

М. М. Гивлюд, Н. П. Сташко, Н. І. Топилко*, Р. М. Семенів**
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра будівельного виробництва,
*кафедра автомобільних доріг,
**кафедра будівельних конструкцій і мостів

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ДІЇ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ БЕТОНУ

© Гивлюд М. М., Сташко Н. П., Топилко Н. І., Семенів Р. М., 2015

Стаття присвячена розробленню теоретичних основ підвищення корозійної стійкості бетонів захисними покриттями на основі поліметилфенілсилоксану, наповненого алюмінію та цинку оксидами. Встановлено технологічні властивості вихідних композицій для захисних покриттів, способи нанесення на поверхню бетону та досліджено умови формування. Встановлено, що формування матрично-оксидної структури покриття під час затверднення відбувається за рахунок полімеризації поліметилфенілсилоксану. Визначено оптимальну товщину захисного шару покриття на поверхні бетону. Підтверджено високу ізолювальну та гідрофобізувальну здатність захисних покриттів, яка залежить від вмісту поліметилфенілсилоксану та гексафлюоросилікату натрію. Проведено оптимізацію складу захисного покриття та досліджено вплив добавок Na_2SiF_6 та каолінового волокна на показники водопоглинання, хімічної та біологічної стійкості обробленого бетону. Експериментально підтверджено підвищення корозійної стійкості обробленого бетону до дії іонів Mg^{2+} та SO_4^{2-} відповідно на 20–35 та 18–21 %. Встановлено вплив складу вихідної композиції на адгезійну міцність, суцільність та довговічність захисного покриття. Методами фізико-хімічного аналізу підтверджено високу біостійкість захищеного бетону до дії мікрофлори лісового ґрунту.

Ключові слова: захисні покриття, компонентні склади, водопоглинання, адгезійна міцність, хімічна, біологічна та корозійна стійкість, довговічність.

The thesis is devoted to the development of theoretical bases of the corrosion resistance of concrete by protective coatings on the base of polymethylphenylsiloxane filled with aluminum and zinc oxides. The technological properties of protective coatings compositions were investigated by methods of physical and chemical analysis, methods of the concrete surface coating and form conditions were shown. Determined that the forming matrix-oxide structure covering in the process of hardening passpasses behind counting polymerization polymethylphenylsiloxane. Fixed optimal thickness protective layer of covering on the concrete`s surface. Optimization of the composition of the protective coating was done and the effect of additives on the performance of water absorption, chemical and biological corrosion resistance of the treated concrete were investigated. The influence of composition on adhesive strength, integrity and durability of the protective coating were established. The technical specifications for obtaining initial compositions of protective coatings and technological regulations of its production were designed. Methods of physical and chemical analysis confirmed high biostation of the protect concrete to action microflora of forest soil.

Key words: protective coatings, composition, water absorption, adhesive strength, chem- and bio- corrosion resistance, durability.

Постановка проблеми

Серед загальних вимог до бетонних та залізобетонних конструкцій важливе значення має довговічність, яка, крім наявності вихідних характеристик якості, повинна задовольняти вимоги

безпеки й експлуатаційної придатності з належним ступенем надійності протягом заданого терміну служби за різних видів впливу, таких як навантаження, кліматичні й технологічні фактори, попереми́нне заморожування і відтанення, агресивний вплив тощо. Підвищення довговічності будівельних конструкцій та термінів експлуатації споруд є одним з основних принципів стратегії сталого розвитку, що полягає в мінімізації витрати енергії та матеріальних ресурсів у процесі спорудження та експлуатації будівельних конструкцій зі зменшенням негативного впливу на довкілля.

Вплив навколишнього середовища спричиняє корозію бетону конструкцій будинків і споруд. Особливо значні втрати від корозії на підприємствах хімічної, коксохімічної, металургійної, вугільної і м'ясо-молочної промисловості, для яких характерним є наявність сильно виражених агресивних середовищ. Тому захист конструкцій на основі бетону від корозії є однією з важливих проблем у вирішенні питань забезпечення довговічності будівель та споруд.

Узагальнення результатів досліджень у напрямку будівельного матеріалознавства свідчать про можливість підвищення корозійної стійкості будівельних конструкцій нанесенням на їхню поверхню захисного покриття, яке забезпечує утворення гідрофобної плівки та попереджує проникнення агресивних чинників у бетон. Тому забезпечення надійності експлуатації та високої довговічності бетонних виробів і конструкцій через розроблення захисних покриттів для підвищення корозійної стійкості бетону є одним з актуальних питань сучасного будівництва.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Сучасний підхід до оцінки корозійної стійкості бетону ґрунтується на забезпеченні високої щільності цементного каменю за рахунок введення модифікаторів структури [1,2]. Разом з тим утворення в результаті гідратації цементу портландиту призводить до прискорення корозійних процесів у бетоні під час його експлуатації в агресивних середовищах. Показано доцільність використання наповнених полімерних композицій для підвищення довговічності бетонних конструкцій. Тому використання наповнених полімерних композицій є перспективним напрямом у створенні захисних протикорозійних покриттів, які забезпечать необхідну довговічність будівель та споруд [3].

Розробленню та оптимізації складів наповнених органосилікатних композицій присвячена значна кількість робіт, але питання створення захисних покриттів на основі вітчизняних вихідних матеріалів є доволі актуальним [4, 5].

Найефективнішим для вирішення проблеми підвищення корозійної стійкості бетону є використання композицій на основі наповненого оксидними та силікатними компонентами поліметилфенілсилоксану, які характеризуються необхідними фізико-механічними властивостями під час експлуатації в агресивному середовищі.

Мета роботи

Підвищення корозійної стійкості бетонної поверхні за дії зовнішніх агресивних чинників її модифікуванням захисними покриттями на основі наповненого поліметилфенілсилоксану.

Результати досліджень

Властивості покриттів значною мірою залежать від технологічного режиму нанесення на поверхню матеріалу за умов затвернення.

У разі нанесення вихідної композиції на поверхню матеріалу відбуваються випаровування органічного розчинника, в якому розчиняється поліметилфенілсилоксанова смола, та повна полімеризація зв'язки з утворенням міцної плівки. Поліметилфенілсилоксан виконує функцію матриці, а дисперсним наповнювачем є алюмінію, цирконію оксиди, шамотний бій, каолін та каолінове волокно. Залежно від виду наповнювача та його вмісту у складі покриття, його мікротвердість, як критерій ступеня затвердіння, може змінюватись у широких межах.

Для отримання захисних покриттів на поверхні бетону вивчено вплив режиму затверднення на його мікротвердість. Для цього вибрано такі режими:

- 1) 24 год за температури 293 К;
- 2) 2 год за температури 353 К;

- 3) 1 год за температури 423 К;
- 4) 0,5 год за температури 473 К.

Проведеними дослідженнями встановлено (рис. 1), що найвищі показники мікротвердості 232–327 МПа досягаються за третього режиму затверднення, тобто витримкою при 423 К протягом 1 год. Збільшення вмісту Na_2SiF_6 у складі покриття призводить до часткового пониження мікротвердості, але його значення компенсується за рахунок введення каолінового волокна, яке має доволі високу мікротвердість. Однак, враховуючи технологічні складності забезпечення такого режиму затверднення покриття при нанесенні на бетонну поверхню та енергетичні витрати, вибрано перший режим затверднення протягом 24 год за температури 293 К, що дає змогу одержувати покриття з мікротвердістю 207–219 МПа.

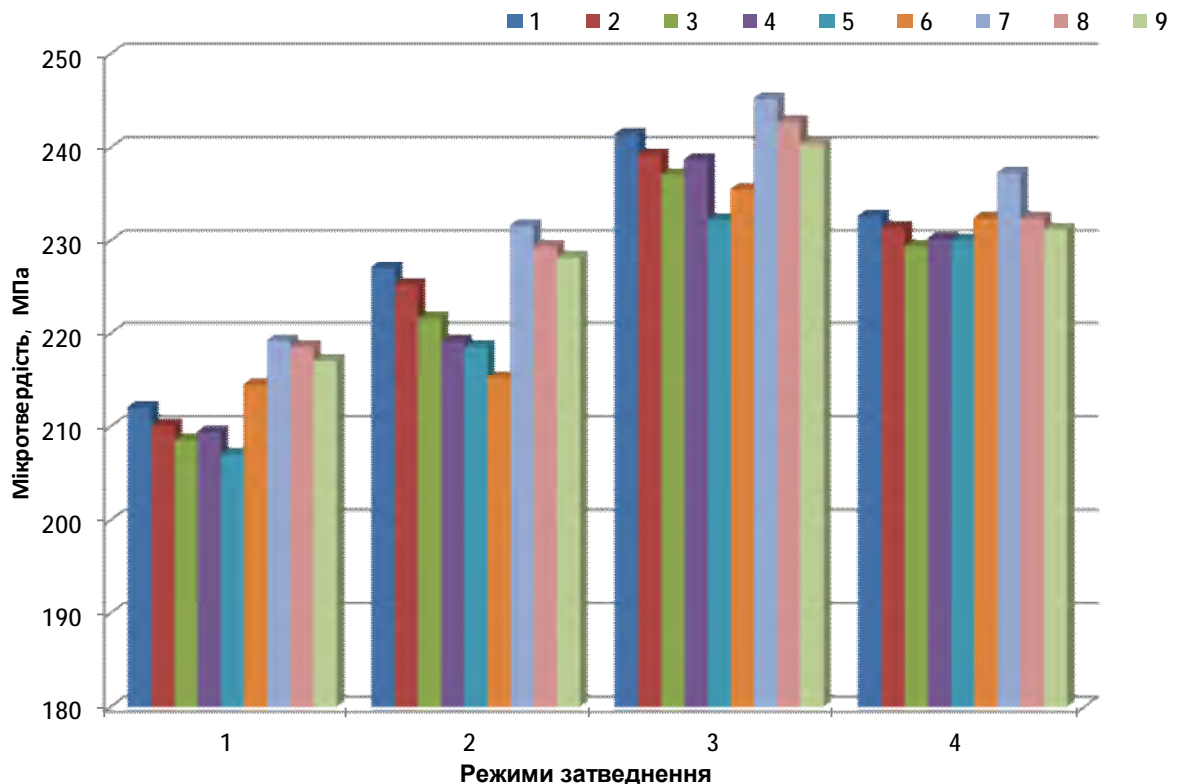


Рис. 1. Залежність мікротвердості захисних покриттів різних складів від режиму затверднення

Суть нанесення вихідних композицій для захисних покриттів така. На попередньо висушену до вологості не вище ніж 3мас. % бетону, очищену від пилу та відколів, за допомогою пульверизатора наносять шар композиції товщиною 0,6–0,8 мм. Кращі результати отримання захисного покриття є у разі пошарового його нанесення у два або три прийоми товщиною шарів відповідно 0,2 та 0,3 мм кожний. Необхідно врахувати, що після кожного нанесення необхідне витримування протягом 4–5 год. Затверднення рекомендується проводити після кінцевого нанесення 24 год за температури 293 ± 5 К.

У реальних умовах експлуатації бетонних матеріалів біологічні шкідники діють сумісно із атмосферними чинниками. Тому при вивченні механізму деструкції наповнених неорганічними компонентами поліметилфенілсилоксанових покриттів необхідно враховувати можливість інтенсифікації корозійних процесів за рахунок їх накладання (підсилення). Однак це ускладнює оцінювання вагомості внеску руйнівних чинників, які визначають найбільший вплив та надійність прогнозування захисного ефекту. Тому дослідження стійкості покриттів до вказаних чинників під час випробувань дає змогу вилучити сторонній вплив і кількісно оцінити внесок компонентів у руйнування матеріалу.

Біологічні випробування захищеного бетону виконано згідно з ГОСТ 30548 методом визначення біологічної стійкості матеріалу до дії мікрофлори лісового ґрунту, ураженого

культурами грибів роду *Ceratocystus*, *Sporodemia* та *Penicillium*. Заданий ступінь захисту становив M_{95} за допомогою порівняльного контролю серії дослідних зразків біо захищеного бетону із зразками необробленого бетону аналогічних розмірів. Тривалість досліджень становила два календарних місяці. Аналіз результатів (рис. 2) показує, що максимальний рівень біоруйнування контрольних зразків без покриття дорівнює близько 14,0 та 13,2 % збільшення маси відповідно для **C15/20** та **C25/30**. Тому, згідно із зазначеною методикою, допустиме збільшення маси зразків, оброблених покриттями, повинно становити для **C15/20** $M_{95}=40 \times 0,05=2,0$ % і для **C25/30** $M_{95} =32 \times 0,05=1,6$ %. Встановлено, що показники збільшення маси зразків обробленого бетону становлять 1,12–1,67 % для **C15/20** та 0,91–1,42 % для **C25/30**, що не перевищує допустимі значення. Це свідчить, що досліджувані бетони з покриттями є біостійкими.

Досліджували корозійну стійкість дрібнозернистого бетону з захисним покриттям за зміною міцності зразків за зберігання їх в агресивному середовищі. Агресивним середовищем використовували розчин Na_2SO_4 з концентрацією SO_4^{2-} 10000 мг/л та розчин MgCl_2 з концентрацією Mg^{2+} 10000 мг/л (згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 клас впливу навколишнього середовища на бетон ХА3).

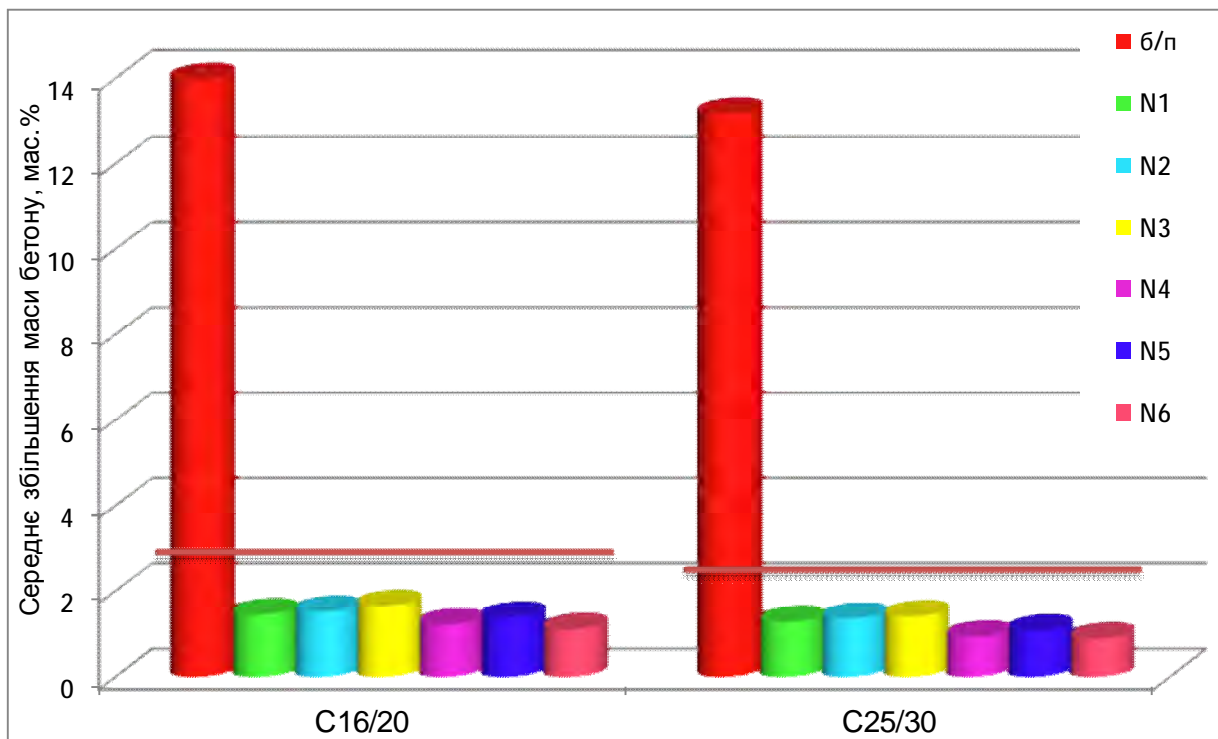


Рис. 2. Експериментальні показники біостійкості бетону із захисними покриттями (експозиція 60 днів, кількість випробовуваних зразків – 15)

Коефіцієнт корозійної стійкості дрібнозернистого бетону без покриття через 360 днів зберігання зразків у розчині MgCl_2 , визначений за результатами випробувань міцності на стиск, становить 0,76, тоді як бетону з покриттям складу 3 – 0,95, з покриттям складу 5 – 0,86. Коефіцієнт корозійної стійкості дрібнозернистого бетону через 360 днів зберігання зразків у розчині Na_2SO_4 без покриття становить 0,92, тоді як бетону з покриттям складу 3 – 0,98, з покриттям складу 5 – 0,94. Отже, захисні покриття підвищують стійкість бетону в агресивному середовищі.

Підтвердженням високої ізоляційної здатності розроблених складів захисних покриттів, які істотно підвищують корозійну стійкість бетону в агресивному середовищі MgCl_2 , є стабільність фазового складу його цементної матриці (рис. 3). Встановлено, що фазовий склад цементуючої фази бетону представлений кальцієм гідроксидом ($d/n=0,493; 0,263; 0,1925$ нм), еtringітом ($d/n=0,960; 0,560$ нм), кальцієм карбонатом ($d/n=0,303; 0,212$ нм), непрореагованими клінкерними мінералами

($d/n=0,277; 0,274$ nm). Слід відзначити, що інтенсивність ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – найвища у цементному камені бетону з захисним покриттям.

Згідно з даними електронної мікроскопії (рис. 4, а), для дрібнозернистого бетону без покриття, витриманого 180 діб в агресивному середовищі MgCl_2 (клас впливу навколишнього середовища на бетон ХА3) характерна структура, яка складається з окремих блоків-агрегатів, кристалоагрегатів-друз, що знаходяться на тих чи інших стадіях геометричного відбору кристалів. Згідно з даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу, на поверхні бетону виявлені пухкі скупчення $\text{Mg}(\text{OH})_2$, що утворилися в результаті взаємодії в цементному камені портландиту з магнію хлоридом агресивного середовища (корозія II виду). Утворення, що накопичуються в порах бетону у вигляді рихлої маси, не заважають дифузії іонів Ca^{2+} з глибинних шарів до поверхні. У зв'язку із зменшенням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ починають руйнуватися високоосновні гідросилікати та гідроалюмінати кальцію, що призводить до втрати експлуатаційних характеристик бетону.

Структура захищеного дрібнозернистого бетону, після витримання 180 діб в агресивному середовищі MgCl_2 , складається з окремих блоків-агрегатів, утворених паралельно орієнтованими шарами лускоподібних метаміктичних полікристалів і пакетами кристалічних гідратних сполук у декілька мікрометрів (рис. 4, б). Блоки з чітко вираженою паралельною шаруватою структурою можуть складатися з призматичних кристалів портландиту та гідросульфоалюмінатів, що підтверджується даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу.

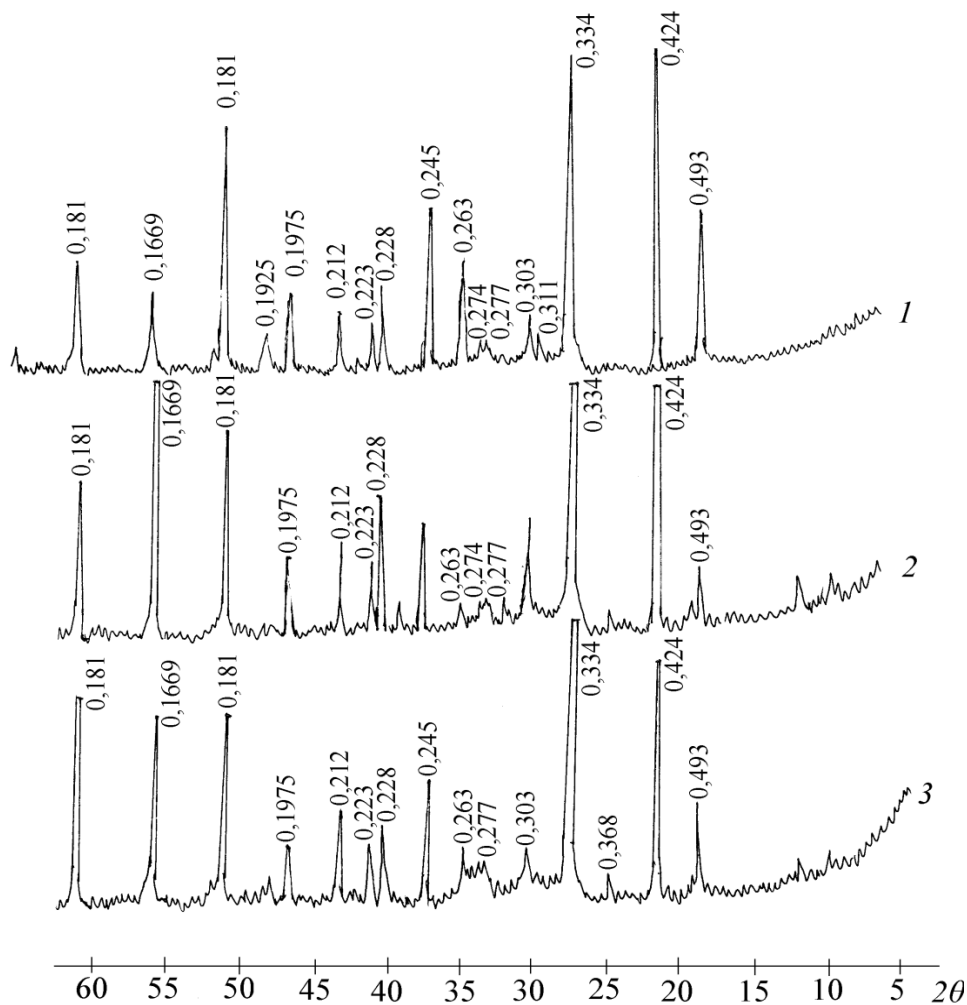


Рис. 3. Дифрактограми цементуючої фази бетону, витриманого 360 діб у розчині MgCl_2 , відібраної з: 1 – зовнішнього шару бетону з покриттям; 2 – зовнішнього шару бетону без покриття; 3 – внутрішнього шару бетону без покриття

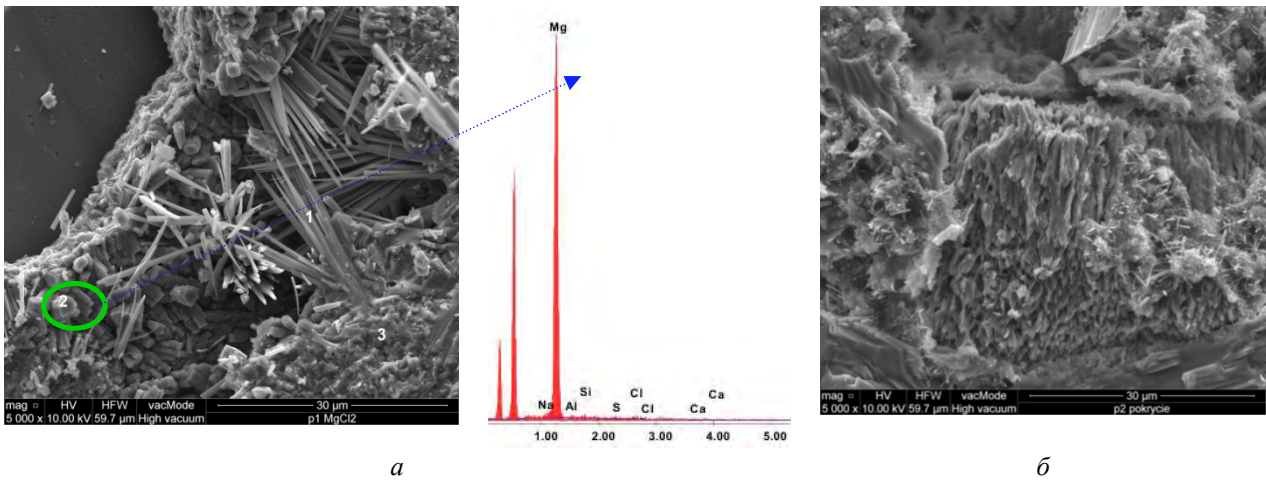


Рис. 4. Мікроструктура та спектр рентгенівського характеристичного випромінювання з поверхні дрібнозернистого бетону, витриманого 180 діб в агресивному середовищі $MgCl_2$:
а – без покриття, б – із захисним покриттям

Для дрібнозернистого бетону без покриття, витриманого 180 діб в агресивному середовищі Na_2SO_4 , характерна дрібнокристалічна структура, спостерігаються довгі призматичні кристали еtringіту, з розмірами перерізу 220–750 нм (рис. 5, а). Кристалізація еtringіту відбувається переважно в мікропорах і на поверхні заповнювача, тобто на границі фаз “цементний камінь – заповнювач”, оскільки цементний камінь має на поверхні границі фаз вищу пористість. Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об’єму в 2,5–2,86 разу, швидкий ріст кристалів еtringіту за тривалої дії сульфатів спричиняє руйнування структури бетону.

Слід відзначити, що структура цементного каменю дрібнозернистого бетону з захисним покриттям представлена блоками кристалів у вигляді гексагональних пластин, які зрослись у двійниковому положенні в результаті геометричного відбору кристалів (рис. 5, б), які можна віднести до $Ca(OH)_2$ та AF_m -фаз. Дані мікрозондового аналізу свідчать, що основні продукти гідратації цементу портландит та гідросилікати не зазнали змін внаслідок впливу агресивного середовища.

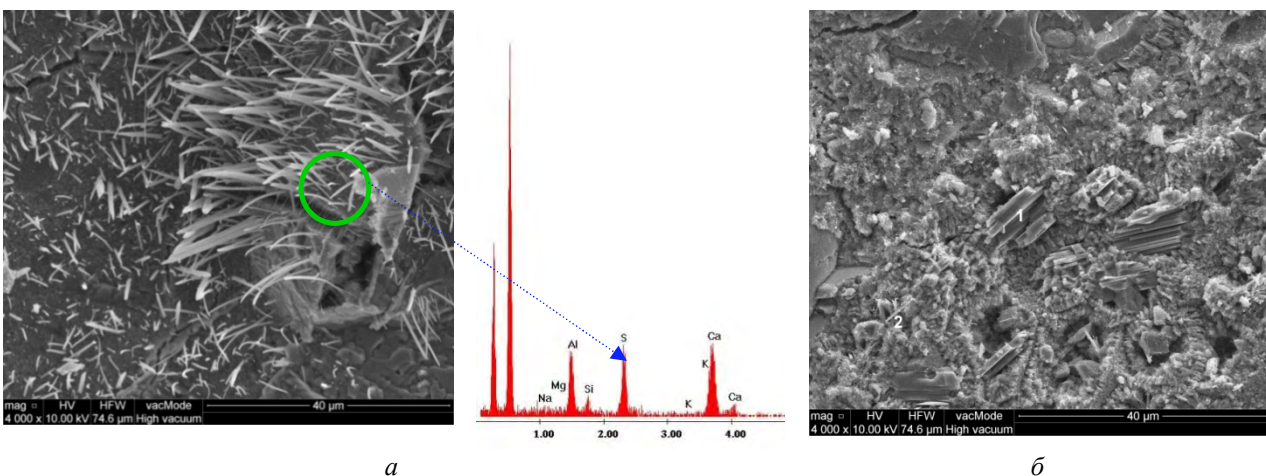


Рис. 5. Мікроструктура та спектр рентгенівського характеристичного випромінювання з поверхні дрібнозернистого бетону, витриманого 180 діб в агресивному середовищі Na_2SO_4 : а – без покриття;
б – із захисним покриттям

На основі проведеної порівняльної характеристики впливу захисних покриттів на комплекс властивостей бетонів (таблиця) встановлено, що бетон, оброблений розробленими складами захисних покриттів, характеризується водопоглинанням 1,8–2,0 %, підвищеними міцністю на стиск 44,7–48,4 МПа та коефіцієнтом корозійної стійкості до дії іонів Mg^{2+} та SO_4^{2-} відповідно на 20–35 та

18–21 % порівняно з бетонами без покриття та з покриттям ГКЖ-11. При цьому довговічність захисного покриття збільшується в чотири рази у зв'язку із значним підвищенням гідрофобності поверхні бетону, що підтверджується збільшенням крайового кута змочування з 63 до 96–98°, порівняно з базовим зразком, обробленим ГКЖ-11.

Порівняльна характеристика бетонів, оброблених захисними покриттями

Показник	Бетон без покриття	Бетон, оброблений		
		ГКЖ-11	покриттям складу	
			3	5
Водопоглинання, мас. %	7,2	5,3	2,0	1,8
Міцність на стиск, МПа	40,1	41,4	44,7	48,4
Міцність при згині, МПа	4,2	4,2	4,3	4,3
Крайовий кут змочування, градуси	52	63	98	96
Довговічність покриття, років	-	≅3	>12	>12
Коефіцієнт корозійної стійкості бетону, $K_{зг}/K_{ст}$	0,76/0,92	0,81/0,93	0,95/0,98	0,86/0,94

Отже, бетони з захисними покриттями на основі наповненого оксидами алюмінію, цинку, Na_2SiF_6 та каоліновим волокном поліметилфенілсилоксану характеризуються значно вищою корозійною стійкістю до дії агресивних середовищ порівняно з необробленим.

Висновки

1. На основі теоретичних та експериментальних досліджень підтверджено можливість підвищення корозійної стійкості бетону обробленням його поверхні ефективними захисними покриттями, які характеризуються підвищеними фізико-механічними властивостями, адгезією до основи, гідрофобністю, що досягається за рахунок модифікування поліметилфенілсилоксану оксидними та силікатними матеріалами.

2. Експериментально підтверджено, що захисні покриття підвищують стійкість бетону до дії іонів Mg^{2+} та SO_4^{2-} , у результаті чого корозійна стійкість зростає відповідно на 20–35 та 18–21 % внаслідок ізоляції його поверхні від дії зовнішніх агресивних чинників. Комплексом методів фізико-хімічного аналізу підтверджено і доведено стабільність фазового складу зовнішніх та внутрішніх шарів захищеного бетону. Встановлено, що мікроструктура захищеного дрібнозернистого бетону після випробувань в агресивних середовищах Na_2SO_4 та $MgCl_2$ представлена портландитом, гідросульфатоалюмінатом, низькоосновними гідросилікатами кальцію, кальцію карбонатом та еtringітом. Наявність у структурі поверхні захищеного цементного каменю портландиту підтверджує високий ступінь корозійного захисту бетону.

1. Вплив агресивного середовища та навантаження на міцність арматурної сталі / 3. Я. Бліхарський, Р. Є. Хміль, Р. В. Вашкевич, Р. Ф. Струк // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". № 627 : Теорія і практика будівництва : Збірник наукових. – Львів : Вид-во Нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2008. – С. 14–17. 2. Коррозія бетону і железобетона, методи захисту / В. М. Москвин, С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, Е. А. Гузеев. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с. 3. Федосов С. В. Сульфатная коррозия бетона / С. В. Федосов, С. М. Базанов. – М.: Изд-во АВС, 2003. – 192 с. 4. Свидерский В. А. Полифункциональные кремнийорганические защитные покрытия на основе оксидов и силикатов / В. А. Свидерский. – К., 1987. – 466 с. 5. Шилова М. В. Кремнийорганические гидрофобизаторы – эффективная защита строительных материалов и конструкций / М. В. Шилова // Строительные материалы. – 2003. – № 12. – С. 40–41.