

Н. В. КОНДРАТЬЕВА
А. Ю. АЛФИМЕНКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ. ЧАСТЬ 2

RESEARCH OF WAYS TO INCREASE CORROSION RESISTANCE IN REINFORCED CONCRETE CONSTRUCTIONS. PART 2

Показаны результаты заключительной серии испытаний по исследованию способов повышения коррозионной стойкости железобетонных конструкций с первичной защитой в виде добавки ацетоноформальдегидной смолы АЦФ-75 и с вторичной защитой двухкомпонентной смолой Биндер ЭП 11 Тиксо. Приведен анализ изменения прочности сцепления элементов вторичной защиты с бетонной поверхностью после выдержки в серной и азотной кислотах, а также влияние на интенсивность изменения адгезии наличия предварительной грунтовки бетонной поверхности. Сделаны выводы о возможности применения двухкомпонентной смолы Биндер ЭП 11 Тиксо в качестве вторичной защиты от коррозионного разрушения бетона в процессе усиления железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в средах, содержащих серную и азотную кислоты.

Ключевые слова: химическая коррозия, железобетонные конструкции, коррозионная стойкость, ацетоноформальдегидная смола, эпоксидная смола

В Испытательном Центре «Самарастрой-испытания» СамГТУ были проведены исследования воздействия агрессивных сред на бетон железобетонных конструкций с целью оценки эффективности антикоррозионных материалов [1]. Коррозионное повреждение бетона приводит к значительному снижению несущей способности конструкций [2–4], поэтому при проектировании защиты от коррозии бетонных и железобетонных конструкций при возведении и реконструкции необходимо использовать наиболее эффективные материалы и системы [5–10].

Оценивали применение в качестве первичной защиты ацетоноформальдегидной смолы АЦФ-75 в виде добавки к бетону в количестве 2 % от объема бетонной смеси и использование двухкомпонентной смолы Биндер ЭП 11 Тиксо в качестве вторичной защиты. Для разработки методики усиления железобетонных конструкций проводили сравнение результатов испытания бетонных образцов с различной технологией нанесения Биндер ЭП 11 Тиксо: по праймеру ЭП 01 Грунт и без праймера.

The article presents the results of the final series of tests on the study of ways to increase the corrosion resistance of reinforced concrete structures with primary protection in the form of an addition of acetone-formaldehyde resin ACF-75 and with secondary protection with a two-component resin Binder EP 11 Tikso. An analysis of the change in the adhesion strength of secondary protection elements with a concrete surface after exposure to sulfuric and nitric acid, as well as the effect of the presence of a preliminary primer on a concrete surface on the intensity of adhesion change is presented. Conclusions are drawn about the possibility of using a two-component resin Binder EP 11 Tikso as a secondary protection against corrosion destruction of concrete in the process of reinforcing reinforced concrete structures operating in environments containing sulfuric and nitric acids.

Keywords: chemical corrosion, reinforced concrete, fastness to staining, acetone-formaldehyde resin, epoxide

Агрессивными средами для проведения испытаний выбраны 5 %-й раствор серной кислоты и 5 %-й раствор азотной кислоты.

Для проведения испытаний были изготовлены 56 бетонных кубиков класса В25 с размерами 70x70x70 мм. Все образцы были разделены на 4 группы:

- 1-я группа (14 шт.) – бетонные образцы без добавок;
- 2-я группа (14 шт.) – бетонные образцы, покрытые в три слоя смолой Биндер ЭП11 Тиксо по праймеру ЭП 01 Грунт;
- 3-я группа (14 шт.) – бетонные образцы, покрытые в три слоя смолой Биндер ЭП11 Тиксо без предварительной грунтовки бетонной поверхности;
- 4-я группа (14 шт.) – бетонные образцы с добавкой АЦФ-75 в количестве 2 % от объема бетона.

Основные образцы были разделены на две группы по 24 шт. в каждой. Первая была погружена в контейнер с 5 %-м раствором серной

кислоты, вторая – в контейнер с 5 %-м раствором азотной кислоты.

В [1] приведены результаты первых двух серий исследований по истечении одного и трех месяцев. В ходе лабораторных испытаний было установлено следующее. Несмотря на то, что добавка АЦФ-75 привела к значительному повышению прочности бетона за три месяца воздействия 5 %-х растворов серной и азотной кислот, прочность образцов 4-й группы снизилась на 48 и 39 % соответственно. Использование АЦФ-75 в качестве первичной защиты бетона в конструкциях, эксплуатирующихся в средах, содержащих серную и азотную кислоты, без дополнительной антикоррозионной защиты поверхности недопустимо. Образцы 2-й и 3-й групп с защитным покрытием за первый месяц испытаний в растворе серной кислоты продолжали набирать прочность, рост которой составил 3 и 7 % соответственно, через три месяца было выявлено снижение прочности образцов 2-й группы на 5 %, 3-й группы – на 13 %. Раствор азотной кислоты не оказал отрицательного влияния на образцы 2-й и 3-й групп, рост прочности образцов составил 14 и 22 % соответственно.

Исследования были продолжены. Третья контрольная точка была определена по истечении шести месяцев после начала эксперимента. В феврале 2020 г. были исследованы оставшиеся 16 образцов (по 2 шт. из каждой подгруппы). Фиксировался внешний вид образцов. Были определены следующие параметры образцов:

- масса и объем;
- прочность сцепления защитного покрытия с бетоном образцов 2-й и 3-й групп в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002);
- прочность при испытании образцов на сжатие по ГОСТ 10180-2012.

Результаты визуального обследования

Раствор серной кислоты

При проведении визуального обследования образцов четырех групп, погруженных в 5 %-й раствор серной кислоты, был выявлен ряд особенностей:

- 1) у образцов 1-й и 4-й групп оголились зерна гранитного щебня в результате растворения наружного слоя цементного камня в растворе серной кислоты (рис. 1, б; 2);
- 2) у образцов 2-й и 3-й групп обнаружены разрушения в покрытии, преимущественно вдоль ребер (рис. 1, б; 2).

Раствор азотной кислоты

По результатам визуального обследования образцов четырех групп, погруженных в 5 %-й раствор азотной кислоты, были выявлены следующие особенности:

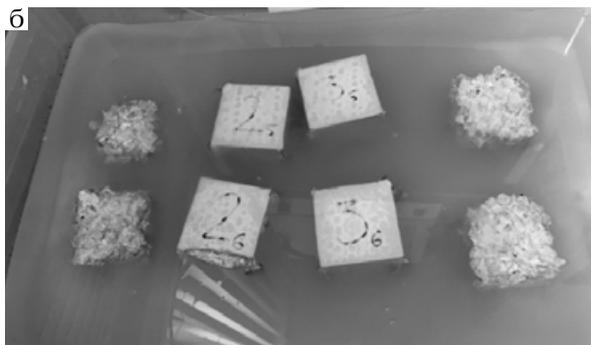


Рис. 1. Контейнер с 5 %-м раствором серной кислоты: а – состояние на момент погружения образцов в раствор; б – состояние по истечении шести месяцев со дня погружения



Рис. 2. Состояние образцов 1–4-й групп после выдержки в растворе серной кислоты в течение шести месяцев

1) в результате реакции взаимодействия образцов 4-й группы с добавкой АЦФ-75 с 5 %-м раствором азотной кислоты наблюдалось значительное пенообразование (рис. 3, а), вероятно связанное с ее большей активностью относительно серной кислоты;

2) бетонные образцы 1-й и 4-й групп, находившиеся в растворе азотной кислоты, приобрели ржавый оттенок и имели незначительные повреждения цементного камня вдоль ребер (рис. 3, б; 4);

3) образцы 2-й и 3-й групп видимых дефектов в покрытии не имели (рис. 3, б; 4).



Рис. 3. Контейнер с 5 %-м раствором азотной кислоты: а – состояние на момент погружения образцов в раствор; б – состояние по истечении шести месяцев со дня погружения



Рис. 4. Состояние образцов 1–4-й групп после выдержки в растворе азотной кислоты в течение шести месяцев

Результаты исследования

Изменение массы

Результаты измерения массы образцов приведены на графиках (рис. 5, 6). Анализ результатов по истечении шести месяцев испытаний позволяет сделать следующие выводы:

1. Образцы 1-й и 4-й групп прореагировали активнее с раствором серной кислоты, что привело к снижению массы на 37,7 и 28,6 %. При этом скорость разрушения цементного камня у образцов 4-й группы с добавкой АЦФ



Рис. 5. График изменения массы образцов четырех групп после погружения в 5 %-й раствор серной кислоты

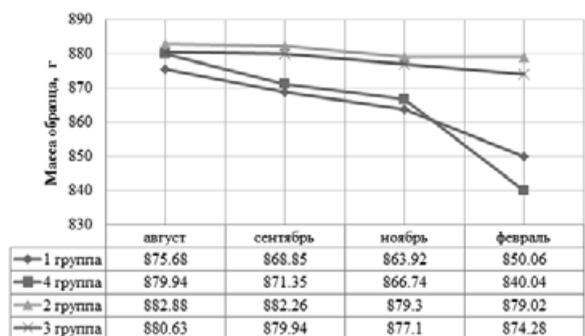


Рис. 6. График изменения массы образцов четырех групп после погружения в 5 %-й раствор азотной кислоты

за последние три месяца испытаний была значительно ниже.

2. Потеря массы 1-й группы в растворе азотной кислоты за шесть месяцев составила 3 %, 4-й группы – 5 %.

3. Образцы 2-й и 3-й групп, погруженные в растворы серной и азотной кислот, не имели значительных изменений в исследуемом параметре.

Изменение прочности

Опираясь на полученные данные испытаний, отраженные в графиках изменения прочности (рис. 7, 8), можно сделать следующие выводы:

1. Добавка АЦФ-75 позволила получить бетон повышенной плотности и, соответственно, большей прочности на сжатие, значение которой на 18–29 % выше прочности контрольных бетонных образцов 1-й, 2-й и 3-й групп.

2. Однако за шесть месяцев воздействия 5 %-м раствором серной и азотной кислот прочность образцов 4-й группы снизилась на 59 и 41 % соответственно.

3. Снижение прочности образцов 1-й группы в растворах серной и азотной кислот составило 50 и 29 %.

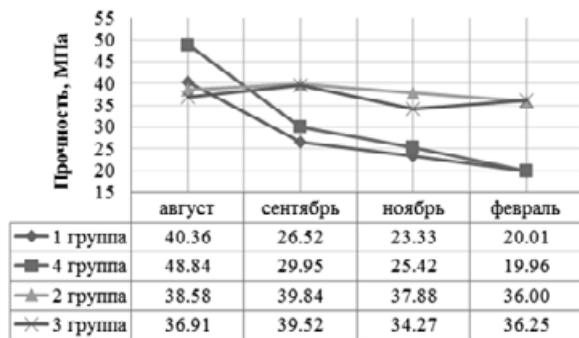


Рис. 7. График изменения прочности образцов четырех групп после погружения в 5 %-й раствор серной кислоты

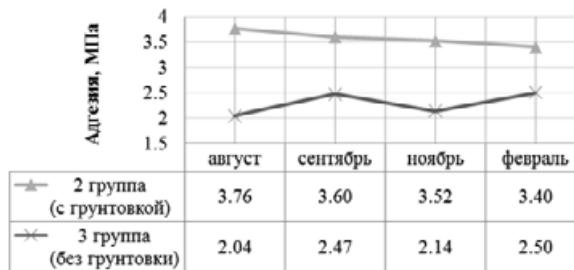


Рис. 9. График изменения адгезии образцов 2-й и 3-й групп после погружения в 5 %-й раствор серной кислоты

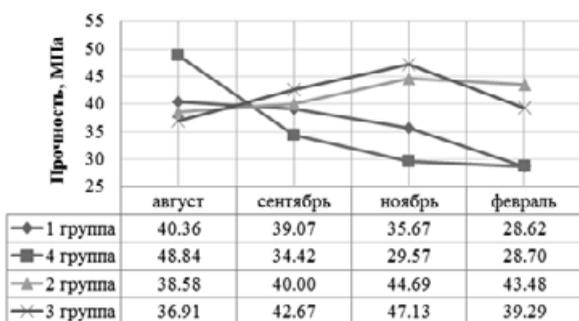


Рис. 8. График изменения прочности образцов четырех групп после погружения в 5 %-й раствор азотной кислоты

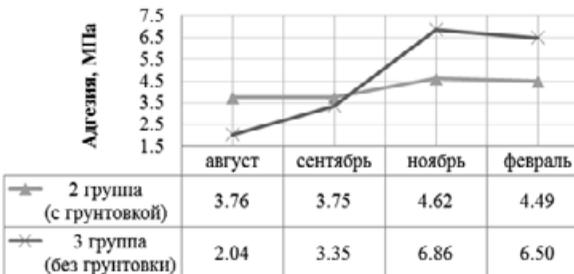


Рис. 10. График изменения адгезии образцов 2-й и 3-й групп после погружения в 5 %-й раствор азотной кислоты

4. Несмотря на то, что образцы 4-й группы изначально имели прочность на 20 % выше, чем у образцов 1-й группы, к окончанию испытаний образцы 1-й и 4-й групп имели одинаковую прочность.

5. Раствор серной кислоты не оказал отрицательного влияния на образцы 2-й и 3-й групп. Они не имели значительных изменений прочности (рис. 7).

6. Образцы 2-й и 3-й групп в растворе азотной кислоты в течение первых трех месяцев набирали прочность. Во второй половине испытания их внутренняя структура начала разрушаться. Вероятно, это связано с проникновением раствора азотной кислоты сквозь защитное покрытие в тело бетона. Прочность образцов 2-й группы снизилась на 3 %, 3-й группы – на 17 %. То есть у образцов 3-й группы (без грунтовки) скорость разрушения была значительно выше. Можно предположить, что грунтовка сыграла роль защитного барьера (рис. 8).

Изменение адгезии

Результаты определения адгезии образцов 2-й и 3-й групп приведены на графиках (рис. 9, 10). Анализ результатов по истечении шести

месяцев испытаний позволяет сделать следующие выводы:

1. В серной кислоте у образцов обеих групп прочность сцепления защитного покрытия значительно не менялась (рис. 9).

2. Изначально адгезия у образцов 2-й группы была выше на 46 % (рис. 9).

3. Адгезия образцов 2-й группы за шесть месяцев снизилась на 10 %. Вероятно, это связано с разрушением защитного покрытия и проникновением раствора серной кислоты в тело образцов (рис. 9).

4. В первые три месяца испытаний у образцов 3-й группы, погруженных в раствор азотной кислоты, наблюдался активный рост адгезии, который в итоге составил 70 % (рис. 10).

5. Во второй половине срока проведения испытаний адгезия образцов 3-й группы начала снижаться. Вероятно, как и в случае с прочностью, это связано с проникновением раствора азотной кислоты внутрь образца сквозь молекулярную решетку защитного покрытия (рис. 10).

Выводы. 1. Результатами лабораторных испытаний было доказано, что применение бетона с добавкой АЦФ-75 без дополнительной антикоррозионной защиты поверхности

недопустимо в железобетонных конструкциях, эксплуатирующихся в средах, содержащих серную и азотную кислоты.

2. Защитное покрытие Биндер ЭП 11 Тиксо разрушает 5 %-й раствор серной кислоты. Повреждения покрытия расположены преимущественно вдоль ребер, что может свидетельствовать о снижении эластичности материала. Следовательно, при нанесении защитного покрытия на железобетонные конструкции в ходе восстановления несущей способности можно порекомендовать скруглять углы конструкций.

3. В течение первых трех месяцев раствор азотной кислоты не оказывал разрушающего действия на структуру образцов 2-й и 3-й групп. Не было ни внешних проявлений разрушений защитного слоя, ни снижения прочности и адгезии. Однако во второй половине срока испытаний наблюдалось снижение прочностных характеристик образцов. Образцы 2-й группы с предварительной грунтовкой бетонной поверхности праймером ЭП 01 Грунт оказались более стойкими к воздействию раствора азотной кислоты, чем образцы 3-й группы без грунтовки.

4. При защите бетона конструкций, эксплуатирующихся в среде, содержащей серную и азотную кислоты, защитным покрытием Биндер ЭП 11 Тиксо рекомендуется использовать предварительную грунтовку бетонной поверхности праймером ЭП 01.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кондратьева Н.В., Алфименкова А.Ю. Исследование способов повышения коррозионной стойкости железобетонных конструкций // Градостроительство и архитектура. 2020. Т.10, №1. С. 16–23. DOI: 10.17673/Vestnik.2020.01.3.
2. Кондратьева Н.В. Анализ причин разрушения бетона железобетонных несущих конструкций грануляционной башни № 2 ОАО «Тольяттиазот» // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: сборник статей. Самара: Изд-во СамГТУ, 2017. С. 70–73.
3. Москвин В.М. Коррозия бетона в агрессивных средах. М.: Стройиздат, 1971. 223 с.
4. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
5. Jinfeng Chi, Guoliang Zhang, Qingyi Xie, Chunfeng Ma, Guangzhao Zhang, High performance epoxy coating with cross-linkable solvent via Diels-Alder reaction for anti-corrosion of concrete, *Progress in Organic Coatings*, 2020, vol. 139. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019313165>
6. Qian Hui Xiao, Qiang Li, Zhi Yuan Cao, Wei Yu Tian, The deterioration law of recycled concrete under the combined effects of freeze-thaw and sulfate attack, *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 200, pp. 344–355. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818330460>
7. Changlin Zhou, Zheming Zhu, Aijun Zhu, Lei Zhou, Yong Fan, Lin Lang, Deterioration of mode II fracture toughness, compressive strength and elastic modulus of concrete under the environment of acid rain and cyclic wetting-drying, *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 228. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819322391>
8. Guoliang Zhang, Qingyi Xie, Chunfeng Ma, Guangzhao Zhang, Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete, *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 17, pp. 29–34. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944017304150>
9. Tailong Zhang, Jianming Gao, Xuan Deng, Yanling Liu, Graft copolymerization of black liquor and sulfonated acetone formaldehyde and research on concrete performance, *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 83, pp. 308–313. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815002937>
10. Mahmoud A.A.M., Shehab M.S.H., El-Dieb A.S., Concrete mixtures incorporating synthesized sulfonated acetophenone-formaldehyde resin as superplasticizer, *Cement and Concrete Composites*, 2010, vol. 32, i. 5, pp. 392–397. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946510000326>

REFERENCES

1. Kondratyeva N.V., Alfimenkova A.Yu. Research of ways to increase corrosion resistance in reinforced concrete constructions. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2020, vol. 10, no. 1, pp. 16–23. (in Russian)
2. Kondrat'eva N.V. Analysis of the causes of destruction of concrete of reinforced concrete bearing structures of granulation tower No. 2 of JSC Togliatti-azot. *Tradicii i innovacii v stroitel'stve i arhitekture. Sbornik statej* [Tradition and innovation in construction and architecture. Collection of articles]. Samara, Samara State University of Architecture and Civil Engineering Publ., 2017, pp. 70-73. (in Russian)
3. Moskvina V.M. *Korroziya betona v agressivnykh sredakh* [Corrosion of concrete in aggressive environments]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1971. 223 p.
4. Moskvina V.M. *Korroziya betona i zhelezobetona, metody ih zashchity* [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods for their protection]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1980. 536 p.
5. Jinfeng Chi, Guoliang Zhang, Qingyi Xie, Chunfeng Ma, Guangzhao Zhang, High performance epoxy coating with cross-linkable solvent via Diels-Alder reaction for anti-corrosion of concrete. *Progress in Organic Coatings*, 2020, vol. 139. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019313165>
6. Qian Hui Xiao, Qiang Li, Zhi Yuan Cao, Wei Yu Tian, The deterioration law of recycled concrete under

the combined effects of freeze-thaw and sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 200, pp. 344-355. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818330460>

7. Changlin Zhou, Zheming Zhu, Aijun Zhu, Lei Zhou, Yong Fan, Lin Lang, Deterioration of mode II fracture toughness, compressive strength and elastic modulus of concrete under the environment of acid rain and cyclic wetting-drying. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 228. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819322391>

8. Guoliang Zhang, Qingyi Xie, Chunfeng Ma, Guangzhao Zhang, Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete. *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 17, pp. 29-34. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944017304150>

9. Tailong Zhang, Jianming Gao, Xuan Deng, Yanling Liu, Graft copolymerization of black liquor and sulfonated acetone formaldehyde and research on concrete performance. *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 83, pp. 308-313. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815002937>

10. Mahmoud A.A.M., Shehab M.S.H., El-Dieb A.S., Concrete mixtures incorporating synthesized sulfonated acetophenone-formaldehyde resin as superplasticizer. *Cement and Concrete Composites*, 2010, vol. 32, i. 5, pp. 392-397. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946510000326>

Об авторах:

КОНДРАТЬЕВА Надежда Владимировна

кандидат технических наук, доцент кафедры строительных конструкций Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: samstroyisp@gmail.com

KONDRATYEVA Nadezhda V.

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the Building Structures Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: samstroyisp@gmail.com

АЛФИМЕНКОВА Александра Юрьевна

магистрант кафедры строительных конструкций Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: alfimenkova.ay@samgtu.ru

ALFIMENKOVA Alexandra Yu.

Master's Degree Student of the Building Structures Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: alfimenkova.ay@samgtu.ru

Для цитирования: Кондратьева Н.В., Алфименкова А.Ю. Исследование способов повышения коррозионной стойкости железобетонных конструкций. Часть 2 // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 3. С. 15–20. DOI: 10.17673/Vestnik.2020.03.3.

For citation: Kondratyeva N.V., Alfimenkova A.Yu. Research of Ways to Increase Corrosion Resistance in Reinforced Concrete Constructions. Part 2. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2020, Vol. 10, no. 3, Pp. 15–20. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2020.03.3.