



УДК 624.131
ББК 38.58

ЗЕЛЕНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ

Г.М. Кондрашов

Анализ результатов исследований показал, что наиболее простым и эффективным из рассмотренных электрофизических способов интенсификации процесса защиты подземных конструкций от коррозии является пропитка железобетона водными дисперсиями полимеров винилового ряда с использованием переменного тока промышленной частоты и эффекта электрического резонанса. Было установлено, что частицы водной дисперсии обладают электрическим зарядом. Это позволило предположить, что использование электрического поля может оказать влияние на процесс проникания полимера в бетон.

Ключевые слова: электрофизические способы, интенсификация защиты, коррозия, пропитка, водные дисперсии, полимеры, переменный ток, электрический резонанс.

Структура порового пространства (количество, размеры и конфигурация пор) цементного камня и бетона зависит от минералогического состава вяжущего заполнителя, водоцементного отношения, технологических приемов уплотнения, режимов и условий твердения и определяет важнейшие конструктивные свойства бетонных изделий. Прочность и упругие свойства цементного камня зависят от общего объема пор, морозостойкость – от объема и распределения воздушных полостей, проницаемость и связанная с ней коррозионная стойкость бетона – от размеров, распределения и протяженности капилляров.

Пространственная структура цементного камня включает в себя поры от субмикроскопических до макроскопических размеров, заполненных газообразной или жидкой фазой. Поровое пространство цементного камня состоит из пор геля, капилляров, капиллярных полостей. Продукты гидратации 1 см^3 цемен-

та занимают вместе с порами геля объем, равный примерно $2,2 \text{ см}^3$. Средний радиус гелиевых пор составляет $1,5 \times 10^{-3} \div 3 \times 10^{-9} \text{ м}$ (приблизительно в 6 раз превышает диаметр молекулы воды) и составляет примерно 25 % объема твердой фазы. Объем более крупных пор и капилляров размером от $1,27 \times 10^{-6}$ до $5 \times 10^{-5} \text{ м}$ определяется и варьируется в зависимости от степени гидратации и отношения В/Ц. С увеличением В/Ц возрастает объем капилляров в цементном канне, а значит и проницаемость бетона; в затвердевшем, плотном цементном камне при В/Ц = 0,4 капилляры блокируются гелем, образуя капиллярные полости.

Кроме того, в цементном камне имеются контракционные поры, образующиеся вследствие уменьшения абсолютного объема «цемент – вода», поры за счет воздухововлечения (2–5 % по объему) и микротрещины.

Считают, что пористость затвердевшего бетона представлена хаотически распределенными капиллярами переменного сечения размерами от $2-4 \times 10^{-9}$ до $2-4 \times 10^{-4} \text{ м}$ и отдельными порами диаметром от 5×10^{-3} до $5 \times 10^{-4} \text{ м}$. Общий объем пор в затвердевшем цементном камне составляет 20–40 %, а в плотном тяжелом бетоне – 6–20 %.

Многие авторы классифицируют поры по их размерам. Согласно Ц.М. Дубинину, поры в зависимости от размеров и механизма, протекающих в них сорбционных процессов можно разделить на макропоры $d = (1\ 000-2\ 000) \times 10^{-10}$ м, переходные поры (мезопоры) $d = (15-1\ 000) \times 10^{-10}$ м, микропоры $d \leq 16 \times 10^{-10}$ м.

Макропоры вносят незначительный вклад в общую сорбционную емкость, выполняя в основном роль транспортных пор, по которым сорбат доставляет к переходным микропорам – главным носителям сорбционных свойств. Переходные поры обеспечивают транспорт, сорбцию и каталитические превращения на своей поверхности крупных молекул.

Важной является не столько характеристика общей пористости материала, сколько его дифференциальная пористость, то есть распределение пор по размерам их условных радиусов, а также характер пористости (открытая, замкнутая и т. п.).

Исследования влияния минералогического состава цемента на структуру его порового пространства показали, что наибольшая доля крупных пор (радиусом более 16×10^{-7} м) приходится на цементный камень из портландцемента с содержанием $C_3S > 60\%$. У обычного портландцементного камня объем пор этих размеров несколько меньше, а сульфатостойкий цемент по этой характеристике занимает промежуточное положение.

С течением времени во влажных условиях гидратация цемента будет продолжаться, уменьшится общая и интегральная пористость цементного камня и увеличится объем пор, представленный порами цементного геля. Этот процесс более интенсивно протекает в начальный период и постепенно затухает в течение длительного времени. Сведения о размерах пор в бетоне и доступности их жидким средам во многом определяют выбор пропитывающих составов и способов пропитки, обеспечивающих получение наилучших результатов, так как для каждой пористой структуры целесообразен индивидуальный подход.

Заполнение порового пространства затвердевшего бетона различными кольматирующими веществами осуществляется обычно пропиткой готового изделия, которая осуществляется различными способами.

Размеры частиц выбранного для пропитки материала находятся в пределах 8×10^{-8} м ($0,08-0,16$ мкм), а размеры пор цементного камня, заполняющиеся при пропитке $1,27 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5}$ м ($1,27-50$ мкм). С учетом изложенного можно предположить, что выбранный материал должен проникать в поровую структуру бетона.

На первом этапе в качестве пропиточных материалов были использованы:

- сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом: ВХВД-65 ТУ 6-01-316-73; СВХ-1, СВХ-II;
- сополимеры винилхлорида с винилацетатом А-15, А-25;
- эмульгаторы ОП-7, ОП-10 (ГОСТ 8433-81).

Уже первые опыты по пропитке бетона водными дисперсиями сополимеров винилового ряда различных концентраций показали, что использование традиционных способов капиллярной пропитки не позволяет добиться проникания полимера в поровую структуру предварительно высушенного бетона на глубину более 1–2 мм, хотя условная вязкость дисперсии составляла 12–18 с по ВЗ-4. Частицы сополимера осаждаются на поверхности бетона, образуя поверхностную защитную пленку. Аналогичные результаты были получены и при пропитке в вакууме при разрежении до 18 мм рт. ст. При увеличении разрежения до 30 мм рт. ст. происходит сильное пенообразование латекса.

Это потребовало поиска новых путей интенсификации процесса проникания полимера из водной дисперсии в поровую структуру бетона. Было установлено, что частицы водной дисперсии обладают электрическим зарядом. Это позволило предположить, что использование электрического поля может оказать влияние на процесс проникания полимера в бетон. Последующие исследования подтвердили правильность выбранного направления.

Капиллярно-пористую структуру бетона можно рассматривать как трехфазную систему, включающую твердый минеральный скелет, поровую жидкость и газы.

Электрическое сопротивление этой системы зависит от удельного сопротивления твердой фазы, ее пористости, формы и расположения пор, степени увлажнения поровой структуры.

Прохождение электрического тока через бетон сопровождается электрокинетическим явлением. При наложении постоянного электрического поля в бетоне могут протекать три основных процесса – электролиз, электрофорез и электроосмос. Электроосмос и электрофорез в настоящее время широко применяются для решения многих практических задач. Электроосмос применяется там, где возникает необходимость удаления избыточной влаги из пористых материалов – при возведении плотин, дамб и других гидротехнических сооружений, для осушения болот и т. д. Электрофорез используется в процессах электроосаждения частиц из золь, суспензий для получения декоративных и антикоррозионных покрытий на металлах.

Известно, что на границе раздела между твердым телом и жидкостью в результате

избирательной адсорбции одинаково заряженных ионов возникает разность потенциалов. В зависимости от природы эмульгатора определяется знак заряда. В электрическом поле электрически заряженные частицы передвигаются в жидкости к одному из электродов (катоду или аноду). При электрофорезе происходит разрыв двойного электрического слоя плоскости скольжения, в результате чего частица получает определенный заряд и перемещается к соответствующему электроду.

Исследование электрофизических процессов, происходящих при пропитке, анализ длительных лабораторных и натурных испытаний, позволили выделить этапы пропитки (см. рис. 1) и, в частности, ее активную фазу (наиболее активное проникновение дисперсии в структуру бетона), что способствует значительному снижению времени пропитки (с 15–20 до 10 минут).

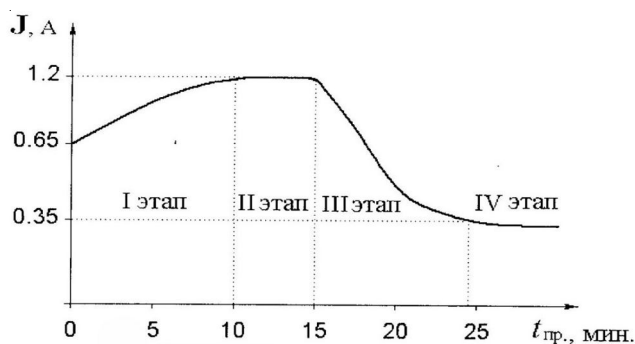


Рис. 1. Основные этапы пропитки

Воздействие электрического тока на бетон зависит прежде всего от электропроводности бетона. Удельное электрическое сопротивление высушенного камня достигает значений $10^{10} - 10^{11}$ Ом · см, и, таким образом, твердая фаза бетона представляет собой диэлектрик. Поровая структура цементного камня, заполненная водой, является проводником второго рода, в котором электрический ток переносится ионами. Поэтому ее электропроводность находится в прямой зависимости от концентрации ионов и температуры. Исходя из этого становится очевидным, что на электропроводность бетона существенное влияние оказывает влажность. Минимальное электрическое сопротивление влажного материала соответствует полному водонасыщению бетона и по абсолютной величине может приближаться к сопротивлению жидкой

фазы. В зависимости от характера структуры материала эта величина значительно колеблется, однако для большинства широко применяемых марок бетона она находится в пределах $10^3 - 10^5$ Ом · см. Таким образом, затвердевший, но влажный бетон является хорошим проводником электричества.

Известно, что наличие адсорбционного слоя эмульгатора на поверхности латексных частиц создает диффузионный электрический слой противоионов, окружающий латексную частицу. В электрическом поле возможно смещение ионов в диффузионном слое, в результате чего частица приобретает электрический заряд, то есть поляризуется. Критерием степени поляризуемости частицы является потенциал, обуславливающий электрофоретическую подвижность частиц в электрическом поле. В работе было установлено, что части-

цы латекса ВХВД-65 имеют отрицательный электрический заряд и потенциал 2,5 мВ.

При воздействии постоянного электрического поля приложенная разность потенциалов вызывает электроосмотический перенос воды к катоду, в то же время заряженные отрицательно частицы полимера вследствие электрофореза будут стремиться проникнуть через поровую структуру бетона в направлении к аноду. При проникании частиц полимера в капилляры, за счет уменьшения сечения и действия капиллярных сил, сопротивление прониканию частиц будет возрастать. В то же время расстояние между частицами полимера в дисперсии уменьшается, увеличивается концентрация частиц (в единице объема), и, как следствие, повышается вероятность их слипания и коагуляция капилляра.

Для изучения процесса проникания полимера в поровую структуру бетона были использованы бетонные образцы размером $4 \times 4 \times 16$ см³. Одним из электродов служил арматурный стержень диаметром 5 мм, расположенный в центре по длине образца, вторым электродом являлась электрическая ванна, заполненная водной дисперсией сополимера.

Принципиальная схема пропитки изображена на рисунке 2.

Исследования показали, что пропитка бетона в постоянном электрическом поле обеспечивает проникание полимера в поровую структуру на глубину 5–6 мм. В то же время использование постоянного тока приводит к негативным последствиям, вызывая коррозию арматуры, использованную в качестве электрода (анода) в бетоне при пропитке.

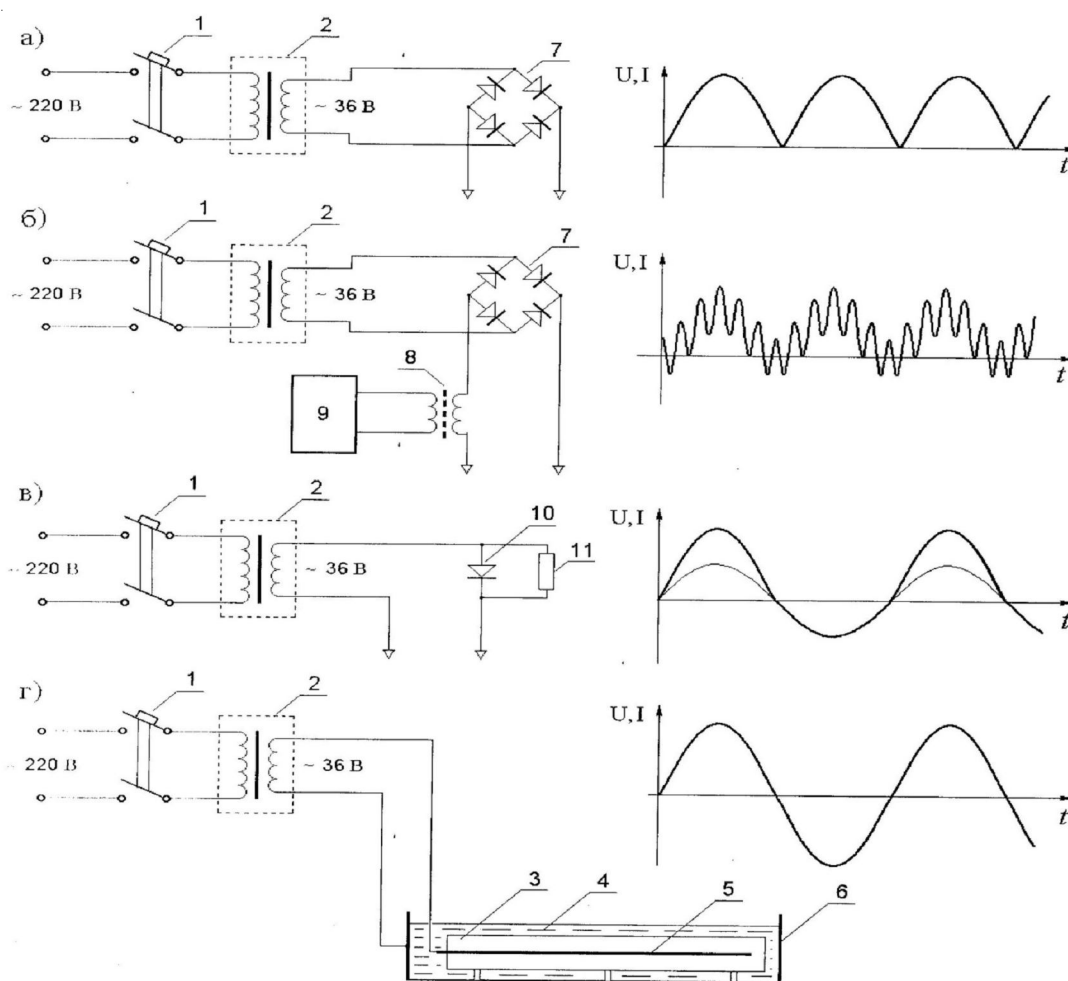
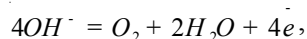


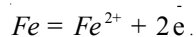
Рис. 2. Принципиальная схема пропитки железобетонных изделий с использованием:

- а) постоянного тока; б) постоянного тока с наложением колебаний высокой частоты;
- в) асимметричного тока; г) переменного тока.

В отсутствие внешнего электрического потенциала плотный портландцементный бетон достаточно надежно защищает арматурную сталь от коррозии, так как высокая щелочность поровой жидкости бетона ($\text{pH} = 12\text{--}12,5$) обеспечивает нахождение стали в пассивном состоянии. При прохождении постоянного электрического тока через арматуру в бетоне потенциал стали сдвигается от стационарных значений, обычно лежащих в пределах $0,1\text{--}0,3$ В по водородной шкале, в сторону более положительных значений (анодная поляризация). При этом на поверхности стали возможно протекание ряда электрохимических процессов с образованием продуктов коррозии. При потенциалах $0,5\text{--}0,8$ В возможна реакция гидроксидов ионов поровой жидкости с выделением водорода:



сопровождающаяся значительным снижением pH поровой жидкости в контактной зоне бетона и арматуры. При анодной поляризации и достижении тока определенных величин возможны также электрокоррозионные разрушения стальной арматуры:



Критерием опасности электрокоррозии арматуры является превышение величины потенциала арматуры в анодных зонах значения $0,8$ В по водородной шкале и плотности тока 60 mA/m^2 .

Попытка уменьшить отрицательное влияние постоянного тока на коррозию арматуры за счет изменения его вида (двухполупериодный, однополупериодный выпрямленный ток) не привела к положительным результатам.

Применение асимметричного тока с соотношением амплитуд анодного и катодного полупериодов от $1/2$ до $1/30$ взамен постоянного несколько повышает глубину проникания полимера и снижает коррозионное разрушение арматуры анода ($0,001$ $\text{г}/\text{см}^2$ по сравнению с $0,005$ $\text{г}/\text{см}^2$ при пропитке постоянным током). Некоторое повышение глубины пропитки бетона (до $7\text{--}8$ мм) происходит за счет различного по величине и направлению тока в анодный и катодный полупериоды, в результате чего час-

тицы полимера в дисперсии находятся в постоянном колебательном движении. Это движение препятствует слипанию в агрегаты, а перемещение полимера в поры бетона осуществляется за счет большей величины тока в анодный период по сравнению с катодным током.

При пропитке бетона с использованием переменного тока промышленной частоты напряжением 36 В было обнаружено, что глубина проникания полимера в бетон возросла в $1,5$ раза по сравнению с глубиной пропитки при асимметричном токе и в $2\text{--}2,58$ раза при постоянном токе.

При изучении процесса пропитки бетона с применением синусоидального тока промышленной частоты было установлено, что, хотя напряжения, подаваемые от источника в прямом и обратном полупериодах, по абсолютной величине равны друг другу, при прохождении через бетонный образец происходит частичное выпрямление и появляется постоянная составляющая тока и напряжения. При напряжении 36 В величина выпрямленного тока в направлении к арматуре достигает $\sim 1\%$ от пропускаемого тока, а величина постоянной составляющей напряжения составляет $0,3$ В. Это позволило высказать предположение, что транспортировка частиц полимера в поры бетона при переменном токе промышленной частоты осуществляется постоянной составляющей тока (по типу электрофоретического процесса), а также импульсной составляющей в прямом анодном полупериоде (по направлению из дисперсии в бетон). На данный способ пропитки получен патент РФ.

Применение переменного тока промышленной частоты не приводит к коррозионным разрушениям арматуры при пропитке. Эффективным способом пропитки бетона водной дисперсией полимера является использование постоянного тока с наложением колебаний высокой частоты в пределах от 20 кГц до 1 МГц. Это позволяет увеличить глубину пропитки до 15 мм; при этом не происходит коррозионных разрушений арматуры. На данный способ также получен патент РФ. Однако такой способ требует применения сложного оборудования, а поэтому в настоящей работе не рассматривается.

Анализ результатов выполненных исследований показывает, что наиболее простым

и эффективным из рассмотренных электрофизических способов является пропитка бетона водными дисперсиями полимеров винилового ряда с использованием переменного тока промышленной частоты, который и принят в качестве основного при проведении дальнейших исследований.

В предложенной технологии пропитки с использованием переменного тока промышленной частоты свая рассматривается как элемент электрической цепи, обладаю-

щий свойствами активного сопротивления. При исследовании объединенной модели «ванна – пропиточный состав – свая» выявлена емкостная составляющая полного сопротивления, что позволило усовершенствовать способ пропитки железобетонных свай с использованием электрического резонанса в цепи, добавив в схему дроссель, обладающий индуктивным сопротивлением, и батарею конденсаторов для образования колебательного контура (рис. 3).

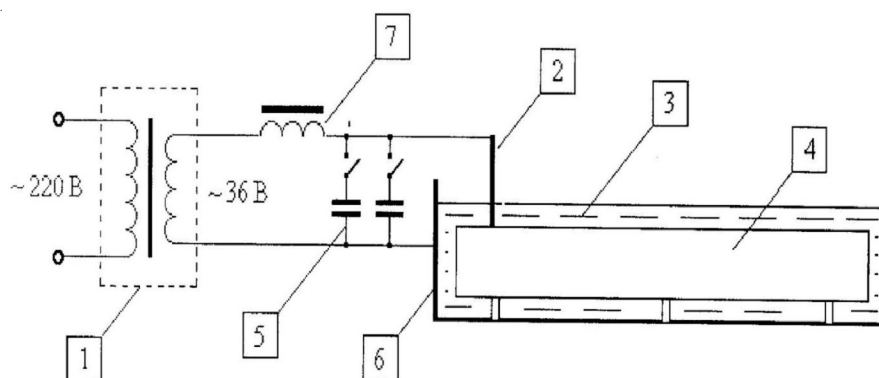


Рис. 3. Схема пропитки с использованием резонансного контура

При равенстве величин индуктивного и емкостного сопротивлений в электрической цепи возникает резонанс. Настройка цепи в резонанс позволила снизить рабочее напряжение (~ 36 В) до безопасного (~ 9–12 В), оставляя при этом оптимальную плотность тока пропитки (~ 20 А/м²). Таким образом,

удается снизить время пропитки свай до 10 минут.

По результатам проведенных исследований разработаны «Рекомендации по пропитке железобетонных свай водными дисперсиями сополимеров с использованием электрофизических методов».

GREEN TECHNOLOGY OF DEFENCE OF THE UNDERGROUND CONSTRUCTIONS FROM CORROSION BY ELECTROPHYSICAL METHODS BY USING THE WATER DISPERSIONS OF POLYMERS

G.M. Kondrashov

The analysis of the research results showed that the most simple and effective way of examined electrophysical methods of process intensification of underground constructions from corrosion is the saturation of ferro-concrete by water dispersions of vinylpolymers by using of alternating current with industrial frequency and the effect of electric resonance. It was established that particles of water dispersion possess an electric charge. It allowed to assume that use of electric field can have impact on process of penetration of polymer in concrete.

Key words: *electrophysical methods, intensification of defence, corrosion, saturation, water dispersion, polymer, alternative current, electric resonance.*