

УДК 620.193.2:699.822

Захист від корозії сталеві арматури пошкодженого тріщинами залізобетону

¹Похмурський В.І., чл.-кор. НАНУ, ²Маруха В. І., Зінь І. М.

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
²ДП інженерний центр „Техноресурс” НАН України

Анотація. Для корозійно-електрохімічних досліджень розроблені та виготовлені оригінальні модельні бетонні зразки, які забезпечують ідентичність умов випробувань для шістьох зразків арматури. Вивчені поляризаційні характеристики модельних зразків, витриманих у середовищі слабокислого дощу, кінетика та частотні залежності характеристик імпедансу. Встановлено, що найефективнішою для протикорозійного захисту сталеві арматури є суміш інгібіторів, яка в рівному співвідношенні містить натрію молібдат і кальцію нітрат. Її інгібувальна ефективність у 10–12 разів вища, ніж самих компонентів зокрема, що вказує на прояв ефекту синергізму. Механізм синергізму захисної дії інгібіторів полягає в протіканні на поверхні металу двох процесів, які взаємно підсилюють один одного. Додавання інгібітора в поліуретанову ін'єкційну композицію для ремонту залізобетонних конструкцій підвищує міцність зчеплення арматури з бетоном порівняно з неінгібованою за довготривалої дії корозивного середовища. Застосування інгібованих ін'єкційних полімерних композицій є перспективним для збільшення ресурсу залізобетонних конструкцій.

Аннотация. Для коррозионно-электрохимических исследований разработаны и изготовлены оригинальные модельные бетонные образцы, обеспечивающие идентичность условий испытаний для шести образцов арматуры. Изучены поляризационные характеристики модельных образцов, выдержанных в среде слабокислого дождя, кинетика и частотные зависимости характеристик импеданса. Установлено, что наиболее эффективной для антикоррозионной защиты стальной арматуры является смесь ингибиторов, которая в равном соотношении по массе содержит натрия молибдат и кальция нитрат. Ее ингибирующая эффективность в 10–12 раз выше, чем ее компонентов в отдельности, что указывает на проявление эффекта синергизма. Механизм синергизма защитного действия смеси ингибиторов заключается в протекании на поверхности металла двух процессов, которые взаимно усиливают друг друга. Добавление ингибитора в полиуретановую инъекционную композицию для ремонта железобетонных конструкций повышает прочность сцепления арматуры с телом бетона по сравнению с неингибированной композицией при длительном воздействии коррозионной среды. Применение ингибированных инъекционных полимерных композиций является перспективным для увеличения ресурса железобетонных конструкций.

Abstract. Special model concrete cells, providing identity of tests for six armature samples, were prepared. Polarisation characteristics and impedance dependencies of the model cells, exposed to acid rain solution, were studied. It was established, that the inhibitor blend, containing sodium molybdate and calcium nitrate at equal mass ratio, is most effective for corrosion protection of steel armature. Inhibition efficiency of the blend is 10–12 times higher than efficiencies of its single components. This clearly indicates a synergistic effect. The mechanism of synergistic protective effect of the inhibitor mixture consists in passing on metal surface of two processes reinforcing

each other. An addition of the inhibitor to polyurethane injection composition, used for concrete construction repair, increases the adhesion between concrete and reinforcement exposed in corrosion environment. The use of inhibited injection polymer compositions is perspective for increasing service life of reinforced concrete constructions.

Ключові слова: сталева арматура, протикорозійний захист, інгібітор, полімерні композиції.

Вступ. Залізобетонні споруди тривалої експлуатації поступово руйнуються під впливом довкілля внаслідок корозії сталевих арматур та розтріскування бетону [1, 2]. На початку експлуатації водно-сольове середовище в бетоні лужне, що сприяє пасивації поверхні арматури. Після взаємодії бетону з вуглекислим, сірчистим та іншими газами показник рН цього середовища знижується до значень, за яких починається корозія арматури. Крім того, в атмосфері, забрудненій викидами промислових підприємств, зафіксовано слабокислі опади [3], що додатково погіршує умови експлуатації залізобетонних конструкцій. На розтріскування бетонної матриці та її відшаровування від арматури істотно впливає збільшення об'єму продуктів корозії заліза в 2–7 разів щодо початкового об'єму металу. Інгібітори можуть істотно зменшити корозію сталевих елементів і зберегти міцність залізобетонної конструкції [4].

Сучасні методи ремонту охоплюють технологію реновації (відновлення роботоздатності) бетонних і залізобетонних конструкцій та споруд уведенням під тиском у порожнини тріщин чи інших корозійно-механічних пошкоджень в'язкотекучих поліуретанових композицій [5, 6]. Для реалізації цієї операції використовують спеціальні ін'єкційні установки мембранного або плунжерного типів, що подають в отвори в бетонній матриці одно- або двокомпонентні поліуретанові композиції. Така технологія забезпечує гідроізоляцію арматури в залізобетонних конструкціях з тріщинами, однак, не створює умов для пасивування та захисту її поверхні після повторного проникнення до металу середовища крізь масу бетону і дефекти в ін'єктованому полімерному шарі. Арматура в залізобетоні потребує додаткового захисту від корозії. У літературі відомі інгібувальні композиції для просочування залізобетону [7], які, однак, мають недостатні захисні характеристики.

Мета даного дослідження – пошук нової суміші інгібіторів з ефектом синергізму захисної дії і дослідження її властивостей для використання в ін'єкційних композиціях на поліуретановій або поліакриловій основі.

Методи випробувань. Для корозійно-електрохімічних досліджень використовували арматурну сталь А500С (ГОСТ 3760-98) у стані постачання. Корозивним середовищем слугував слабокислий розчин з рН

~4,5 (3,18 мг/л H₂SO₄ + 4,62 мг/л амонію сульфату + 3,20 мг/л натрію сульфату + 1,58 мг/л HNO₃ + 2,13 мг/л натрію нітрату + 8,48 мг/л натрію хлориду), що імітує атмосферні опади в промислових районах України. У цей розчин додавали 1 г/л кальцію нітрату, натрію молібдату та їх сумішей у певних пропорціях. Використовували триелектродну електрохімічну комірку з робочою площею зразка 2 × 2 см², насичений каломельний електрод порівняння і платиновий допоміжний. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали на потенціостаті IPC-ProM, з'єднаному з комп'ютером. Струми корозії сталі в інгібованих розчинах визначали екстраполяцією тафелевих ділянок поляризаційних кривих. Поверхневий аналіз захисних плівок, утворених на арматурній сталі після витримки в досліджуваних розчинах, здійснювали на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Захисні властивості інгібованих ін'єкційних композицій вивчали методом імпедансу [8]. Вимірювали при кімнатній температурі автоматичним мостом змінного струму Р-5083 за частоти струму 0,1 кГц. Для цього розробили оригінальну конструкцію бетонних зразків у вигляді циліндрів заввишки 100 мм і діаметром 100 мм з просвердленими шістьма рівновіддаленими отворами Ø14 мм і завглибшки 80 мм – для прутків сталеві арматури та центральним наскрізним отвором Ø18 мм – для допоміжного графітового протиелектрода (рис. 1). Зразки виготовляли з портландцементу марки 500 і піску з модулем крупності від 1,5 до 2, за водоцементного співвідношення 0,4. Прутки арматури номінального діаметра Ø12 мм із сталі А500С розміщували в отворах бетонних зразків, заздалегідь заповнених ін'єкційною поліуретановою композицією Webac 1403 з додатками неорганічних інгібіторів – кальцію нітрату і натрію молібдату в різних масових співвідношеннях. Композиція структурувалась за кімнатної температури шляхом взаємодії компонентів А і В. Робоча площа поверхні прутка арматури становила 35 см². Імпедансні залежності для кожної інгібованої ін'єкційної композиції будували на основі паралельного дослідження в корозійному середовищі шести ущільнених в бетоні арматурних прутків (рис.1).

Для вивчення адгезії (міцності зчеплення) арматури з бетоном виготовляли бетонні зразки розмірами 100 × 100 × 300 мм (рис. 2) з тих самих матеріалів і за тих самих умов, що й зразки для електрохімічних досліджень. Прутки арматури номінального діаметра Ø12 мм із сталі А500С, виготовлені із прутків тієї ж партії, що і для електрохімічних випробувань, розміщували уперек великої осі зразків у вершині вузького концентратора – імітатора тріщини, тобто в зоні максимальних напружень розтягу (у зоні передруйнування). Завдяки такому розміщенню досягали максимальної чутливості методу.

Рис. 1. Схема вимірювання імпедансу прутків сталеві арматури, ущільнених інгібованою ін'єкційною композицією у бетонному зразку: 1 – вимірювач параметрів імпедансу P-5083; 2 – допоміжний протиелектрод; 3 – арматура; 4 – ін'єкційна композиція; 5 – корозійне середовище; 6 – бетон; 7 – резервуар.

На міцність зразки випробовували на машині EUS-20 зосередженим згином з розташуванням навантажувального індентора в площині тріщини. Швидкість навантаження $5 \cdot 10^{-3}$ МПа/с. Напруження руйнування зразків з урахуванням глибини концентратора розраховували за формулою $\sigma_k = 3PL/2b(h-h_k)^2$, де P – зусилля руйнування; L – відстань між опорами; b – ширина зразків; h – їх висота; h_k – глибина концентратора напружень.

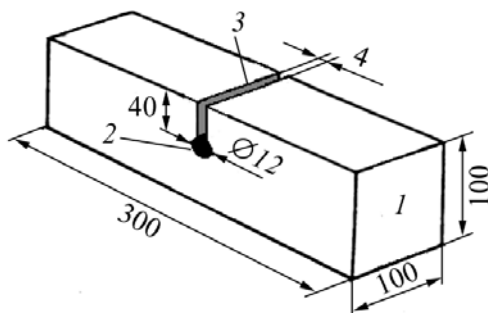


Рис. 2. Схема зразка з бетону для визначення адгезії арматури методом випробування на згин: 1 – бетонна призма; 2 – пруток із арматурної сталі; 3 – концентратор напруження

Дослідження ефективності інгібування корозії арматурної сталі кальцієм нітратом і натрієм молібдатом. Після додавання в слабкокислої корозивний розчин 1 г/л кальцію нітрату значення електродного потенціалу сталі А500С знаходились в межах $-600 \dots -650$ мВ і практично не відрізнялись від таких у неінгібованому робочому середовищі. Це узгоджується з даними праці [4], в якій показано, що ефективність кальцію нітрату при $pH < 6$ суттєво знижується. Після додавання його в корозивний розчин разом з молібдатом натрію потенціал корозії сталі зсувається в бік позитивніших значень. Максимальні значення потенціалу спостерігаються для зразків у розчині, інгібованому композицією моліб-

дат/нітрат за співвідношення 1:1 (рис. 3), коли, ймовірно, слід очікувати істотного уповільнення корозії металу.

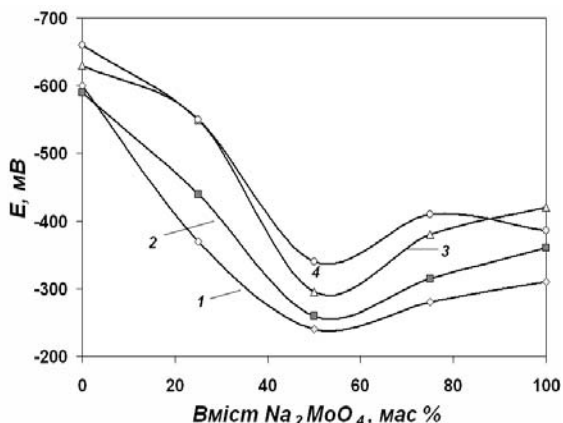


Рис. 3. Залежності потенціалу корозії арматурної сталі А500С від вмісту натрію молібдату в інгібувальній суміші за сумарної концентрації натрію молібдату і кальцію нітрату в корозивному розчині 1 г/л після витримки впродовж: 1 – 24 год.; 2 – 48 год.; 3 – 96 год.; 4 – 170 год.

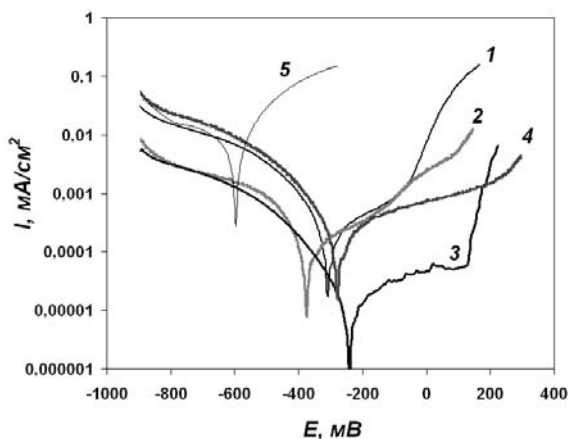


Рис. 4. Потенціодинамічні поляризаційні криві арматурної сталі А500С після 24 год. витримки в корозивних розчинах, що містять: 1 – г/л натрію молібдату; 2 – 0,34 г/л натрію молібдату + 0,66 г/л кальцію нітрату; 3 – 0,5 г/л натрію молібдату + 0,5 г/л кальцію нітрату; 4 – 0,66 г/л натрію молібдату + 0,34 г/л кальцію нітрату і 5 – 1 г/л кальцію нітрату.

Як видно з потенціодинамічних поляризаційних залежностей арматурної сталі в інгібованих натрію молібдатом і кальцію нітратом розчинах, у нітратному розчині переважно катодний контроль корозійних реакцій, а анодна реакція значно полегшена (рис. 4, крива 5). Очевидно, що в слабкокислому корозивному розчині з $\text{pH} < 4,5$ пасивуюча здатність кальцію нітрату проявляється не повністю. Після додавання в середовище натрію молібдату характер поляризаційних залежностей істотно змінюється: на анодних ділянках кривих з'являються плато пасивності (криві 1–4) і

найбільше це плато виражене для середовища, в якому рівні кількості натрію молібдату і кальцію нітрату (крива 3).

Залежності струму корозії сталі, визначені графічною екстраполяцією тафелевих ділянок поляризаційних кривих, від відносного вмісту натрію молібдату в інгібувальній суміші з кальцію нітратом мають екстремальний характер (рис. 5). Мінімум струму корозії сталі для всіх часових витримок у робочому середовищі спостерігається за співвідношення натрію молібдату/кальцію нітрату 50:50 мас. %.

Електронно-мікроскопічним і мікрорентгеноспектральним дослідженнями поверхні арматурної сталі встановлено, що після витримки в корозивному слабокислому розчині, інгібованому сумішшю натрію молібдату і кальцію нітрату у співвідношенні 1:1, на поверхні сталі після 24 год. витримки починає осідати захисна плівка з округлих нерозчинних утворень. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу вони містять атоми молібдену, кальцію, кисню і можна припустити, що плівка формується переважно на основі натрію молібдату, а нітрат-іони гальмують розчинення металу, сприяючи утворенню пасивного шару на основі заліза оксиду за такою схемою [9]:

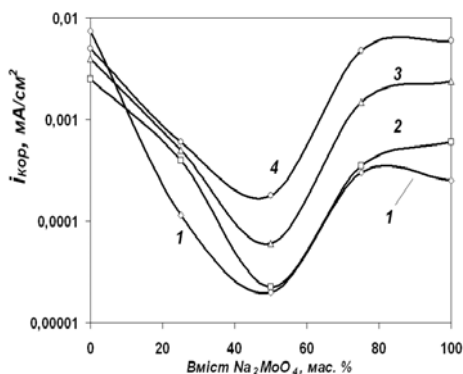
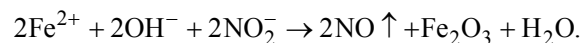
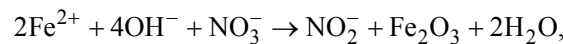


Рис. 5. Залежності густини струму корозії арматурної сталі А500С від процентного вмісту натрію молібдату в інгібувальній суміші (сумарна концентрація натрію молібдату і кальцію нітрату в розчині 1 г/л) після витримки: 1 – 24 год.; 2 – 48 год.; 3 – 96 год.; 4 – 170 год.

Імпедансні дослідження модельних систем «бетонний зразок–ін’єкційна композиція–сталева арматура». У бетонний зразок із шістьма отворами (див. рис. 1) запакували шість стрижнів арматури за допомогою ін’єкційних композицій різного складу. До чистої поліуретанової композиції Webac 1403 із розрахунку на сумарний об’єм поліольного (А) та ізоціанатного (В) складників додавали (мас. %): 1 – 6

натрію молібдату; 2 – 6 кальцію нітрату ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$); 3 – 3 кальцію нітрату + 3 натрію молібдату; 4 – 2 натрію молібдату + 4 кальцію нітрату; 5 – 4 натрію молібдату + 2 кальцію нітрату; 6 – композиція без інгібіторів – контрольний зразок.

Встановлено, що питомий омичний опір модельної системи «бетон–поліуретан–арматурна сталь» у перші дні витримки в слабкокислому дощовому розчині різко знижується для всіх складів інгібувальних композицій, що свідчить про набухання полімерного шару між стінкою бетонного зразка та стрижнем арматури. Така зміна типова для полімерних матеріалів. Далі опір стабілізується і впродовж 125 діб витримки в середовищі дещо зростає. Однак для системи з поліуретановою композицією, яка містить суміш нітратного і молібдатного інгібіторів у рівних кількостях, він приблизно в 2,2–2,7 рази вищий, ніж для інших, коли в полімерному шарі тільки один з указаних інгібіторів (рис. 6а).

Залежності ємності від часу витримки модельних систем у розчинах наближено корелюють із відповідними залежностями опору (рис. 6б). Впродовж 40...50 діб витримки в слабкокислому середовищі ємність систем зростає, що, очевидно, спричинено проникненням молекул води і іонів розчину в ін'єкційний шар. Тут також можливе повільне розчинення неорганічних інгібіторів і попадання їх у корозивне середовище в околі арматурних стрижнів. Після 50 діб експозиції ємність починає знижуватися, що, найімовірніше, викликане пасивацією поверхні арматурних стержнів під впливом інгібіторів. Для поліуретанової композиції з сумішшю нітратного і молібдатного інгібіторів ємність модельної системи найнижча, що свідчить про утворення на поверхні стержнів арматури суцільної пасивувальної плівки. На основі аналізу залежності електродного потенціалу, вольтамперних характеристик, густини струму корозії та імпедансних характеристик від співвідношення вмісту натрію молібдату та кальцію нітрату в інгібувальній суміші встановлено, що максимальна ефективність інгібіторного захисту сталі від корозії в середовищі штучного слабкокислого дощу досягається за приблизно рівної (50:50) масової концентрації цих хімічних сполук [10]. На основі цього запропоновано нову ін'єкційну композицію для захисту арматури в залізобетоні [11].

Дослідження впливу розробленого інгібітора на механічні властивості бетонних зразків з арматурними прутками (див. рис. 2). Одну серію призматичних бетонних зразків витримували протягом 60 діб в синтетичного кислого дощу, другу – в тому ж середовищі, інгібованому сумішшю натрію молібдату і кальцію нітрату за співвідношення 1:1, третю контрольну – на повітрі. Бетонні зразки випробовували після висихання поверхні, тобто не скоріше ніж за 12 год. після виймання з ванни.

Середовище слабокислого дощу суттєвіше знижує міцність зразків (серія II), ніж таке саме з інгібітором (серія III), що складається з рівних частин кальцію нітрату та натрію молібдату, проти міцності контрольних зразків (серія I), які не знаходилися під впливом середовища (див. таблицю, перша колонка).

Менші значення міцності зразків, витриманих у середовищі слабокислого дощу без інгібітора є, мабуть, наслідком більшого об'єму продуктів корозії, утворених на поверхні арматурних стержнів. Тріщини поширилися на межі поділу округлої арматури і бетону, де реалізується складнонапружений стан – розтяг зі зсувом під час згину зразка, розповсюджувались по контуру арматури і далі в бетоні до розламу зразка (рис. 7а).

Злами зразків висушували в лабораторному повітрі та склеювали парні половинки ін'єкційною композицією, імітуючи заповнену щілину тріщин під час ремонту бетонних конструкцій. Парні половинки розламаних зразків, витриманих на повітрі і в середовищі без інгібітора, склеювали ін'єкційною композицією без вмісту інгібітора, а половинки зразків, витриманих у середовищі з інгібітором – ін'єкційною композицією з додаванням інгібітора. Інгібітор висушували впродовж 1 год. при 125 °С і після охолодження – до кімнатної температури, відразу додавали в поліолійний складник поліуретанової композиції.

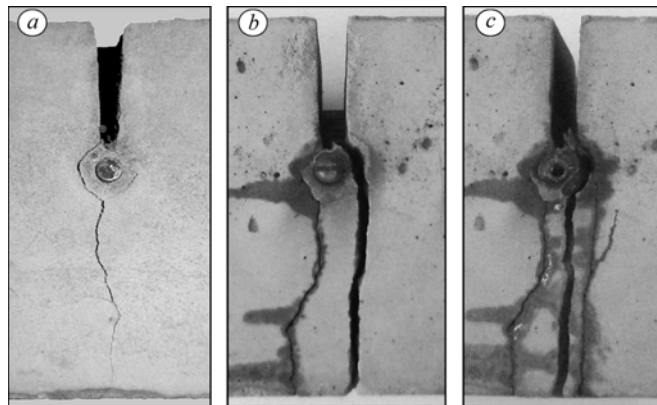


Рис. 7. Вигляд розламів вихідного (а), один раз (b) і двічі (c) склеєних бетонних призматичних зразків

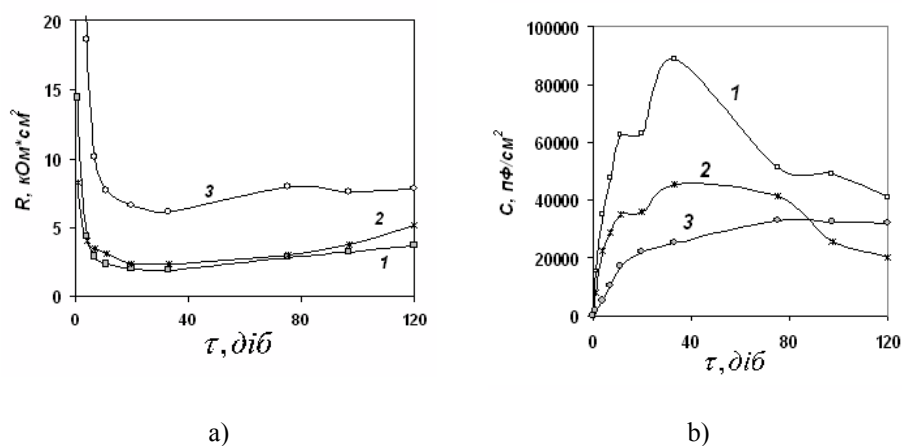


Рис. 6. Часові залежності опору (а) та ємності (б) залізобетонного зразка, ін'єктованого поліуретановими композиціями: 1 – 6 мас.% натрію молібдату; 2 – 6 мас.% кальцію нітрату і 3 – 3 мас.% натрію молібдату і 3 мас.% кальцію нітрату (частота струму 0,1 кГц)

Дані випробувань бетонних зразків з арматурними прутками $\varnothing 12$ мм
у вершинах концентраторів напруження

Серія	Міцність зразків σ_k , МПа			σ_{k2}/σ_{k1}	Примітка
	вихідний стан, σ_{k0}	перше склеювання, σ_{k1}	друге склеювання, σ_{k2}		
I	3,7	3,9	4,8	1,3	Витримка на повітрі, склеювання без інгібіторів
II	3,2	3,4	3,8	1,2	Витримка 60 діб у середовищі, склеювання без інгібітора
III	3,6	3,9	4,2	1,2	Те саме, склеювання з інгібітором

Висновки. Розроблені та виготовлені модельні бетонні зразки-комірки для корозійно-електрохімічних досліджень, які забезпечують ідентичність умов випробувань для шести зразків арматури. Вивчено поляризаційні залежності струму від напруги, потенціали корозії та характеристики імпедансу модельних зразків, витриманих у середовищі слабокислого дощу з додаванням суміші інгібіторів.

Встановлено, що найефективніша для протикорозійного захисту сталеві арматури суміш інгібіторів, яка містить натрію молібдат і кальцію нітрат у рівному співвідношенні за масою. Причому ефективність її в 10–12 разів вища, ніж кожного з її компонентів, що вказує на прояв ефекту синергізму. Механізм синергізму захисної дії суміші інгібіторів полягає в протіканні на поверхні металу двох процесів, які взаємно підсилюють один одного.

Після додавання суміші інгібіторів в поліуретанову ін'єкційну композицію для ремонту залізобетонних конструкцій міцність зчеплення арматури з тілом бетону підвищується в 1,2–1,3 рази порівняно з неінгібованою за тривалої дії корозивного середовища.

Застосування інгібованих ін'єкційних полімерних композицій є перспективним для збільшення ресурсу залізобетонних конструкцій.

Література

- [1] Алексеев С. Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 132 с.
- [2] Трещины в железобетоне и коррозия арматуры / В. М. Москвин, С. Н. Алексеев, Г. П. Вербецкий, В. И. Новгородский. – М. : Стройиздат, 1971. – 144 с.
- [3] Acid Rain. A review of the phenomenon in EEC and Europe // A report prepared for the Commission of the European Communities. – 1983. – Brussels and Luxemburg.
- [4] Алексеев С. Н. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях / С. Н. Алексеев, В. Б. Ратинов, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1985. – 272 с.
- [5] Лучко Й. Й. Методи підвищення корозійної стійкості та довговічності бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд / Й. Й. Лучко, І. І. Глагола, Б. Л. Назаркевич. – Львів : Каменяр, 1999. – 229 с.
- [6] Розробка ін'єкційних технологій та створення комплексу пересувного устаткування для діагностики та відновлення працездатності бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд, що експлуатуються в умовах корозійно-механічного руйнування / В. І. Маруха, Я. А. Середницький, І. П. Гнип, В. П. Силованюк // Наука та інновації. – 2007. – № 5. – С. 26–33.

- [7] United States Patent № 6174461. C04B41/45. Concrete sealers with migrating corrosion inhibitors / В. А. Miksic, С. М. Suchy, М. Kharshan. – Publ. 01.16.2001.
- [8] Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
- [9] Saraswathy V. and Song H.-W. Improving the durability of concrete by using inhibitors // Building and Environment. – 2007. – № 42. – Р. 464–472.
- [10] Синергічний вплив нітратного та молібдатного інгібіторів на корозію арматурної сталі / [В. І. Похмурський, І. М. Зінь, В. І. Маруха та ін.] // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала. – ПГТ Славское Львовской обл., февраль, 2009. – С. 110–112.
- [11] Патент на корисну модель № 40707. Ін'єкційна композиція / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, В. І. Маруха, І. П. Гнип, Л. М. Білий. – Опубл. 27.04.2009; Бюл. № 8.
- [12] Лебедев С. В. Просочувально-штукатурно-ін'єкційно-фарбувальна технологія санації залізобетонних конструкцій, що мають пошкодження та дефектні зони / С. В. Лебедев, В. М. Коляда, С. В. Коляда // Проблемы ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин. – К.: ІЕЗ ім. Е. О. Патона, 2006. – С. 470–473.
- [13] Панасюк В. В. Міцність пошкоджень тріщинами елементів конструкцій, залікованих за ін'єкційними технологіями / В. В. Панасюк, В. І. Силованюк, В. І. Маруха // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – № 6. – С. 60–64.