НИИЖБ ГОССТРОЯ СССР

РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СЛАБОАГРЕССИВНЫХ КИСЛЫХ СРЕД НА БЕТОН

МОСКВА—1986

gost.e-ecolog.ru

Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
бетона и железобетона Госстроя СССР
(НИИЖБ)

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт "Теплопроект"
Минмонтажспецстроя СССР
(ВНИПИТеплопроект)

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СЛАБОАГРЕССИВНЫХ КИСЛЫХ СРЕД НА БЕТОН

Утверждены
директором НИИЖБ
20 сентября 1985 г.

Москва 1986

УДК 620.193.4

Печатается по решению секции коррозии и спецбетонов НТС НИИЖБ Госстроя СССР от 15 августа 1985 г.

Рекомендации по оценке степени коррозионного воздействия слабоагрессивных кислых сред на бетон. М., НИИЖБ Госстроя СССР, 1986, с. 19.

В Рекомендациях приведены основные положения по расчету глубины коррозионного разрушения бетона бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию жидких к и с л ы х агрессивных с р е д, в зависимости от вида и концентрации агрессивной среды, а также сроков эксплуатации конструкций, что дает основания для обоснованного проектирования мер защиты от коррозии. Предложена методика для оценки сроков службы подземных сооружений, постоянно погруженных в агрессивную кислую среду. Даны примеры расчета.

Рекомендации предназначены для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских, строительных и эксплуатационных организаций, работающих в области защиты строительных конструкций от коррозии.

Табл.4.

© Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт бетона и железобетона Госстроя СССР, 1986

ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача определения безопасного срока эксплуатации конструкций в интенсивно развивающихся черной и цветной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной и целом ряде других отраслей промышленности, в производстве которых используются значительные количества различных кислот, в настоящее время может быть решена для наиболее распространенных кислых сред на основании исследований, выполненных в НИИЖБ, НИИпромстрое и ВНИПИТеплопроекте.

Предлагаемый расчетный метод позволяет оценить степень коррозионного воздействия различных кислот на бетон в зависимости от их концентрации. При этом учитываются условия контакта агрессивной среды с конструкцией, а также массивность последней.

Рекомендации разработаны НИИЖБ Госстроя СССР (д-р техн.наук, проф. Ф.М.Иванов, инж. Г.В.Любарская) и ВНИПИТеплопроектом Минмонтажспецстроя СССР (канд.техн.наук В.Г.Петров-Денисов, инж. Л.Н.Карнаухова).

Все замечания и предложения по содержанию настоящих Рекомендаций просим направлять в НИИЖБ по адресу: 109389, Москва, 2-я Институтская ул., д.6.

Дирекция НИИЖБ

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Настоящие Рекомендации разработаны в развитие СНиП 2.03.II-85 "Защита строительных конструкций от коррозии" и содержат метод оценки степени агрессивности среды, содержащей кислоты, по отношению к бетонным и железобетонным конструкциям, эксплуатируемым в условиях их полного погружения в жидкую агрессивную среду.

I.2. Рекомендации распространяются на тяжелый бетон, изготовленный на цементах, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 22266-76* и ГОСТ I0I78-76*, кварцевом песке и заполнителе из изверженных горных пород, удовлетворяющих требованиям ГОСТ I0268-80*.

I.3. Рекомендации могут быть использованы для расчета глубины допустимого коррозионного повреждения конструкций из железобетона при ширине раскрытия трещин не более 0,I5 мм. При наличии трещин большей величины возникает опасность коррозионного разрушения арматуры. В этом случае арматура должна быть защищена традиционными способами (покрытием арматуры защитными обмазками и др.).

I.5. Рекомендации составлены применительно к коррозионным процессам, скорость которых определяется диффузионным механизмом проникания агрессивной среды, что характерно для подземных частей зданий и сооружений, расположенных ниже постоянного уровня грунтовых вод, а также имеет место при проливах кислот в процессе эксплуата - ции конструкций в производствах с агрессивными технологическими жидкостями.

I.5. В основу Рекомендаций положен расчетный метод определения глубины коррозионного повреждения цементного раствора и бетона с использованием физико-химических закономерностей развития процесса коррозии цементного камня бетона в кислотах и эмпирических коэффи - циентов, полученных в экспериментальных исследованиях.

I.6. В Рекомендациях дается оценка степени агрессивности кислот I группы, а также кислот П группы, при условии, что концентрация анионов кислот П группы не превышает растворимость их кальциевых солей.

2. РАСЧЕТ ГЛУБИНЫ КОРРОЗИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ БЕТОНА

2.I. Расчет глубины коррозионного повреждения бетона, см, производится по формуле

$$\delta = A_\delta \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot Э \cdot \tau} \quad . \qquad (I)$$

Для цементного камня, раствора и бетона $A_б$ рассчитывают по формуле

$$A_б = \sqrt{\frac{2\left(\frac{1}{\rho_ц} + \frac{В}{Ц\rho_в}\right)}{К}}, \qquad (2)$$

кроме того, для раствора и бетона $A_б$ можно рассчитать по формуле

$$A_б = \sqrt{\frac{2\left(1 - \frac{G_з}{\rho_з}\right)}{Ц \cdot К}}. \qquad (3)$$

В формулах (I) – (3) $A_б$ – коэффициент, постоянный для данного состава бетона, $м^3/кг^{1/2}$; D^* – эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества через слой продуктов коррозии, $см^2/ч$; C_o – концентрация агрессивного вещества, $кг/м^3$; $Э$ – химический эквивалент, представляющий собой соотношение по массе вступающих во взаимодействие окиси кальция и агрессивного вещества и определяемый по уравнению химической реакции

$$Э = \frac{m \cdot M_{CaO}}{n \cdot M_{кисл}}, \qquad (4)$$

где m, n – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции между кислотой и окисью кальция (для HCI, HNO_3 и H_2SO_4 m равно I; n равно соответственно 2,2 и I); M_{CaO}, $M_{кисл}$ – молекулярные веса окиси кальция и кислоты; τ – время воздействия агрессивной среды на бетон, ч; $\rho_ц$ – истинная плотность цемента, $кг/м^3$; $\rho_в$ – истинная плотность воды, $кг/м^3$; В – расход воды, $кг/м^3$; Ц – расход цемента, $кг/м^3$; К – весовое содержание CaO в цементе, доли единицы; $G_з$ – расход заполнителей, $кг/м^3$; $\rho_з$ – истинная плотность заполнителей, $кг/м^3$.

2.2. Теоретические основы метода расчета глубины коррозионного повреждения бетона при действии растворов кислот приведены в прил.I.

2.3. При проведении практических расчетов значения $К$ и $\rho_ц$ можно принять как постоянные величины. Так как содержание CaO в портландцементе находится в пределах 60–66 %, в среднем значение $К$ можно принять равным 0,63; как правило, $\rho_ц$ для портландцементов составляет 3100 $кг/м^3$. Для бетонов нормальной проницаемости (W 4) значение водоцементного отношения может быть принято согласно данным табл.I равным 0,6; $\rho_в$ составляет 1000 $кг/м^3$. Подставив исходные величины в формулу (2), получим значение $A_б$ для бетонов

нормальной проницаемости, равное $5{,}41.10^{-2}$.

2.4. Значения коэффициентов $A_в$ для бетонов W6, W8 могут быть получены умножением величины $A_в$, рассчитанной для бетонов нормальной плотности, на поправочные коэффициенты P, соответствующие маркам бетонов по водонепроницаемости и представленные в табл.2.

Таблица I

Марка бетона по проницаемости	Марка бетона по водонепроницаемости	Коэффициент фильтрации, $K_ф$ см/с	Водоцементное отношение (В/Ц не более)
Нормальная (Н)	W 4	2.10^{-9}–7.10^{-9}	0,6
Пониженная (П)	W 6	6.10^{-10}–2.10^{-9}	0,55
Особонизкая (О)	W 8	1.10^{-10}–6.10^{-10}	0,45

Примечание. Значения показателей проницаемости и коэффициентов фильтрации бетона соответствуют табл.I СНиП 2.03.II-85.

Таблица 2

Марка бетона по водонепроницаемости	Значение поправочного коэффициента P
W 4	I,0
W 6	0,97
W 8	0,9I

2.5. В том случае, если бетонные конструкции находятся в стадии эксплуатации и их характеристики состава и структуры неизвестны, определение первоначального состава бетона может быть проведено в соответствии с "Методическими рекомендациями по определению первоначального состава бетона" (М., НИИЖБ, I983).

2.6. При проведении расчетов используются эффективные коэффициенты диффузии D^* кислот I-й группы (соляной и азотной) и кислоты П-й группы (серной), определенные экспериментально (при t = 20 °С) и представленные в табл.3.

2.7. Для практических расчетов глубины коррозии при температурах, отличных от 20 °С, значения D^* могут быть рассчитаны с учетом того, что увеличение или уменьшение температуры на I °С дает соответственно увеличение или уменьшение D^* на 2,6 %.

Таблица 3

Вид кислоты	Концентрация, н	Значение pH	$D^*\cdot10^5$, $см^2/с$	D^*, $см^2/ч$
HCl	0,0001–0,1	4–1	1,31	0,047
HNO_3	0,0001–0,1	4–1	1,25	0,045
H_2SO_4	0,0001–0,035	4–1,5	1,14*	0,041

* При увеличении концентрации серной кислоты выше 0,035 н эффективный коэффициент диффузии D^* уменьшается на порядок.

2.6. Примеры расчета глубины коррозионного повреждения бетона при действии растворов кислот приведены в прил.2.

3. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОСТИ ЖИДКИХ КИСЛЫХ СРЕД ПО ОТНОШЕНИЮ К БЕТОНУ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

3.1. Расчетные значения глубины коррозионного разрушения бетонов нормальной проницаемости ($W4$) при действии на них растворов HCl, HNO_3 и H_2SO_4 приведены в табл.4.

Таблица 4

Водородный показатель pH	Растворы HNO_3 и HCl			Растворы H_2SO_4		
	Глубина разрушения бетона, см, за расчетный срок службы конструкции, годы					
	25	50	100	25	50	100
2	5,8	8,2	11,6	5,4	7,6	10,8
3	1,8	2,5	3,7	1,7	2,4	3,4
4	0,6	0,8	1,2	0,5	0,7	1,1
4,5	0,3	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6
5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4

Примечание. Данные рассчитаны с коэффициентом запаса $K_з = 2$.

3.2. Целесообразность и эффективность применения защитных мероприятий следует оценивать путем сопоставления величин глубины коррозионного разрушения незащищенного бетона с допустимой глубиной разрушения в течение межремонтного срока при условии сохранения несущей способности конструкции.

3.3. Если в течение проектного срока эксплуатации в результате коррозионного воздействия агрессивной среды на конструкцию поверх-

ностный слой бетона разрушился и при этом уменьшение площади поперечного сечения не вызывает увеличения напряжений сверх предельно-допустимой величины и не возникает опасность коррозии арматуры, то от защиты можно отказаться.

3.4. Проведенные расчеты обосновывают возможность применения без антикоррозионной защиты бетона нормальной проницаемости в кислых средах ($pH \geq 4$) и бетона особонизкой проницаемости при pH от 3,0 до 4,0 - для некоторых массивных сооружений при коротких сроках службы.

3.5. Для определения глубины коррозионного повреждения бетонов марок W6, W8 значения, приведенные в табл.4, умножаются на поправочные коэффициенты P, приведенные в табл.2.

3.6. Защитные свойства бетона в слабоагрессивной кислой среде могут быть повышены применением первичной защиты - увеличением плотности бетона, толщины защитного слоя и типоразмеров конструкций.

Приложение I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СЛАБОАГРЕССИВНЫХ КИСЛЫХ СРЕД НА БЕТОН

Интенсивность коррозионного процесса в условиях, охарактеризованных в п.I.4 настоящих Рекомендаций, определяется наименьшей скоростью процессов: внешней диффузией (скоростью подвода агрессивного раствора к поверхности сооружения), внутренней диффузией ионов в порах цементного камня и химической реакции.

В процессе взаимодействия агрессивных сред с цементным камнем бетона в поверхностном слое образуются продукты коррозии. Интенсивность коррозии зависит от плотности - проницаемости этого слоя. Состав и свойства образующихся продуктов коррозии зависят от вида и концентрации кислоты.

В зависимости от состава и структуры слоя продуктов коррозии кислоты делятся на три группы.

К I группе относятся кислоты, в результате действия которых на цементный камень бетона образуется слой продуктов коррозии, состоящий из гелей кремнекислоты, гидроксида железа, гидроксида алюминия и незначительного количества кристаллических включений - солей кальция. К I группе относятся: соляная, азотная, хлорная и другие сильные минеральные кислоты.

Ко П группе относятся кислоты, которые при небольших концентрациях образуют слой продуктов коррозии, состоящий из тех же продуктов коррозии, что и при действии кислот I группы, а при высоких концентрациях - слой, состоящий из тех же гелей (кремнекислоты, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$) со значительным содержанием солей кальция в твердой фазе, что возможно при превышении концентрации аниона кислоты над растворимостью ее кальциевой соли. Присутствие солей кальция повышает плотность слоя продуктов коррозии и снижает скорость коррозионного процесса. К этой группе относятся фосфорная, серная, сернистая и другие кислоты.

К Ш группе относятся кислоты, образующие при всех значениях концентраций слой продуктов коррозии, состоящий из гелей кремнекислоты и гидроксидов железа и алюминия, уплотненных нерастворимыми солями кальция. К этой группе относятся щавелевая, фтористоводородная и кремнефтористоводородная кислоты.

Образовавшиеся на поверхности бетона продукты коррозии затруд-

няют доступ агрессивной среды к внутренним, еще неповрежденным частям цементного камня и значительно снижают скорость коррозионного процесса. В начальный период времени, когда слой продуктов коррозии еще незначителен, интенсивность коррозии определяется скоростью химической реакции – процесс находится в кинетической области. По мере роста слоя продуктов коррозии на поверхности бетона процесс замедляется и при дальнейшем увеличении слоя продуктов коррозии, интенсивность коррозии определяется только диффузией агрессивных ионов через прокорродированный слой к еще неповрежденному бетону – процесс переходит в диффузионную область.

Для описания процессов коррозии, находящихся в диффузионной области справедливо уравнение (I), которое было получено исходя из условия равенства потоков агрессивного вещества и количества CaO, пошедшего на его нейтрализацию. Согласно уравнению химической реакции, в случае действия на цементный камень, например, раствора HCI имеем

$$\underset{q_1}{CaO} + \underset{q_2}{2HCl} \rightarrow CaCl_2 + H_2O \quad .$$
$$m \cdot M_{CaO} \qquad n \cdot M_{кисл}$$

Выделим в цементном камне кубический объем с длиной ребра, равной единице ($\delta = 1$). По уравнению химической реакции для потока агрессивного вещества, прошедшего через этот объем, можно записать

$$q_2 = q_1 \frac{n \cdot M_{кисл}}{m \cdot M_{CaO}} \quad . \qquad (5)$$

При этом q_1 – количество CaO, которое содержалось в единичном объеме цементного камня и вступило в химическое взаимодействия с агрессивной средой, может быть определено как Ц:К. Тогда количество агрессивного вещества q_2, вошедшее во взаимодействие с q_1, определится как

$$q_2 = Ц.К \frac{n \cdot M_{кисл}}{m \cdot M_{CaO}} \quad . \qquad (6)$$

Согласно уравнению Фика для потока агрессивного вещества q_2 с концентрацией Со можно записать

$$q_2 = D^* \frac{C_0}{\delta} \quad . \qquad (7)$$

Для $\delta \neq 1$

$$\frac{Ц \cdot К \cdot n \cdot M_{кисл}}{m \cdot M_{CaO}} \quad d\delta = D^* \frac{C_o}{\delta} d\tau \ , \qquad (8)$$

откуда

$$\delta d\delta = \frac{D^* C_o \cdot m \cdot M_{CaO}}{Ц \cdot К \cdot n \cdot M_{кисл}} d\tau \ . \qquad (9)$$

Интегрируя (9), получим

$$\frac{\delta^2}{2} = \frac{D^* \cdot C_o \cdot m \cdot M_{CaO}}{Ц \cdot К \cdot n \cdot M_{кисл}} \tau + C \ . \qquad (10)$$

При $\tau = 0$ имеем $\delta = 0$, так как слой продуктов коррозии еще не образовался. Тогда постоянная интегрирования С равна нулю.

Решая (10) относительно δ и введя обозначение $Э = \frac{m \cdot M_{CaO}}{n \cdot M_{кисл}}$ можно записать

$$\delta = \sqrt{\frac{2D^* C_o \cdot Э \cdot \tau}{Ц \cdot К}} \ . \qquad (11)$$

Учитывая, что $Ц \left(\frac{1}{\rho_ц} + \frac{В}{Ц \cdot \rho_в} \right) = 1$, формула для определения глубины коррозионного поражения цементного камня в кислых средах может быть представлена в следующем виде

$$\delta = \sqrt{\frac{2D^* C_o Э \left(\frac{1}{\rho_ц} + \frac{В}{Ц \cdot \rho_в} \right) \tau}{К}} \ . \qquad (12)$$

Глубина коррозионного повреждения бетона может быть определена с учетом того, что эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества через слой продуктов коррозии цементного камня в бетоне и собственно в цементном камне один и тот же. С учетом площади, занятой заполнителем и приходящийся на единицу поверхности $S_з$, коэффициент диффузии в бетоне может быть вычислен по формуле

$$D_б^* = D^* (1 - S_з) \ , \qquad (13)$$

или, полагая, что пористость по площади равна пористости по объему, получим

$$D_б^* = D^* (1 - v_з) \ , \qquad (14)$$

где $v_з$ – объем инертных заполнителей в единице объема бетона, определяемый по формуле

$$v_з = \frac{G_з}{\rho_з} \quad . \tag{I5}$$

С учетом (I4) и (I5) из формулы (II) получим

$$\delta = \sqrt{\frac{2D^* C_0 Э \left(1 - \frac{G_з}{\rho_з}\right)\tau}{Ц \cdot K}} \quad . \tag{I6}$$

Выразив $\left(1 - \frac{G_з}{\rho_з}\right)$ через $Ц\left(\frac{1}{\rho_ц} + \frac{В}{Ц \cdot \rho_в}\right)$, получим зависимость (I2).

Введя коэффициент $A_б$, получим уравнение (I).

Приложение 2

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА ГЛУБИНЫ КОРРОЗИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ БЕТОНА

Пример I. Определить глубину коррозионного разрушения бетона нормальной плотности при действии на него 0,0Iн раствора HCI в течение 25 лет.

Значение $A_в$ для бетона $W4$, рассчитанное в п.2.I настоящих Рекомендаций, составляет $5{,}4I.I0^{-2}$; значение D^{*}_{HCl} - 0,047 $см^2/ч$ (табл.3). Концентрация 0,0Iн раствора HCI Co составляет 0,365 $кг/м^3$.

Подставив исходные величины в формулу (I), получим

$$\delta = 5{,}4I.I0^{-2}\sqrt{0{,}047.0{,}365\ .\ \frac{56}{2\cdot 36{,}5}\ .\ 25.8760} = 2{,}9\ см.$$

Пример 2. Определить глубину коррозии бетона повышенной плотности (W6) при действии 0,0Iн раствора H_2SO_4 в течение 50 лет. Величина $A_в$ для бетона W 6 составляет $5{,}4I.I0^{-2}.0{,}97 = 5{,}25.I0^{-2}$.

$$D^{*}_{H_2SO_4} - 0{,}04I\ \frac{см^2}{ч}\ ; \qquad Co - 0{,}49\ \frac{кг}{м^3}\ .$$

$$\delta = 5{,}25.I0^{-2}\sqrt{0{,}04I.0{,}49\ .\ \frac{56}{98}\ .50.8760} = 3{,}7\ см\ .$$

Пример 3. Определить глубину коррозии бетона состава I:I,53:2,8 с расходом цемента Ц - 400 $кг/м^3$ при действии 0,000Iн раствора HNO_3 в течение 50 лет. Плотность заполнителей (песка и щебня) составляет 2650 и 26I0 $кг/м^3$ соответственно.

Определим значение $A_в$

$$A_в = \sqrt{\frac{2\left(I - \frac{\rho_1}{\rho_3}\right)}{Ц.К}} = \sqrt{\frac{2\left(I - I{,}53\ \frac{400}{2650} - 2{,}8\ \frac{400}{26I0}\right)}{400.0{,}63}} = 5{,}20.I0^{-2}\ .$$

Глубина коррозии составит:

$$\delta = 5{,}20.I0^{-2}\sqrt{0{,}045.0{,}0063\ \frac{56}{2.63}\ .\ 50.8700} = 0{,}4\ см.$$

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Общие положения	4
2. Расчет глубины коррозионного повреждения бетона	4
3. Оценка степени агрессивности жидких кислых сред по отношению к бетону на основе портландцемента	7
Приложение I. Теоретические основы метода оценки степени коррозионного воздействия слабоагрессивных кислых сред на бетон	9
Приложение 2. Примеры расчета глубины коррозионного повреждения бетона	I3

НИИЖБ Госстроя СССР

Рекомендации по оценке степени коррозионного воздействия слабоагрессивных кислых сред на бетон

Научный редактор И.М.Дробященко

Отдел научно-технической информации
I09389, Москва, 2-я Институтская ул., д.6

Редактор Т.А.Кириллова

Л - 52704 Подписано в печать I4.04.86 г. Заказ 608
Формат 60x84/I6. Ротапринт. Уч.изд.л.0,8. Усл.кр.-отт.0,8.
Тираж 500 экз. Цена I2 коп.

Типография ПЭМ ВНИИИС Госстроя СССР
I2147I, Москва, Можайское шоссе, д.25

gost.e-ecolog.ru