

Защита от коррозии каменных и бетонных строительных материалов и конструкций



ЗАЩИТА КАМЕННЫХ, БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ

- **Защита бетонных и каменных конструкций от коррозии** заключается в снижении агрессивности среды, а также в повышении стойкости конструкции, в устройстве защитных покрытий или в совместном осуществлении этих мер. Защита железобетонных конструкций строится, кроме того, на подавлении коррозионных токов, возникающих в арматуре или на дренаже блуждающих токов.
- Все методы защиты камней и бетонов от коррозии можно разделить на четыре основные группы:
 - **1. Повышение коррозионной стойкости поверхностного слоя.**
 - **2. Разработка и применение специальных цементов.**
 - **3. Использование пластифицирующих добавок и ингибиторов коррозии и изготовление особо плотного бетона.**
 - **4. Применение защитных покрытий.**

Согласно **СНиП 2.03.11–85**, защиту строительных конструкций следует осуществлять с помощью применения коррозионно-стойких для данной среды материалов и выполнения конструктивных требований (**первичная защита**).

При проектировании бетонных и железобетонных конструкций, предназначенных для эксплуатации в агрессивной среде, их коррозионную стойкость следует обеспечить путем применения коррозионно-стойких материалов, добавок, повышающих коррозионную стойкость бетона и его защитную способность для стальной арматуры, снижения проницаемости бетона технологическими приемами, установления требований к категории трещиностойкости, ширине расчетного раскрытия трещин, толщине защитного слоя бетона.



- В случае недостаточной эффективности названных выше мер должна быть предусмотрена защита поверхности конструкции:
 - – лакокрасочными покрытиями;
 - – оклеечной изоляцией из листовых и пленочных материалов;
 - – облицовкой, футеровкой или применением изделий из керамики, шлакоситалла, стекла, каменного литья, природного камня;
 - – штукатурными покрытиями на основе цементных, полимерных вяжущих, жидкого стекла, битума;
 - – уплотняющей пропиткой химически стойкими материалами.
- Повышение коррозионной стойкости поверхностного слоя каменных строительных материалов и конструкций достигается обработкой их поверхности одним из следующих способов: **торкретированием, гидрофобизацией, силикатизацией, флюатированием, карбонизацией.**



1. Повышение коррозионной стойкости поверхностного слоя.



Торкретирование

- Торкретирование состоит в нанесении защитного цементного слоя или активированного цемента на очищенную бетонную поверхность под давлением сжатого воздуха $0,5-0,6$ МПа (5–6 атм). Смесь цемента и песка (в среднем 1:3) подготавливается заранее в растворосмесителе или вручную. Активированный **торкрет** представляет собой смесь **вибромолотых цемента, песка, и поверхностноактивных добавок**. Сухая смесь по шлангу подается к соплу, где смачивается водой, а затем наносится на защищаемую поверхность.
- Торкретирование производится обычно в **2 слоя**. Для первого слоя (10–20 мм) рекомендуется **портландцемент** марки не ниже **300** и **песок** не крупнее **5 мм**. Для второго слоя (10–15 мм), наносимого **через 24 ч**, используется более стойкий **пуццолановый** портландцемент марки **500** и песок не крупнее **2–2,5 мм**. В верхний слой торкрета для придания ему большей стойкости к агрессивной среде и гидрофобных свойств вводится **раствор битума** марки 3 или 4 в бензине второго сорта. На 1 кг цемента добавляется 300 г битумного раствора, приготовляемого в пропеллерном смесителе путем растворения кускового битума в бензине.

Гидрофобизация

- **Гидрофобизация** – придание способности **не смачивать водой** поверхности кирпичных, бетонных и других каменных конструкций. Гидрофобизация проводится с целью их защиты от атмосферных осадков в условиях повышенной влажности. Для гидрофобизации строительных конструкций используются следующие кремнийорганические полимерные материалы:
 - – водная эмульсия **ГКЖ-94**, представляющая собой **50%-й раствор** кремнийорганической жидкости ГКЖ-94, содержащей в качестве эмульгатора желатину;
 - – раствор ГКЖ-94 в уайт-спирите или керосине;
 - – водный раствор ГКЖ-94, являющийся смесью кремнийорганических соединений.
- Кремнийорганические материалы поступают готовыми к употреблению в виде жидкости ГКЖ-94 (100%), водной эмульсии ГКЖ-94 (50%) и водного раствора ГКЖ-10 (20–25%). Их наносят кистью или пульверизатором на сухую предварительно очищенную поверхность из расчета на 1 квадратный метр поверхности 250–300 г 20%-й эмульсии, наносимой в один слой.

Флюатирование. Аванфлюатирование

Способы химической защиты природных каменных строительных материалов от коррозии заключаются в **уплотнении и защите поверхности** материала путем пропитки водным раствором веществ, вступающих в **химическое взаимодействие** с минералом камня. При этом растворимое вещество переходит в нерастворимое состояние. Довольно часто применяют для этого соли **кремнефтористоводородной кислоты**. Этот метод защиты носит название **флюатирование**.

Флюатирование поверхности конструкций основано на взаимодействии свободной извести и растворов кремнефтористых солей легких металлов (магния, алюминия, цинка), которые, вступая в реакцию с карбонатом кальция, образуют нерастворимые продукты, оседающие в порах и уплотняющие конструкции. Взаимодействие солей с минералами, образующими известняковые породы, можно выразить уравнением:



В результате реакции в порах камня и на его поверхности выделяются нерастворимые вещества, состоящие из **CaF₂, MgF₂, и SiO₂**, повышающие не только прочность и морозостойкость камня, но и его стойкость по отношению к воздействию химических факторов коррозии.

Технология флюатирования

Флюатирование – обработка поверхности бетона водными растворами кремнефтористоводородной кислоты H_4SiF_6

- **Флюатирование** бетонов начинается с нанесения на сухую очищенную поверхность раствора **хлорида кальция**, а затем **флюатов**. Флюаты наносятся кистью или распылителем в три слоя с повышением их концентрации: для первого – 2–3% по массе, для третьего – уже 12%. Каждый слой наносится после прекращения впитывания **флюата** с перерывами до 4 ч на высыхание. После нанесения очередного слоя поверхность обрабатывается насыщенным раствором **гидроксида кальция $Ca(OH)_2$** , приготавливаемым путем растворения негашеной извести в воде.
- Поверхность бетона может обрабатываться также 3–7%-м раствором **кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6** ; при этом на поверхности образуется пленка фторида кальция и кремнезема. Такая обработка повторяется несколько раз после высыхания каждого предыдущего слоя. Расход флюата составляет 150–300 г кристаллической соли на 1 м² поверхности. Водопоглощаемость камня, обработанного химическим способом, значительно понижается.

Аванфлюатирование

- Породы с крупными порами на поверхности или с малым содержанием карбоната кальция обрабатываются методом **аванфлюатирования**, т. е. предварительного пропитывания раствором **хлорида кальция**, и после просушки – раствором **сода**. Образование карбоната кальция происходит по реакции:



- **Последующее флюатирование**, вызывая активную реакцию с карбонатом кальция, уплотняет поверхность камня. Реакция между гидроксидом кальция и флюатом протекает по схеме:



- Идея кремнефторизации поверхности камней принадлежит великому русскому ученому Д.И. Менделееву, а способы ее применения в строительстве разработаны **Н.А. Белоловским**.

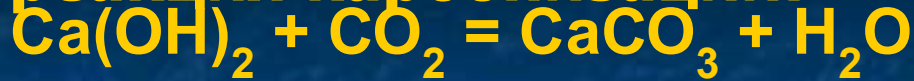
Силикатизация

- Для предотвращения выветривания природных облицовочных материалов некоторых пород рекомендуется последовательно пропитывать их **жидким стеклом** и **хлоридом кальция**, в результате взаимодействия которых в порах камня образуются **нерастворимые соединения силиката кальция и кремнекислоты**. Этот метод носит название **«силикатизация»**.
- **Силикатизация** поверхностного слоя заключается в нанесении на конструкцию (главным образом из естественных каменных материалов) **жидкого стекла**, а после его высыхания – **раствора хлорида кальция**. В результате их взаимодействия образуются силикат кальция, заполняющий поры и повышающий стойкость конструкций, и соль, смываемая водой.

Карбонизация

- Увеличить стойкость бетона в агрессивной среде можно **карбонизацией**.
- **Карбонизация** поверхностного слоя свежеприготовленного бетона состоит в превращении гидроксида кальция **Ca(OH)₂** под воздействием углекислого газа в карбонат кальция **CaCO₃**, который более стоек к внешним воздействиям.
- При длительном выдерживании изделий из бетона на воздухе атмосферная углекислота вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция, образуя на поверхности изделия корку из карбоната кальция, который не выщелачивается пресной водой и не взаимодействует с сульфатами. Этот способ все же недостаточно надежный, так как корка из карбоната кальция под влиянием различных механических воздействий (ударов волн или предметов) может разрушиться, а, кроме того, она не является абсолютно водонепроницаемой и не способна надежно предохранить цементный камень.

Химическая реакция карбонизации:



Произведение растворимости для CaCO_3 при стандартных условиях составляет $4,8 \cdot 10^{-9}$, а для Ca(OH)_2 $2,2 \cdot 10^{-2}$, т.е. растворимость карбоната кальция гораздо меньше растворимости гидроксида кальция.

Введение гидравлических добавок повышает прочность цементного камня. Процесс упрочнения можно химически представить следующей реакцией:



Пуццоланизация и прочие методы защиты поверхности каменных материалов

Надежным способом защиты цементных камней является **пуццоланизация – связывание гидроксида кальция активным кремнеземом кислых гидравлических добавок.** При этом образующиеся гидросиликаты кальция практически не вступают в реакции с сульфатами, что обеспечивает повышенную водостойкость цементного камня в пресных и сульфатных водах. В кислых водных средах, углекислых, а также магниезальных пуццоланизация не дает эффекта, так как эти воды разрушают не только гидроксид кальция, но и водные силикаты и алюминаты кальция.

- Уплотнение поверхности камня достигается также последовательной **пропиткой спиртовым раствором калийного мыла и уксуснокислого глинозема.** В этом случае в порах камня отлагается **водонерастворимая глиноземная соль жирной кислоты.**

- Создание непроницаемого слоя на поверхности природных каменных материалов достигается **полировкой**, способствующей заполнению пор и пустот частицами камня, при которой поры заполняются мельчайшими частицами материала, делая их недоступными для влаги и газов, и последующим нанесением разогретых парафина, воска, олифы.
- В последние годы получают широкое распространение методы уплотнения поверхности каменных изделий путем их **пропитки полимерными материалами**, обладающими к тому же и **гидрофобными свойствами**.

2. Разработка и применение специальных цементов

- Эффективным противокоррозионным мероприятием является применение **цементов определенного состава и качества.** Получать коррозионно-стойкие цементы можно путем соответствующего подбора минералогического состава клинкера. Так, например, цемент, содержащий С3А не более 5%, оказывается стойким в сульфатных водах. Сульфатостойкость цемента, приготовленного на клинкере с низким содержанием С3S, увеличивается, так как в бетоне содержится меньше наиболее растворимого компонента – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- **Гидрофобный цемент** отличается от обыкновенного содержанием поверхностно-активной гидрофобизирующей добавки – мылонафта, асидола, асидол-мылонафта, олеиновой кислоты или окисленного петролатума. Он характеризуется более высокими, чем обычный цемент, водостойкостью и водонепроницаемостью, что соответственно повышает его коррозионную стойкость.

Сульфатостойкие цементы

- Одним из методов борьбы с коррозией бетона является применение **сульфатостойких** цементов, основанное на общепризнанном положении, согласно которому разрушение портландцементного камня в сульфатсодержащих средах вызывается образованием кристаллов этtringита. Кроме того, также нормируется содержание компонентов, активно влияющих на процессы образования **этtringита** (количество вводимого шлака и активных минеральных добавок, содержащих реакционноспособный кремнезем, и др.).
- При повышенном содержании сульфатов до 4% при одинаковом расходе цемента максимальное количество этtringита соответствует объему, равному 3,54%. С увеличением расхода цемента на 1 м³ бетона возрастает соответственно и его объемная часть. В нормальном бетоне этому соответствует средняя величина пористости от 9 до 15%, так что в бетонах обычного состава максимально возможное количество образующегося этtringита будет недостаточным, чтобы заполнить весь объем пор.
- Сульфатная коррозия ограничивается в сульфатостойком цементе наличием большего количества **ферритовой фазы** по сравнению с **алюминатной фазой** и может являться результатом взаимодействия между сульфатом кальция, гидратированным алюминатом кальция и моносulfатом в твердой структуре с образованием этtringита.

Глиноземистый цемент

- Глиноземистый цемент, так же известный как **высокоалюминатный цемент**, широко применялся как альтернатива портландцементу для предотвращения серьезных проблем сульфатной коррозии в бетонных конструкциях, особенно в морских сооружениях.
- Глиноземистый цемент придает бетону специфические свойства. Основной минерал цементного клинкера глиноземистого цемента – **однокальциевый алюминат**. При его гидратации образуются двухкальциевый гидроалюминат и гидрат глинозема. Цементный камень глиноземистого цемента весьма плотен и отличается **повышенной стойкостью в растворах различных солей**, за исключением солей натрия и кальция, так как в щелочах глинозем легко растворим.
- Процесс гидратации глиноземистого цемента отличен от процесса гидратации портландцемента. Он **набирает прочность медленно, но твердеет быстро**; он также хорошо твердеет в холодную погоду и демонстрирует высокую стойкость к перепадам температуры, истиранию и коррозии.

- **Глиноземистый цемент** характеризуется высокой коррозионной стойкостью в магниевых и натриевых сульфатных средах, даже когда водоцементное отношение выше рекомендованных значений. Результаты экспериментальных исследований установлено, что при использовании глиноземистого цемента в сульфатных средах процесс коррозии начинался с повреждения центральных слоев материала. Причем коррозионная стойкость бетонов, изготовленных на основе глиноземистого цемента, была выше, чем таковая для обычного портландцемента. И это несмотря на то, что пористость и проницаемость бетона на глиноземистом цементе была выше. Глиноземистый цемент все же запрещено использовать в строительных конструкциях, в том числе сульфатостойких конструкциях в Великобритании, но сейчас разрешено во Франции и Испании.

Цементы с повышенной коррозионной стойкостью

- Для бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений с агрессивными средами необходимо предусматривать следующие виды цементов:
- – портландцемент, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 10178–85;
- – сульфатостойкие цементы, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 22266–94;
- – глиноземистый цемент, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 969–91;
- – напрягающий цемент.
- Цементный камень – наиболее уязвимый к воздействиям внешней среды компонент бетонов и строительных растворов.
- От вида и свойств цемента во многом зависит их стойкость к действию агрессивных сред.

3. Использование пластифицирующих добавок и ингибиторов коррозии и изготовление особо плотного бетона

- Увеличивается коррозионная стойкость изделий, подвергнутых **автоклавной обработке**. Такие бетоны и растворы почти полностью устойчивы в растворах Na_2SO_4 и CaSO_4 и несколько более устойчивы в водных растворах MgSO_4 . Гидросиликаты кальция, образующиеся в портландцементных бетонах автоклавного твердения, по отношению к сульфатам менее реакционноспособны, чем гидросиликаты, образующиеся при нормальном твердении (в результате **более совершенной кристаллической структуры**).
- Снижение прочности бетона в результате протекания коррозионных процессов зависит от многих факторов, особенно от внешних условий и среды

Использование добавок и ингибиторов коррозии

Воздействие добавок на коррозионную стойкость бетонов

Известно, что разрушение структуры цементных композиций может быть предотвращено вводом в композицию активных минеральных добавок. Основной функцией активной минеральной добавки является снижение концентрации гидроксида кальция в твердеющей системе.

Стандарт ASTM C618 устанавливает **три класса** минеральных добавок (табл. 4).

Класс N: сырые или обожженные природные пуццоланы, такие, как диатомиты, опаловидные кремнистые сланцы, глиежи, туфы и вулканические пеплы или пемзы.

Класс F: зола-унос, получаемая от сжигания антрацита или битуминозных углей.

Класс C: зола-унос, обычно получаемая из бурого угля, которая может содержать более 10 % аналитически определяемого CaO.

Основным физическим требованием для всех трех типов добавок является ограничение (до 34% мас. %) содержания крупных частиц с размерами более 45 мкм.

Химические модификаторы

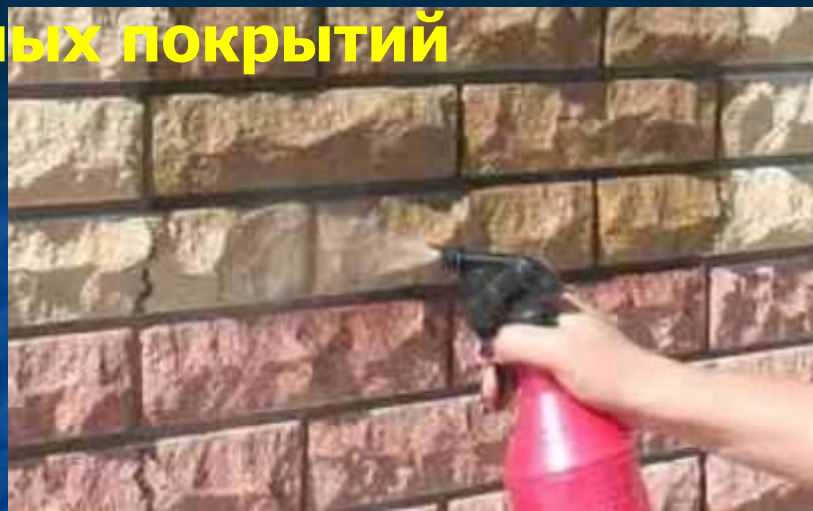
- Введение химических добавок – один из наиболее эффективных факторов, повышающих долговечность бетона. ГОСТ 24211–91 классифицирует все добавки для бетонов по основному эффекту их действия и делит их на следующие группы:
 - 1) регулирующие реологические свойства бетонных смесей;
 - 2) регулирующие схватывание бетонных смесей и твердение бетонов;
 - 3) регулирующие пористость затвердевшего бетона;
 - 4) придающие бетону специальные свойства;
 - 5) минеральные порошки – заменители цемента;
 - 6) добавки полифункционального действия.
- Доказана положительная роль некоторых химических добавок в изменении отдельных свойств, а именно коррозионной стойкости, строительных материалов на основе портландцемента. Повышение прочности вяжущего вещества обусловлено в основном пластифицирующим воздействием этих добавок на водные пасты, в результате чего водотвердое отношение равнопластичных паст при 0,5% добавок уменьшается на 20–25% в зависимости от состава вяжущего вещества. Помимо этого существенную роль играет диспергирующее воздействие добавки на цемент, а также предотвращение экранирования гидратирующихся частиц этtringитом.

Особый интерес представляют следующие химические модификаторы:

- 1) лигносульфонат технический (ЛСТ), обладающий хорошими пластифицирующими свойствами;
- 2) кремнийорганические жидкости: этилсиликонат натрия (ГЖК-10) и этилгидросилоксан (ГЖК-94), являющиеся эффективными и гидрофобизирующими средствами строительных материалов;
- 3) канифоль, омыленная каустической содой, – смола нейтрализованная воздухововлекающая (СНВ), представляющая собой высокоэффективный воздухововлекатель;
- 4) дивинилстирольный латекс СКС-65ГП, который является не только пластификатором, но и обладает высокими адгезионными свойствами.

Пластифицирующий эффект латекса ощутимо проявляется лишь при его сравнительно высокой концентрации. Это объясняется тем, что адсорбированное вещество на поверхности частиц вяжущего образует толстую пленку, обусловленную размерами глобул латекса. Другие использованные добавки являются более эффективными пластификаторами; пластифицирующее воздействие этих добавок на водовяжущие пасты определяется их способностью снижать напряжения сдвига на границе раздела «твердое вещество–жидкость». Концентрация, обеспечивающая максимальный пластифицирующий эффект, составляет для СНВ 0,01–0,05%, для ГЖК-10 и ЛСТ – 0,02–0,05, для латекса – 7–8% к массе вяжущего вещества. Незначительное количество электролитов повышает пластифицирующее воздействие добавок.

Нанесение гидрофобных покрытий



4. Применение защитных покрытий.



www.akvasil.ru



www.akvasil.ru



19.05.2013 15:34



ИСКУССТВО
КАМНЯ

Спасибо за внимание!

