



УДК 691.328:620.193

В.С. Изотов

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕТОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЕ КАК ФУНКЦИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КОМПОЗИТА

Многолетний опыт эксплуатации зданий и сооружений показывает, что одной из причин преждевременного их разрушения является коррозия стальной арматуры, возникновению и ускоренному протеканию которой в значительной мере способствует коррозия самого бетона [1-3]. Поэтому защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре являются важнейшим условием обеспечения долговечности железобетона. Железобетонные конструкции при значительных коррозионных повреждениях, особенно, если корродирует арматура, становятся практически неремонтопригодными.

Наиболее благоприятным условием для обеспечения долговечности конструкций является пассивное состояние стали, когда при любом влажностном состоянии цементного бетона арматура практически не подвергается коррозии. Пассивное состояние арматуры сохраняется, пока не произойдет снижение рН поровой влаги бетона ниже некоторого предела (примерно до 11,5) [2,4], либо содержание в ней ионов-активаторов, в частности, хлорид-ионов, не превысит некоторое критическое значение (0,1...0,4% по массе цемента) [4]. Существенное влияние на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре оказывает вид цемента, который влияет как на способность связывать CO_2 , так и на диффузионное сопротивление прониканию CO_2 . Чем больше в бетоне щелочных продуктов гидратации, тем больше CO_2 может быть связано и тем медленнее перемещается фронт карбонизации в глубь бетона. С другой стороны, в цементах, которые содержат пуццолановые добавки, со временем количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ еще более понижается вследствие реакции компонентов с пуццолановой добавкой и скорость карбонизации может увеличиться.

Коррозия стальной арматуры в бетоне, как известно [1-4], представляет собой электрохимический процесс, протекающий при наличии контакта поверхности металла с растворами электролитов, которыми могут служить водные растворы солей, щелочей и т.д.

Особенность электрохимической коррозии заключается в том, что окисление (ионизация) атомов металла и восстановление окислителя протекает в виде двух сопряженных реакций на различных участках поверхности металла (аноде и катоде), сопровождающихся возникновением между этими участками электродвижущей силы (ЭДС) и протеканием электрического тока. Механизм электрохимической коррозии подобен механизму работы гальванического элемента.

Интенсивность коррозии арматурной стали в бетоне зависит, прежде всего, от толщины и плотности защитного слоя бетона, щелочности (рН) контактирующего с металлом электролита, характера окружающей среды и свойств самой арматуры.

Если первые два фактора влияют главным образом на катодную поляризуемость, то щелочность (рН) определяет анодную поляризуемость и способность металла переходить при $\text{pH} > 11,8$ в пассивное состояние.

Использование смешанных вяжущих, содержащих в своем составе повышенные дозировки активных минеральных добавок, позволяет повысить ряд важнейших физико-механических свойств бетона. Вместе с тем, уменьшение доли клинкерной составляющей может привести к снижению долговечности конструкций из-за возможного снижения рН поровой жидкости бетона.

Поэтому, всякий раз применяя для изготовления конструкций новые материалы, в том числе химические и активные минеральные добавки (АМД), необходимо проверять защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре.

Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре при использовании смешанных вяжущих изучены недостаточно полно. В литературе приводятся противоречивые данные по влиянию зол и других пуццолановых добавок на состояние стали в бетоне. Так, по данным [5], введение золы в состав тяжелых и легких бетонов приводит к ускорению процесса коррозии стали. С другой стороны, в работах [6,7] отмечается не только отсутствие коррозии стали, но и приводятся экспериментальные данные, подтверждающие замедление коррозионных процессов стали в бетоне с золой.

Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре следует рассматривать как функцию структуры защитного слоя. Действительно, по опытным данным [2,4], сохранность стали в бетоне обеспечивается при рН поровой жидкости более 12, что свидетельствует о наличии в составе защитного слоя щелочных продуктов гидратации вяжущего и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В свою очередь, длительная сохранность высокого значения рН среды в полной мере связана со структурой порового пространства защитного слоя, способной сопротивляться диффузионному перемещению CO_2 в глубь защитного слоя. Поэтому при изучении влияния состава смешанного вяжущего на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре следует уделить особое внимание формированию оптимальной структуры цементного камня как матрицы бетона, способной оказывать



Таблица 1

Значение плотностей тока стальной арматуры в мелкозернистом бетоне при потенциале 0,3 В по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения

Доля ЦСП в смешанном вяжущем, %	Плотность тока, мкА/см ²	Коэффициент повышения защитных свойств бетона, К	Характеристика состояния стали
-	0,43	1,0	пассивное
10	0,13	3,31	пассивное
20	0,03	14,3	пассивное
30	0,04	10,8	пассивное
40	2,01	0,21	пассивное
50	18,97	0,02	пассивное

сопротивление проникновению влаги, кислорода и CO₂ к поверхности стали.

В данной статье исследовано влияние состава смешанного вяжущего на состояние стальной арматуры в бетоне электрохимическим методом. Часть исследований выполнена с применением прямых методов. Испытание стали проводилось в мелкозернистом бетоне по методике, описанной в работе [1]. Часть испытаний выполнена на образцах бетона как на плотном (гравий Камского месторождения), так и на пористом заполнителе (керамзит Казанского завода с фракции 5-20 мм с насыпной плотностью 500-550 кг/м³). В экспериментах использовано смешанное вяжущее, полученное совместным домолом портландцемента марки 400 Ульяновского цементного завода с цеолитсодержащей породой (ЦСП) Татарско-Шатрашанского месторождения Республики Татарстан или с золой гидроудаления Казанской ТЭЦ-2 в присутствии модифицирующих добавок до оптимального значения удельной поверхности. Содержание активной минеральной добавки в вяжущем изменялось от 10 до 50%. Такой способ приготовления смешанного вяжущего позволяет активизировать не только клинкерную часть портландцемента, но и активную минеральную добавку за счет дополнительной аморфизации силикатной фазы

ЦСП или стеклофазы золы ТЭЦ [8,9].

Учитывая, что бетоны на данных видах смешанных вяжущих наиболее рационально использовать при пропаривании, а также сложившееся мнение, что защитные свойства пропаренных бетонов, особенно на пористых заполнителях ниже, чем бетонов на плотных заполнителях естественного твердения, исследования выполнялись на образцах бетона, пропаренных при температуре 90°С. Испытание образцов производилось в возрасте 27, 180 и 360 суток последующего твердения в комнатных условиях в среде с относительной влажностью 50-55%.

Экспериментальные данные по влиянию состава смешанного вяжущего на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре приведены в табл. 1.2. За критерий оценки защитных свойств бетона на смешанном вяжущем принято значение плотностей тока стальной арматуры в пропаренном мелкозернистом бетоне состава 1:3 по ГОСТ 310-76 при потенциале 0,3В по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения в возрасте 28 суток воздушно-влажного хранения.

Как видно из данных табл. 1 и 2, АМД, вводимые в состав смешанного вяжущего до 30%, не снижают защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре, о чем свидетельствует значение плотности тока

Таблица 2

Влияние золы ТЭЦ на защитные свойства бетона

Доля золы в составе вяжущего, %	Плотность тока, мкА/см ²	рН жидкой фазы в зоне расположения арматуры	Характеристика состояния стали
-	5,83*	12,61	Пассивное
10	6,0	12,61	Пассивное
20	6,2	12,60	Пассивное
30	8,1	12,50	Пассивное
40	11,0	12,00	Неустойчивое
50	19,2	11,60	Активное

Примечание: Значение плотности тока приведено после 50 циклов попеременного увлажнения и высушивания.



Таблица 3

Значения плотности тока стали в мелкозернистом бетоне с добавкой ингибитора при потенциале 0,3В

Содержание добавки нитрита натрия, %	Плотность тока, мкА/см ²	рН водного раствора	Состояние стали
-	20,19	11,6	активное
0,3	20,4	11,7	активное
0,6	20,8	11,8	активное
1,0	9,2	11,85	пассивное
1,5	7,9	11,9	пассивное
2,0	5,6	11,9	пассивное

стали в бетоне ниже критического. Это обусловлено высокой плотностью защитного слоя бетона, оптимальной поровой структуры, способной сопротивляться диффузионному проникновению воды и CO₂ к поверхности стали. С увеличением содержания АМД в составе вяжущего более 30% защитные свойства бетона падают, и сталь находится в активном состоянии.

Введение в состав вяжущего золы гидроудаления до 30% не снижает защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. С увеличением дозировки золы более 30% происходит увеличение раздвижки зерен портландцемента, уменьшается плотность упаковки, повышается пористость цементного камня и, соответственно, облегчается доступ воды и CO₂ к поверхности стали.

Поскольку увеличение доли АМД в составе смешанного вяжущего более 30% вызывает коррозию арматурной стали в бетоне, то представляло интерес проверить эффект введения в состав бетона ингибитора коррозии - нитрита натрия - с целью расширения области применения бетонов на данном виде вяжущего.

В эксперименте использовался мелкозернистый бетон состава 1:3. Бетон изготавливался из смешанного вяжущего, в котором доля ЦСП составляла 50%. Нитрит натрия, как ингибитор коррозии стали, вводился в

количестве 0,3- 2% от массы вяжущего с водой затворения. Контрольные образцы мелкозернистого бетона с арматурными стержнями пропаривали при 90°С, а затем выдерживали 27 суток в камере с температурой 20°С и с относительной влажностью 95-100 %, затем подвергали испытанию ускоренным электрохимическим методом. Влияние нитрита натрия на защитные свойства бетона на смешанном вяжущем приведены в табл. 3. Как следует из данных табл.3, применение добавки нитрита натрия в количестве 1-2% в бетоне на смешанном вяжущем с высокой долей АМД дает положительный эффект. Это обусловлено активным влиянием нитрита натрия на формирование поровой структуры цементного камня. Известно [2], что введение нитрита натрия в бетонную смесь обеспечивает пассивацию стали за счет создания на ее поверхности защитной пленки из групп NO₂, препятствующей совместно с гидроксил-ионами анодному растворению стали.

Как видно из данных табл. 3, введение нитрита натрия в состав мелкозернистого бетона на смешанном вяжущем с содержанием 50% активной минеральной добавки оказывает влияние на состояние стальной арматуры в бетоне. Введение нитрита натрия в состав бетона, начиная с дозировки 1% и более, способствует прекращению коррозионного процесса стали и

Таблица 4

Прочность цементного камня и бетона с комплексной добавкой

Содержание добавок, %		Прочность цементного камня после ТВО, МПа, через		Прочность при сжатии бетона после ТВО, МПа, через	
ЦСП	NaNO ₂	4 часа	28суток	4 часа	28 суток
30	-	29.3	33.2	21.0	25.0
30	1	29.9	34.3	22.5	28.1
30	2	28.7	33.0	20.1	23.8
50	-	26.0	31.8	17.3	22.6
50	0.3	24.5	30.3	18.0	23.0
50	0.6	26.0	30.6	17.9	23.2
50	1	25.0	31.5	18.4	25.9
50	2	25.5	31.0	17.7	23.4



обеспечивает ее пассивное состояние.

Механизм защитного действия бетона на смешанном вяжущем, по нашим данным, заключается в повышении плотности бетона, главным образом, за счет капиллярных пор, уменьшения их радиуса, а также более полной гидратации цемента и пониженной капиллярной пористости.

При использовании ингибиторов коррозии стали в бетонах, применяемых в ответственных сооружениях, важно, чтобы они не давали побочных явлений, например, снижения прочности бетона. С этой целью в данном разделе были выполнены исследования по влиянию нитрита натрия на прочность пропаренного мелкозернистого бетона на смешанном вяжущем, с содержанием в своем составе 30% и 50% ЦСП. Результаты влияния нитрита натрия на прочность бетона приведены в табл. 4.

Известно, что защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре существенно зависят от плотности защитного слоя бетона. В табл. 5 приведены данные, характеризующие строение порового пространства защитного слоя бетона на смешанном вяжущем.

Поровая структура бетона определялась по кинетике водопоглощения в соответствии с методикой, изложенной в работе [8].

Из данных, приведенных в табл.5, следует, что наибольшую интегральную (кажущуюся) пористость имеет бетон с максимальным содержанием активной минеральной добавки в составе смешанного вяжущего, а наименьшую – бетон, где в составе вяжущего содержится 30% активной минеральной добавки; наибольший средний радиус капилляров характерен для структуры бетона, изготовленного на смешанном вяжущем с содержанием ЦСП 50% от массы вяжущего; а наименьший - для структуры бетона на смешанном вяжущем, содержащем 20% ЦСП; наиболее однородной по размерам пор является структура бетона на смешанном вяжущем с максимальным содержанием ЦСП, а, соответственно, наименее однородной - структура бетона на смешанном вяжущем, содержащем 20% добавки.

Одним из условий обеспечения долговечности железобетонных конструкций является плотность защитного слоя бетона, способного сопротивляться проникновению к поверхности стальной арматуры паров воды и углекислого газа, совместное влияние которых приводит к карбонизации бетона и понижению величины рН.

С целью определения срока полной карбонизации защитного слоя бетона исследуемых составов и сравнительной оценки их проницаемости был определен эффективный коэффициент диффузии углекислого газа в карбонизованном слое бетона.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что увеличение дозировки в составе смешанного вяжущего, как золы, так и ЦСП, приводит к повышению его проницаемости для углекислого газа, следовательно, со временем защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре понизятся.

Определение расчетного периода нейтрализации защитного слоя бетона показало, что в бетоне класса В25, содержащем более 50% золы и ЦСП от массы порландцемента при толщине защитного слоя 20 мм, фронт карбонизации может достигнуть поверхности арматуры уже через 20 лет. В бетоне класса В15 на данном виде вяжущего период нейтрализации защитного слоя толщиной 20 мм не превышает 10 лет.

Сохранность стальной арматуры в бетонах на смешанных вяжущих оптимального состава различного возраста и условий твердения может быть связана с высокой плотностью структуры, достаточным содержанием гидроксил-ионов для поддержания щелочности среды на уровне $pH=12$, отсутствием в составе как золы, так и ЦСП вредных для арматуры компонентов, стимулирующих коррозионные процессы.

Плотная структура цементного камня и растворной составляющей бетона на смешанных вяжущих оптимального состава ограничивает диффузионную проницаемость бетона для кислорода и углекислого газа. Это приводит к уменьшению доступа газа к поверхности арматуры и карбонизации защитного слоя. Анализ кинетики карбонизации пропаренного бетона на смешанном вяжущем, как с использованием золы, так и с использованием ЦСП, показывает ее затухающий

Таблица 5

Основные параметры структуры пор мелкозернистого бетона

Доля ЦСП в вяжущем, %	Интегральная пористость, %	Средний радиус капилляров	Однородность пор по размерам	pH водной вытяжки
0	7.37	0.54	0.60	12.9
10	7.01	0.39	0.65	12.9
20	6.81	0.32	0.55	12.8
30	6.91	0.35	0.56	12.7
40	7.50	0.51	0.62	12.3
50	8.50	0.56	0.76	11.6



Таблица 6

Расход материалов на 1м ³ бетона, кг							R ₂₈ , МПа	pH в возрасте, сут.	
Це- мент	Гравий	Керамзит	Песок	Вода	ЦСП %	ЛСТ, %		28	360
410	1253	-	518	222	-	-	28,9	12,5	12,3
350	1287	-	432	190	15	-	31,4	12,2	12,0
350	1287	-	432	163	15	0,25	38,0	12,7	12,3
330	1287	-	432	170	20	0,8	35,1	12,4	12,2
325	-	475	409	305	-	-	14,3	12,3	12,1
260	-	473	350	259	20	-	15,6	12,0	12,0
260	-	473	350	230	20	0,25	20,3	12,5	12,2
260	-	473	350	235	20	0,8	17,6	12,1	12,1

характер. Толщина карбонизованного слоя зависит от условий твердения образцов. Так, например, при попеременном увлажнении и высушивании бетона при комнатной температуре толщина карбонизованного слоя в возрасте как 180, так и в возрасте 360 суток меньше на 2-3 мм, чем аналогичных образцов, твердевших в комнатных условиях в среде с относительной влажностью 50-55%. Это обусловлено дополнительным сопротивлением проникновению кислорода и углекислого газа через капилляры, заполненные водой. Это приводит к карбонизации лишь поверхностного слоя бетона, сохраняя вблизи поверхности стали через 1-5 лет хранения образцов в атмосферных условиях величины pH=12,45-12,47, что достаточно для пассивации стали и гарантирует ее сохранность.

В табл.6 приведены составы тяжелого и легкого бетона с применением ЦСП и результаты определения pH водной вытяжки образцов в возрасте 28 и 360 суток последующего нормального твердения.

После того, как были сняты поляризационные кривые, образцы были разрушены, а арматура извлечена из бетона. Осмотр арматурной стали под микроскопом показал, что на ее поверхности отсутствуют признаки коррозии.

Таким образом, ни уменьшение количества цемента, ни возможность поглощения части Са(ОН)₂ активным кремнеземом ЦСП и стеклофазой золы гидроудаления в бетонах на смешанных вяжущих оптимального состава не приводят к снижению pH до величин, опасных с точки зрения коррозии арматуры.

Анодные и катодные гальваностатические кривые стали в исходном состоянии и после 12 месяцев хранения на воздухе показывают, что замена 20% цемента на АМД фактически не влияет на анодную поляризуемость стали, в то же время угол наклона катодных поляризационных кривых увеличивается, свидетельствуя о затрудненности поступления кислорода к арматуре.

Литература

1. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. – М.: Стройиздат, 1968. – 230 с.
2. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шисль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. – М.: Стройиздат, 1990.
3. Алексеев С.Н., Чернышев Ю.П. Защита арматуры от коррозии в бетонах на шлаковых и зольных материалах. // Бетон и железобетон, №8, 1978. – С.10-12.
4. Hsu T.T.C. Slate F.O. Sturman G. Winter G. Microcracking of Plain Concrete and the Shape of the Stress Strain Curve // J.Amer.Conc.Inst. –1963. –N2. –Prog.60. –P.209-224.
5. Кокубу М., Ямада Д. Цементы с добавкой золы-уноса. Основной доклад. // В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. Т.3. Цементы и их основные свойства. - М: Стройиздат, 1976. – С. 83-94.
6. Зола-унос – замедлитель коррозии стальной арматуры в бетонах. // Пром. Строит. Материалов: Реф. инф. Сер.3. Промышленность сборного железобетона: ВНИИЭСМ, Вып. 6, 1973. – С. 32-34.
7. Павленко С. И., Якущенко В.Ф., Крылов Б.А. Свойства тяжелого бетона с повышенной дозировкой золы ТЭС. // Бетон и железобетон, №12, 1976. – С.9-12.
8. ГОСТ 12730.0 - ГОСТ 12730.5-78. Бетоны. Методы определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости.
9. Изотов В.С., Морозова Н.Н. Смешанное вяжущее для бетонов, твердеющих при пропаривании. // Строительные материалы, № 12, 1998. – С. 19-20.
10. Изотов В.С. Формирование структуры и свойств бетонов на активированных смешанных вяжущих // Материалы академических чтений РААСН. Часть 1. Новые научные направления строительного материаловедения. – Белгород, 2005. – С. 185-196.