



УДК 691:620.197

- © Д.Ю. Колесник, канд. техн. наук (НВП “Крок”)
- © К.К. Пушкарьова, докт. техн. наук (КНУБА)
- © Л.О. Шейнич, докт. техн. наук (ДП НДІБК Мінрегіонбуд України)

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КОРОЗИЮ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ В БЕТОНІ ПІД ДІЄЮ ВОДИ

Анотація. Наведено результати праць різних авторів з приводу корозії цементного каменю.

Ключові слова: цементобетон, бетон, цементний камінь, корозія, вода.

Аннотация. Приведены результаты работ разных авторов по поводу коррозии цементного камня.

Ключевые слова: цементобетон, бетон, цементный камень, коррозия, вода.

Annotation. The results of the works of various authors on the corrosion of cement stone.

Keywords: cement-concrete, concrete, cement stone, corrosion, water.

За визначенням проф. О.М. Підвального [1] бетон, з позицій фізико-хімічної механіки дисперсних структур, можна охарактеризувати, як коагуляційно-кристалізаційну капілярно-пористу ієрархічну конгломераційну (композитну) структуру твердіння. Процеси гідратації цементу, які протікають в бетоні протягом десятиліть його реакції на сезонні коливання температури, вологості та складу навколишнього середовища, одночасні конструктивні й деструктивні зміни, що супроводжуються зміною його пористості і водопоглинання розглядаються рядом дослідників, як процеси самоорганізації структури будівельних матеріалів. Цьому напрямку присвячений цикл робіт авторського колективу під керівництвом проф. Л.О. Шейнича [2, 3].

Як правило, з компонентів бетону найбільш схильний до хімічної корозії є цементний камінь і, у першу чергу, його контактна зона через наявність пор і дефектів.

Загальна пористість бетону залежить від його щільності, призначення, технології виготовлення і складає від 5 % до 18 %. За рахунок сорбції води поверхнею мінерального заповнювача при затворенні бетонної суміші пористість цементного каменю в контактній зоні декілька вище, ніж в його об'ємі. Структура цементного каменю

утворюється сукупністю зерен не прореагованого цементу близького за будовою з вихідним клінкером і верхнім шаром продуктів гідратації [4]. Ступінь гідратації зерен цементу залежить від умов твердіння. Встановлено, що субмікросталічний шар у поверхні зерен ущільнений, а його зовнішня гідратована поверхня має мікродефекти у вигляді пор [5].

Згідно з положеннями, що викладені у [4] пори у цементному камені розрізняють в залежності від їх діаметра, мкм:

- 0,0015...0,004 – гелеві;
- 0,05...0,20 – контракційні;
- 1,0...50 – капілярні;
- $d > 50$ – повітровтягуючі.

Слід відмітити, що відповідно із сучасною класифікацією Міжнародного союзу з теоретичної і прикладної хімії (IUPAC) [6], пори за величиною діаметра (d_n) поділяють на: макропори ($d_n > 0,05$ мкм) і нанопори ($d_n < 0,05$ мкм). Нанопори, у свою чергу, поділяють на мікропори ($d_n < 0,001...0,002$ мкм) і мезопори ($d_n = 0,002...0,050$ мкм).

Цементний камінь характеризується незначною анізотропією властивостей у результаті дії тяжіння з розвиненою питомою поверхнею, яку формують гелеві (80 % загальної кількості пор)



і контракційні (28 %) нанопори, доля макропор – невелика [4, 7]. Однак, у процесі експлуатації бетону, розподілення пор за розмірами змінюється. Так, у роботі [8] показано, що після експлуатації бетону в нормальних умовах основну кількість вільного об'єму в матеріалі займають макропори.

Цементний камінь характеризується гідрофільними властивостями і адсорбує воду із повітря, яку утримує у вигляді порової рідини. Високе значення водневого показника (рН 12...13) свідчить, що порова рідина представляє собою насичений водний розчин гідроксиду кальцію.

Проф. А.Н. Плуґіним показано [9], що цементний камінь у бетоні, будучи системою з високорозвиненою питомою поверхнею дисперсної фази має на частинках подвійний електричний шар, що поляризується при накладанні зовнішнього електричного поля. Це явище істотно пришвидшує масопереніс в залізобетоні та сприяє його електрохімічній корозії.

Значною складністю і багатоступінчатістю характеризується загальна картина корозійного руйнування бетону та залізобетону.

Залежно від хімічної природи в'язучих речовин і структури бетону, виду агресивного середовища та механізму його переносу в бетоні процеси корозії, що розвиваються в ньому, звичайно розділяють на три види згідно з класифікацією проф. В.М. Москвіна [10]. У теперішній час достатньо вивчені процеси корозії традиційних бетонів марок за водонепроникністю W4 – W8. Зроблені перші кроки у вивченні корозійної стійкості бетонів особливо низької проникності – до W20 [11].

Поряд з вилуговуванням [12] і карбонізацією [13] найбільш частішою причиною корозії бетону є виникнення в його поровій структурі твердих або водовміщуючих комплексів, що розширюються, які утворюються в результаті фазових переходів внутрішньої порової субстанції. Вони ініціюють внутрішньопоровий тиск, що передається на стінки пор і капілярів, на кристалічні зростки. До цього загального випадку відносяться руйнування при замороженні бетону, насиченого водою чи солевими розчинами, сульфатна, сульфоалюмінатна, гіпсова та магнезіальна корозія [14, 15]. Крім того слід відмітити корозію бетону в умовах капілярного підсосу та контакту із засоленими ґрунтами, корозію при дії багатьох органічних середовищ [16], руйнування в умовах сухого і жаркого клімату, коли в структурі виникає від'ємний тиск [17] та ін.

Особливо слід відмітити корозію бетону і залізобетону під дією водних розчинів, що вміщують хлориди (корозія II виду) [18]. Хлориди зменшують міцність зчеплення мінерального наповнювача з цементним каменем за рахунок сорбції

з водного розчину іонів Na^+ поверхнею гідросилікату кальцію. Хлориди, проникаючи до об'єму бетону у водному розчині викликають його деструкцію, а при досягненні критичної концентрації в зоні розміщення арматурних стрижнів ініціюють корозію металу [19].

Сфера цих знань істотно розвинена дослідженнями науковцями під керівництвом Й.Й. Лучко [20]. Всі ці численні і різноманітні види корозійного руйнування бетону традиційно розглядаються й описуються з позиції фізичної хімії та, останнім часом, із залученням фізико-хімічної механіки.

З.Я. Бліхарський [21] вивчаючи закономірності зміни характеристик міцності та деформативності бетону в залежності від рівня навантаження і агресивного середовища впевнено показав, що із збільшенням напружень у бетоні корозійні процеси пришвидшуються. В.М. Мігунів [22] вивчив вплив змінного східчато-повторного навантаження й агресивного середовища на залізобетонні конструкції. Ним були визначені величини допустимої ширини розкриття тріщин у захисному шарі бетону в агресивному середовищі.

Аналізуючи опубліковані дані [21, 22] можна припустити, що при прикладанні навантаження на бетон інтенсифікується масопереніс реагуючих речовин в результаті “розхитування” структури бетону під дією напружень і збільшення гідростатичного тиску в поровому просторі. Крім того, слід очікувати прискорення швидкості хімічних реакцій, як за рахунок прикладання тиску, так і за рахунок збільшення розчинення речовин, причому не тільки газоподібних (наприклад, CO_2), але в першу чергу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [23].

Описання дії корозійноактивного середовища на бетоні конструкції зводиться: до розроблення фізичних і математичних моделей процесу масопереносу з врахуванням хімічних реакцій, процесів накопичення пошкоджень у структурі бетону; до розроблення аналітичних, числових та інженерних методів розв'язання математичних моделей; до експериментальної ідентифікації характеристик бетону в моделях масопереносу, фізико-механічних і реологічних характеристик бетону як функцій кількісної характеристики корозійного процесу [24].

Вказані дані свідчать, що пори і капіляри в бетоні приймають участь у процесах масопереносу хімічно активних речовин із зовнішнього середовища, які викликають його корозію. Крім того стінки пор і капілярів цементного каменю здатні розчинятися і насичувати порову рідину гідроксидом кальцію, який легко вступає в хімічні реакції, у першу чергу з кислотними речовинами (CO_2 , HCl , продуктами згорання палива тощо).

Варто визнати, що фізико-хімічні властивості цементного каменю багато в чому визначають



корозійну стійкість бетону і залізобетону. Зниженням його хімічної активності і водонепроникнення можуть бути створені передумови для підвищення атмосферостійкості та довговічності виробів і конструкцій із цементобетонів.

Виходячи з наведених вище властивостей цементного каменю слідує, що захистити його від різних видів корозії можна шляхом зменшення його пористості і попередженням проникнення в нього води і водних розчинів агресивних сполук.

Зниження пористості цементного каменю може бути досягнуто методом первинного і вторинного захисту бетону за ДСТУ Б В.2.6–145:2008, NEQ [25]. У тому випадку, коли мова йде про об'єкти, що знаходяться в експлуатації знизити пористість бетону можна за рахунок створення кристалізаційного бар'єра шляхом флюатування поверхні чи кольматування пор різними матеріалами на неорганічній та органічній основі.

Вода, проникаючи в поровий простір бетону послідовно заповнює капіляри від найбільших до найменших діаметрів. При цьому відбувається збільшення об'єму твердої фази цементного каменю за рахунок набухання гідросилікатів у результаті сорбції води в міжплощинному просторі тоберморитового гелю [4, 10]. Вода, що адсорбується на внутрішній поверхні гідратованих мінералів, зменшує об'єм пор, що заповнені вільною водою, оскільки границя розділу фаз у цементному камені фактично проходить по поверхні мономолекулярного шару води [20].

Умовно воду, що поглинена бетоном, відносять до трьох основних видів залежно від сил зв'язку її з твердою поверхнею. Фізично зв'язана вода заповнює найкрупніші капіляри і легко видаляється при нагріванні вище температури її кипіння. Фізико-хімічно зв'язана вода знаходиться в адсорбційних шарах і повністю заповнює капіляри малого діаметра внаслідок капілярної конденсації. Хімічно зв'язана вода міститься в кристалогідратах мінералів в'язучого [3, 4, 10].

Причиною зниження міцності і більшої деформації бетонів при зволоженні є оборотна адсорбція води і розчинення у ній речовин в поровому просторі. Крім того адсорбційний шар води знижує поверхневу енергію твердого тіла і полегшує роботу утворення нових поверхонь при деформації. До зниження міцності цементних матеріалів призводить також розклинююча дія водяних плівок, що роз'єднують елементи кристалічної структури. Значно руйнує структуру бетону його циклічне зволоження і висихання [20].

У склад портландцементного каменю входить гідрооксид кальцію, розчинність у воді якого залежить від температури, тиску, присутності неорганічних солей. Процес вилугування (розчинення

у воді) вапна відносять [3] до корозії бетону I виду. Встановлено [26], що опір бетону корозії цього виду визначається гідролітичною стійкістю мінералів цементного каменю і залежить від проникності бетону та його мінерального складу, зокрема від кількості вільного гідрооксиду кальцію і мінералів здатних виділяти його при гідролізі. Найменш стійкими до гідролізу під дією води є двокальцевий і однокальцевий гідросилікати, що входять в склад цементного каменю. Після їх вилугування під дією води руйнуються гідроалюмінати і гідроферрити кальцію.

Втрата маси бетону при дії води складає доли відсотка [27], однак розчиняються і вимиваються молекули сполук, які визначають міцність кристалізаційних контактів у цементному камені.

Кількісною характеристикою процесу вилугування, з якою пов'язані зміни фізико-механічних і реологічних властивостей бетону, як правило, є маса вапна, що винесена водним розчином із цементного каменю. На основі теоретичних уявлень та експериментальних даних розроблені математичні методи розрахунку кінетики процесу корозії бетону I виду [27]. При всебічному омиванні бетону водою відбувається, як правило, його поверхневе руйнування. При фільтрації води, властивості змінюються в усьому об'ємі бетону.

При удаваній простоті міркувань про процес корозії бетону під дією води механізм її складний і в деталях до теперішнього часу до кінця не ясний.

Так, проф. Г.І. Овчаренко із співробітниками [26] вивчаючи механічні властивості бетонів, що були піддані вилугуванню з одночасним проведнням їх хімічного аналізу встановили, що бетон, який одержували на бездобавочному ПЦ 500 Д0 був більш стійкий до вилугування порівняно з ПЦ 400 Д20, що містить доменний граншлак. Це суперечить основному постулату про вплив кількості вапна на стійкість цементного каменю до корозії I виду. Оскільки в портландцементі з граншлаком вміст окису кальцію значно менше, ніж в бездобавочному в'язучому.

Застосування суперпластифікатора С-3 катастрофічно знижувало стійкість цементного каменю проти вилугування [26]. Це суперечить постулату про позитивний вплив суперпластифікаторів на щільність цементного каменю. Ні пропарювання, ні тривале тверднення вказаних зразків стійкості до вилугування не змінюють результатів. Разом з тим, автори [26] відмічають, що вторинний захист бетонів із застосуванням гідрофобізуючих розчинів помітно підвищує корозійну стійкість всіх досліджених зразків.

Вода приймає активну участь при морозній і морозосолевої деструкції бетону (рис. 1). Основними деструктивними факторами, що визначають пошкодження насиченого водою бетону при



а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Руйнування бетону: а, б – морозосолева корозія сходинок та перильного огородження; в – електрохімічна корозія стояка; г – корозія залізобетону автотранспортної споруди

від'ємних температурах, е: кристалічний тиск льоду при його агрегації, гідростатичний тиск води в замкнених порах, гідралічний тиск води при її віджимі від фронту промерзання. Прояв кожного з перерахованих факторів залежить від умов замороження бетону, його структури, стану поверхні та інших параметрів [28].

Процес фазового переходу води в лід супроводжується виникненням об'ємного поля розтягуючих напружень у структурі бетону. У місцях найбільшої концентрації цих напружень (гірла тріщин, еліпсоподібні пори) їх величина перевищує локальну міцність матеріалу, що і є причиною розвитку існуючих або утворення нових мікротріщин. Виникнення поля розтягуючих напружень при циклічному замороженні-відтаванні призводить до поступового накопичення мікротріщин з наступним їх злиттям і зниженням міцності бетону, аж до його руйнування.

Процес ускладнюється при наявності у воді електролітів (корозія II виду) [29]. Замороження й відтавання бетону при контакті з розчинами солей діє на звичайні бетони більш руйнуюче. Морозосолеву корозію відрізняє її чітко виражена шаруватість.

З аналізу науково-технічної літератури виходить, що вода є обов'язковим учасником практично усіх видів корозії бетону. При корозії I виду вона вимиває луги із цементного каменю.

При корозії бетону II – III виду, у т.ч. при внутрішній корозії, вода є середовищем проходження хімічних реакцій, вона транспортує в бетон до зони взаємодії агресивні речовини із зовнішнього середовища та відводить продукти реакції. У випадку біокорозії бетону вода є необхідною умовою існування біоорганізмів.

Таким чином, знижуючи вологість бетону та захищаючи його від поглинання води та водних розчинів можна створити умови, що будуть протидіяти розвитку корозійних процесів усіх видів.

Досвід показує, що для цих цілей найбільш перспективними є силіконові похідні, які володіють унікальними властивостями: паропроникністю, гідрофобністю, атмосферостійкістю і довговічністю. У будівельній галузі накопичений значний досвід застосування різних типів силіконів в якості вторинних засобів захисту бетону і залізобетону від корозії.

Разом з тим, на наш погляд, можливості застосування силіконів для цих цілей розкриті не повністю. Синтез нових видів крупнотонажних кремнійорганічних мономерів і олігомерів, з різною функціональністю (радикалами, групами, реакційними центрами), а також поява принципово нових промислових технологій їх твердіння, наприклад – радіаційних, відкриває нові можливості в області захисту будівельних матеріалів та виробів від корозії.



ЛІТЕРАТУРА

1. **Подвальный А.М.** Физико-химическая механика — основа научных представлений о коррозии бетона и железобетона // Бетон и железобетон. — 2000. — № 5. — С. 23 — 27.
2. **Шейнич Л.А.** Структура и технология строительных композитов с пониженной анизотропией свойств: дис.... д-ра техн. наук. — Одесса: ОДАБ, 1994. — 300 с.
3. **Шейнич Л.А., Пушкарёва Е.К.** Процессы самоорганизации структуры строительных композитов. — К.: Гамма — принт, 2009. — 153 с.
4. **Баженов Ю.М.** Бетонополимеры. — М.: Стройиздат, 1983. — 472 с.
5. **Степанова В.Ф.** Обеспечение долговечности зданий и сооружений // Технологии бетонов. — 2007. — № 6. — С. 64 — 67.
6. **О современных** классификациях и методах исследования пористой структуры полимерных материалов / О.П. Григорьева, К.Г. Гусакова, О.Н. Старостенко, А.М. Файнлейб // Полимерный журнал. — 2011. — Т. 33, № 1. — С. 6 — 23.
7. **Баженов Ю.М.** Технология бетонных и железобетонных изделий. — М.: Стройиздат, 1984. — 672 с.
8. **Методика** оценки качества бетонных изделий по параметрам пористости при неразрушающем контроле / Н.А. Можелов, Ю.З. Житников, А.Н. Иванов, Ю.Н. Матросова // Изв. вузов. Строительство. — 2002. — № 6. — С. 118 — 128.
9. **Плугин А.Н.** Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дис.... д-ра хим. наук. — Харьков: ИКХХВ, 1989. — 282 с.
10. **Коррозия** бетона и железобетона, методы их защиты/ В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гусев. — М.: Стройиздат, 1990. — 536 с.
11. **Розенталь Н.К.** Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. — М.: ФГУП ЦПП, 2006. — 520 с.
12. **Некоторые** особенности повышения коррозионной стойкости бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, С.М. Базанов и др. // Изв. вузов. Строительство. — 2002. — № 5. — С. 27 — 30.
13. **Карбонизация** защитного шару бетону несущих конструкций мостов / Д.Ю. Колесник, М.Г. Парубец, П.М. Коваль та ін. // Автошляховик України. — 2005. — № 2. — С. 34 — 36.
14. **The crystals system ettringite — thaumasite formation and the growth estimation of the concrete corrosion processes / S.V. Fedosov, S.M. Bazanov, M.V. Toropova, N.L. Fedosova// IBAUSIL. — 2003. — Pat 2. — P. 1223 — 1229.**
15. **Min D., Minshu T.** Formation and expansion of ettringite crystals // Cement and concrete research. — 1994. — Vol. 24, № 1. — P. 119 — 126.
16. **Парнета Б.З.** Корозійна стійкість залізобетонних конструкцій у зволжених та засолених середовищах: автореф. дис.... канд. техн. наук. — К.: ДНДІБК, 2009. — 22 с.
17. **Повышение** долговечности бетона при воздействии органических кислотных сред / Л.Я. Лаврега, И.В. Бориславская, А.И. Байза и др. // Бетон и железобетон. — 1989. — № 3. — С. 20 — 22.
18. **Vaysburd A.M., Emmons P.H.** How to make today's repairs durable for tomorrow — corrosion protection in concrete repair // Construction and Building Materials. — 2000. — Vol. 14, № 4. — P. 189 — 197.
19. **Шлаен А.Г.** Критическая концентрация хлориона в бетоне, активизирующая стальную арматуру // Изв.вузов. Строительство. — 1993. — № 4. — С. 34 — 37.
20. **Лучко Й. Й., Глагола І.І., Назаревич Б.Л.** Методи підвищення корозійної стійкості та довговічності бетонних та залізобетонних конструкцій і споруд. — Л.: Каменярь, 1999. — 229 с.
21. **Бліхарський З.Я.** Напружено-деформований стан залізобетонних конструкцій в агресивному середовищі при дії навантаження: автореф. дис.... д-ра техн. наук. — К.: КНУБА, 2005. — 37 с.
22. **Мигунов В.Н.** Влияние переменной ступенчато — повторной нагрузки и агрессивной среды на несущую способность изгибаемых железобетонных конструкций и рабочей арматуры // Изв. вузов. Строительство. — 2000. — № 4. — С. 129 — 132.
23. **Справочник** химика / Под ред. Б.П. Никольского. — М.: Химия, 1964. — Т.2. — 1168 с.
24. **Математические** модели процессов коррозии бетона // Гусев Б.В., Файвусович А.С., Степанова В.Ф., Розенталь Н.К. — М.: Информ. — изд. ТИМР, 1996. — 104 с.
25. **ДСТУ Б В.2.6–145:2008.** Конструкції будинків і споруд. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги (ГОСТ 31384:2008, NEQ) — 48 с.
26. **Особенности** коррозии выщелачивания в современных бетонах / Г.И. Овчаренко, Н.Г. Бровкина, О.С. Носкова и др. // Технологии бетонов. — 2008. — № 3. — С. 62 — 63.
27. **Gusev B.V., Fayvusovich A.S.** New class of process of concrete corrosion models // The fifth International scientific forum. AIMS for future of Engineering science. — Paris: AFES. — 2004. — P. 169 — 181.
28. **Меркулов С.И., Дворник В.М., Пахомова Е.Г.** Работоспособность железобетона в условиях воздействия агрессивных сред // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2006. — № 1. — С. 25.
29. **Опыт** обследования железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах/ А.В. Вешняков, А.В. Заручевных, С.Е. Аксёнов и др. // Технологии бетонов. — 2008. — № 3. — С. 54 — 57. ✓