из окружающей среды [1].

Щелочная природа бетона, вызванная присутствием Ca(OH)_2 с $\text{pH} = 13$, предотвращает коррозию арматуры железобетона формированием тонкого защитного слоя из оксида железа на поверхности металла. Эта защита известна под названием пассив-

ность. Однако если бетон проницаем до такой степени, что карбонизация достигает бетона в контакте со сталью или растворимыми хлоридами и проникает до арматуры при наличии воды и кислорода, произойдет коррозия арматуры. Слой пассивного оксида железа разрушается, когда pH опускается ниже 11. Карбонизация понижает уровень pH примерно до 9. Образование ржавчины вызывает увеличение объема, по сравнению с исходным объемом стали. Давление вспучивания вызовет трескание и скалывание бетона. Кроме того, хорошо консолидированный и правильно выдержанный бетон с низким водоцементным отношением обладает низкой водопроницаемостью, что минимизирует проникновение факторов, вызывающих коррозию стальной арматуры, таких, как хлорид-ион, углекислый газ, влага и т.д. Если бетон должным образом спроектирован, применен и обслужен, не должно возникать значительных проблем с коррозией стали во время срока эксплуатации конструкций.

Однако часто на практике не соблюдаются все требования по прочности и долговечности железобетонных конструкций. Высокая концентрация хлоридов в защитном слое бетона вызывает депассивацию стальной арматуры. Хлорид-ионы атакуют пассивный слой, но, в отличие от карбонизации, не происходит общего падения pH. Хлориды действуют как катализаторы для инициации коррозии, когда возникает достаточная концентрация их на поверхности арматуры [1; 2].

Риск коррозии арматуры связывается с уровнями содержания хлорид-иона как в некарбонизированном, так и в карбонизированном бетоне. Использование цементов с высоким содержанием $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ считается способствующим хорошей сопротивляемости коррозии из-за способности химически связывать хлориды при помощи образования хлороалюмината кальция, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемого соль Фриделя [3].

Роль хлорид-ионов в процессе коррозии арматуры в бетоне привела к концепции порогового значения хлоридов или критической концентрации хлоридов, которая может быть определена как минимальный уровень хлоридов в глубине арматуры, что вызывает активную точечную коррозию арматуры.

Методика и материалы

Объектом наших исследований являются пробы бетона с железобетонных плит с бассейна лечебного отделения филиала «Санаторий «Радон» ОАО «Белагроздравница». Для анализа было отобрано 5 проб с бассейна.

Методика подготовки образцов к анализу общепринятая для анализа бетона и железобетонных конструкций (по 6.15.2 СТБ 1168-99, 9.7.3 СТБ 1112).

Определение хлорид-ионов проводили аргентометрией (методом Мора). В качестве индикатора применяли раствор хромата калия K_2CrO_4 .

Определение степени выщелачивания поверхностных слоев бетона проводили измеряя pH (водородный показатель) фильтрата. Для приблизительного определения pH использовали универсальную индикаторную бумагу, окраску которой наглядно сравнивали с калиброванной шкалой. Точное измерение pH производили pH-метром.

Результаты и их обсуждение

Хлорид-ионы могут попадать в цементный клинкер на стадии твердения, так как хлориды щелочных металлов часто используют в качестве добавок в цемент как ускорители твердения бетона. Так же хлорид-ионы могут попадать уже в готовые бетонные изделия (плиты) извне. В данном случае бетонные плиты находятся в помещении бассейна с водой, которая постоянно хлорируется для обеззараживания. Но хлорид-ионы отличаются наибольшей активирующей способностью из всех видов анионов. Влияние добавок-ускорителей на сталь заключается в том, что на поверхности металла формируются или разрушаются защитные пленки, а также изменяется электропроводность

растворов. Хлорид-ионы в жидкой фазе бетона, контактирующей с арматурой, разрушают пассивирующую пленку на поверхности стали, как правило, в отдельных точках, где их концентрация достигает критического значения. Образуются гальванические пары с малым по площади анодом и значительно большим катодом, представленным пассивной поверхностью. Развитие коррозии принимает язвенный характер. Хлористые, сернокислые и азотнокислые соли щелочных металлов образуют с железом хорошо растворимые продукты. Наиболее активно разрушают защитные пленки хлорид-ионы.

Усиленная коррозия арматуры, как правило, связана с присутствием в бетоне хлоридов в количестве, превышающем 0,2 % от массы цемента. Критическое значение содержания хлорид-ионов, установленное Евростандартом EN 206-1 для бетона с напрягаемой стальной арматурой, 0,1–0,2 % от массы цемента [5].

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах № 1–5 мало и не превышает критическую величину – 0,2 % от массы цемента. Полученные результаты по содержанию хлорид-ионов в анализируемых пробах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах

№ пробы	Нитрат серебра		Масса СГ - ионов в навеске, г	% -ное содержание СГ - ионов в навеске	% -ное содержание СГ - ионов в цементе
	Нормальность, моль-экв/л	Средний объем на титрование, мл			
Проба 1	0,00985	0,1167	0,0001	0,0009	0,0031
Проба 2	0,00985	0,3167	0,0009	0,0053	0,0188
Проба 3	0,00985	0,4833	0,0015	0,0091	0,0319
Проба 4	0,00985	0,4767	0,0014	0,0089	0,0315
Проба 5	0,00985	0,3867	0,0011	0,0068	0,0241

Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона была не ниже $pH = 11,8$. При меньших значениях pH возможна коррозия арматуры в бетоне. Сталь в щелочной среде пассивна. Наступление пассивности характеризуется резким облагораживанием электродного потенциала металла. Так железо в активном состоянии имеет потенциал $-0,4$ В, а в пассивном его потенциал поднимается до $+1$ В. Пассивность обеспечивается покрытием оксидных пленок: Fe_2O_3 или Fe_3O_4 .

В твердеющей бетонной смеси смещение потенциала стали в положительную сторону происходит не сразу. Значение потенциала стали зависит от влажности и от проницаемости бетона для кислорода. Начальное значение pH в бетонной смеси велико. Со временем оно изменяется вследствие химизма процессов твердения. Поэтому важен нижний диапазон значений pH , при котором коррозия стали не идет – 11,5–11,8 (по некоторым источникам эта величина составляет 12). Опытным путем установили, что диапазон потенциалов стали в бетоне при $pH = 12$ –12,5 находится в области пассивности. Понижение pH среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ вследствие выщелачивания его проточной водой или в случае использования активных минеральных добавок. Вместе с тем в поверхностных слоях бетона может наблюдаться снижение щелочности вследствие нейтрализации гидроксида кальция кислотными жидкостями и газами (карбонизация). Карбонизация защитного слоя бетона – самое распространенное агрессивное воздействие, которому подвергаются железобетонные конструкции, эксплуатируемые в природной среде. Углекислый газ, находящийся в атмосфере взаимодействует с гидроксидом кальция и едкими щелочами защитного слоя бетона. В результате этого значение pH жидкой фазы бетона падает с 13,0 до 11,0 и более низких значений. Такой бетон утрачивает свою защитную функцию по отношению к стали [4]. Пассивное состояние стали нарушается, и начинается процесс коррозии. Активные минеральные добавки в составе портландцемента связывают гидроксид кальция, и концентрация извести в среде может снизиться настолько, что произойдет растворение гидроалюмината кальция. Поэтому при попадании в бетон конструкции агрессивных по отношению к арматуре химических компонентов, если их концентрация превышает критическое значение, коррозия арматурной стали развивается даже при высоких показателях pH жидкой фазы бетона.

Результаты по содержанию ионов H^+ в образцах бетона представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения pH вытяжек из проб образцов бетона

№ образца	Масса навески, г	pH фильтрата	
		Приблизительно	Точно
Проба 1	16	11	11,37
Проба 2	16	12	12,0
Проба 3	16	12	12,46
Проба 4	16	12	12,64
Проба 5	16	12	12,02

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что pH исследуемых проб бетона находится в области пассивного состояния стали, что не может быть причиной последующей коррозии стальной арматуры.

Вследствие щелочности жидкой фазы, нормально насыщенной гидроксидом кальция, цементный бетон способен защитить арматуру от коррозии. Отсутствие коррозии арматуры в бетоне обуславливается пассивностью стали в щелочной среде. Смещение потенциала стали с торможением анодного процесса в твердеющем бетоне происходит постепенно. Пассивируются арматурные стержни не только с чистой поверхностью, но и имеющие легкие налеты ржавчины.

Защитные функции цементного камня заключаются в его проницаемости для кислорода и определяются значением pH для жидкой фазы. Критическое значение pH для электролита составляет 11,5–11,8. Следует иметь в виду, что pH среды не может однозначно характеризовать состояние стали в бетоне, так как в нем могут присутствовать активирующие ионы (например, хлорид-ионы).

Таким образом, исследование строительных смесей аналитическими методами (качественное и количественное определение хлорид ионов, определение pH водных вытяжек из бетона) позволяет изучить совместное влияние процессов карбонизации и наличия хлорид-ионов на процессы коррозии стальной арматуры, определить ее причины и способы ее устранения и предупреждения, а также качество и долговечность железобетонных конструкций.

Выводы

На основании проведенных исследований по качественному и количественному определению хлорид-ионов и pH водных вытяжек из бетонных смесей можно сделать следующие общие выводы:

1) химический анализ проб образцов показал наличие в бетонных смесях хлорид-ионов в концентрации, находящейся в неопасной области для конструкций с напрягаемой стальной арматурой;

2) в разных частях образцов концентрация хлорид-ионов различная, что указывает на некоторую неоднородность бетона;

3) анализ реакции среды водных вытяжек из образцов показал достаточно высокие значения pH, что свидетельствует о низком уровне выщелачивания гидроксида кальция.

Исследование строительных смесей аналитическими методами (количественное определение хлорид ионов, определение pH водных вытяжек из бетона) позволяет дать следующие общие рекомендации по устранению и предупреждению коррозии арматуры железобетонных конструкций. Такой анализ также позволяет прогнозировать долговечность железобетонных конструкций без демонтажа бетонных плит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferreira, R.M. Probability-based durability analysis of concrete structures in marine environment / Rui Miguel Ferreira. – Guimaraes, Portugal. – 2004.
2. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
3. Горчаков, Г.И. Строительные материалы : учеб. для вузов / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1986. – 688 с.
4. Юхневский, П.И. Строительные материалы и изделия : учеб. пособие / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий. – Минск: УП «Технопринт», 2004. – 476 с.
5. Бетон. Часть 1: Общие технические требования, производство и контроль качества: EN 206-1. – Введ. 12.05.2000. – CEN/TC 104 (секретариат при DIN). – 103 с.

N.S. Stupen The Prediction of Durability of Concrete on Data of the Quantitative Determination of Chloride Ions

The article presents the results on research of building mixtures analytical methods (qualitative and quantitative determination of chloride ions, determination of pH of aqueous extracts from concrete). Proposed use of analytical methods for indirect prediction of durability of concrete structures.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 07.03.2014