

О.С. БОРЗЯК, канд. техн. наук, ассистент, УкрГАЖТ, Харьков,
Ал.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук, ассистент, УкрГАЖТ, Харьков,
Д.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ С БЕТОНОМ, ПОДВЕРГАЮЩИМСЯ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ

Описана методика виміру рН і загальної жорсткості води, що контактує з бетоном, який піддається електрокорозії. Експериментально встановлена залежність зміни величини рН води, що контактує з бетоном, від величини струму, що проходить через зразок. Приведена методика розрахунку втрати маси бетонного зразка виходячи зі зміни загальної жорсткості, що контактує із зразком води.

Описана методика измерения pH и общей жесткости воды, контактирующей с бетоном, который подвергается электрокоррозии. Экспериментально установлена зависимость изменения величины pH воды, контактирующей с бетоном, от величины тока, проходящего через образец. Приведена методика расчета потери массы бетонного образца исходя из изменения общей жесткости, контактирующей с образцом воды.

A method of measuring of the pH and total hardness of water in contact with concrete, which is exposed electrocorrosion is shown. The experimentally determined the dependence of pH of water change in contact with concrete, the amount of current passing through the sample. A calculating method for the mass loss of concrete sample on the basis of changes of total hardness of water which contact with the sample.

Конструкции зданий и сооружений, расположенные вблизи железнодорожных путей, подвергаются электрокоррозионному разрушению под влиянием блуждающего тока и тока утечки, возникающих при движении электрифицированного железнодорожного транспорта.

При совместном влиянии обводненности конструкций и постоянного тока часто возникают значительные разрушения, которые приводят конструкции в аварийное состояние, резко сокращают срок их службы [1].

Методика исследования влияния электрического тока на бетон, контактирующий с пресной водой, основана на применении специально разработанного комплекса лабораторного оборудования и установок, имитирующих условия, в которых эксплуатируется бетон железнодорожных конструкций [2, 3].

Методы исследований. При изучении влияния электрического тока на

бетон, для оценки выноса из образцов продуктов растворения при длительном воздействии постоянного электрического поля, а также при воздействии пульсирующего однонаправленного электрического поля [4, 5] исследовалось изменение во времени состава воды рабочей емкости, методом химического титрования и с помощью *pH*-метра и *pH*-метра-иономера. Для этого на электроды бетонного образца, находящегося в стоячей воде, подавали разность потенциалов $U = 40 \text{ В}$ и измеряли общую жесткость и *pH* проб воды, отобранных специальным отборником через определенные промежутки времени.

При исследовании влияния пульсирующего однонаправленного электрического поля на бетон отбор проб воды производился из ячейки с бетонным образцом-кубиком до электрического воздействия ($U = 40 \text{ В}$), и после него в течение 20 мин.

Изменение *pH* воды, которая контактирует с бетоном, поддающимся воздействию электрического поля, определялось с помощью *pH*-метров высокого класса точности, снабженных микроэлектродами – *pH*-метра-милливольтметра *pH*-150М и *pH*-метра-иономера «Эксперт-001» (рис. 1) по методике [6]. В качестве измерительного электрода использовали комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10301/7(К80.7). Пробы воды отбирали из разных зон ёмкости установки. Исследовали изменение *pH* во время электрического воздействия и после него, при этом осуществляли отбор воды через определённые промежутки времени и строили графики изменения *pH* во времени.

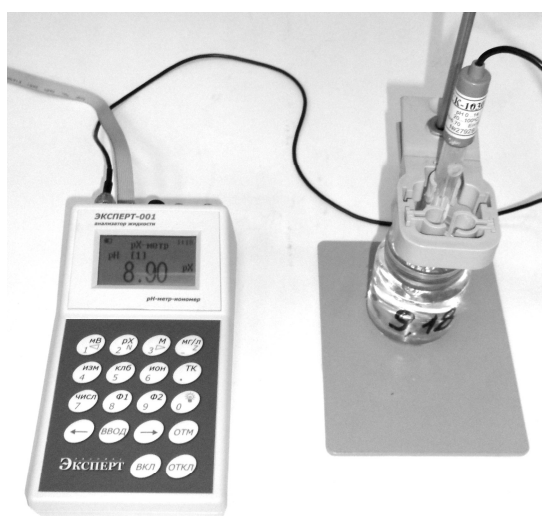
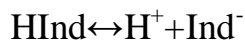


Рис. 1. Прибор *pH*-метр-иономер Эксперт-001

Суммарное количество ионов кальция Ca^{2+} , которые перешли в раствор (были вынесены) из образцов бетона определялось по увеличению общей жесткости воды. Общая жесткость воды характеризуется суммарным содержанием ионов кальция и магния. В нашем случае нет необходимости определять отдельно содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , т.к. известно, что содержание ионов Mg^{2+} не изменится и увеличение общей жесткости будет соответствовать увеличению содержания ионов Ca^{2+} .

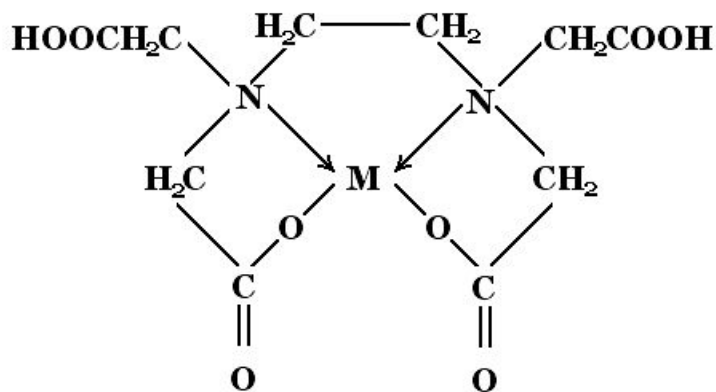
Определение общей жесткости (содержания кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+}) производилось в соответствии с [7] **комплексометрическим методом**, согласно которому производится титрование воды трилоном Б (комплексомом III). Этот метод основан на образовании прочного комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния при участии индикатора кислотного хрома темно-синего. Индикатор представляет собой слабую органическую кислоту, молекулу которой можно изобразить в общем виде HInd, диссоциирующую в растворе на ионы [8]:



Кислотный индикатор образует с катионами комплексное соединение красного цвета. При титровании раствора комплексомом III (трилоном Б) в точке эквивалентности красная окраска переходит в окраску, характерную для свободного индикатора [8].

Комплексон III (трилон Б) – это двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты в виде динатриевой соли.

В результате титрования солей комплексомом III (трилоном Б) происходит образование комплекса типа:



и кислоты.

Отбор проб из ячейки осуществлялся с помощью отборника непосредственно из-под бетонного образца. Выполнялось по три замера, после чего определялось среднее значение жесткости.

В коническую колбу вносилось 100 см^3 отфильтрованной испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 см^3 дистиллированной водой. При этом суммарное количество вещества эквивалента ионов кальция и магния во взятом объеме не превышало $0,5$ моль. Затем прибавлялось 5 см^3 буферного раствора, $5 \div 7$ капель раствора индикатора и сразу же производилось титрование при сильном взбалтывании $0,05 \text{ н.}$ раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке (окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком).

Общая жесткость воды (\mathcal{J}), моль/ м^3 , вычислялась по формуле:

$$\mathcal{J} = \frac{\nu \cdot 0,05 \cdot K \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

где: ν – количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, см^3 ; K – поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б; V – объем воды, взятый для определения, см^3 .

Результаты экспериментальных исследований. Измерения показали, что при отсутствии напряжения pH воды на различных расстояниях от открытой поверхности образца (1 см , 5 см и 10 см) практически не изменялось, и в среднем было равным $pH 7,86$.

При каждом электрическом воздействии pH воды возрастало в соответствии с графиком на рис. 2 с $pH 7,86$ до $pH 8,97$ ($\Delta pH = 0,77$). Соответствующее увеличение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде составило:

$$\Delta C_{pH} = \frac{10^{-(14-8,97)}}{10^{(14-7,86)}} = \frac{10^{-5,03}}{10^{-6,14}} = \frac{10^{6,14}}{10^{5,03}} = \frac{1,38^{10^6}}{0,107 \cdot 10^6} = 12,9 \text{ раз}$$

Зависимость между измеренным синхронно с pH током, проходящим через образец на отрезке времени от 40 мин до 61 мин, представлена на рис. 3. Как видим, с увеличением тока увеличивается pH . При этом наблюдаются два максимума с увеличением и спадом pH . Т.к. раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при таких pH не является пересыщенным, это обусловлено, на наш взгляд, воз-

никновением и растворением в электрическом поле предзародышевых образований $Ca(OH)_2$.

Эта зависимость однозначно подтверждает, что pH раствора увеличивается за счет выноса растворенного $Ca(OH)_2$ из бетонного образца.

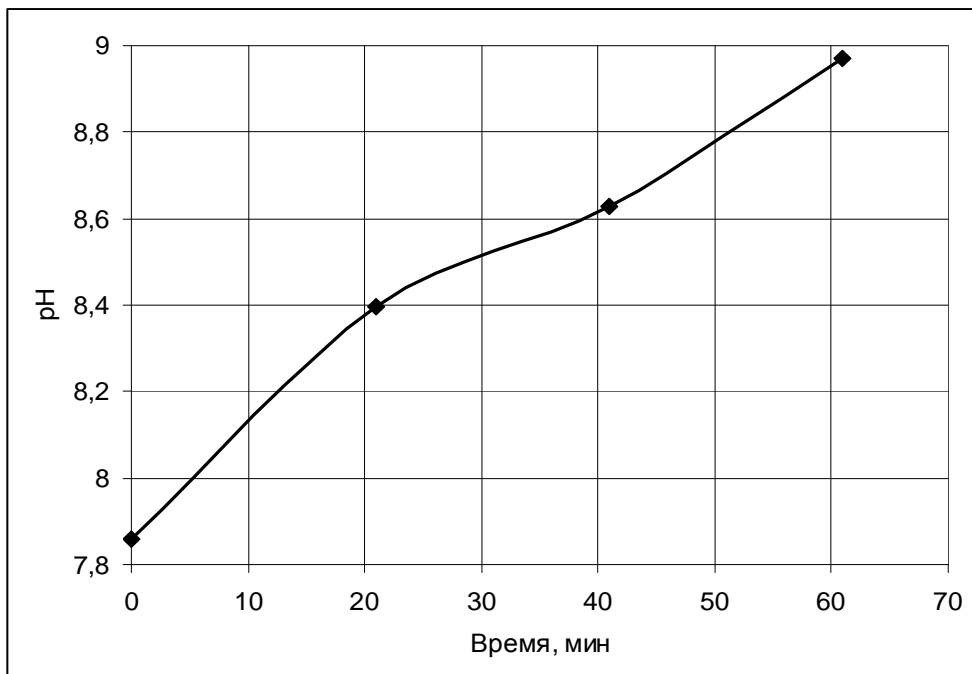


Рис. 2. Изменение во времени pH стоячей воды в ячейке при подаче на находящийся в ней бетонный образец постоянного напряжения $U = 40$ В

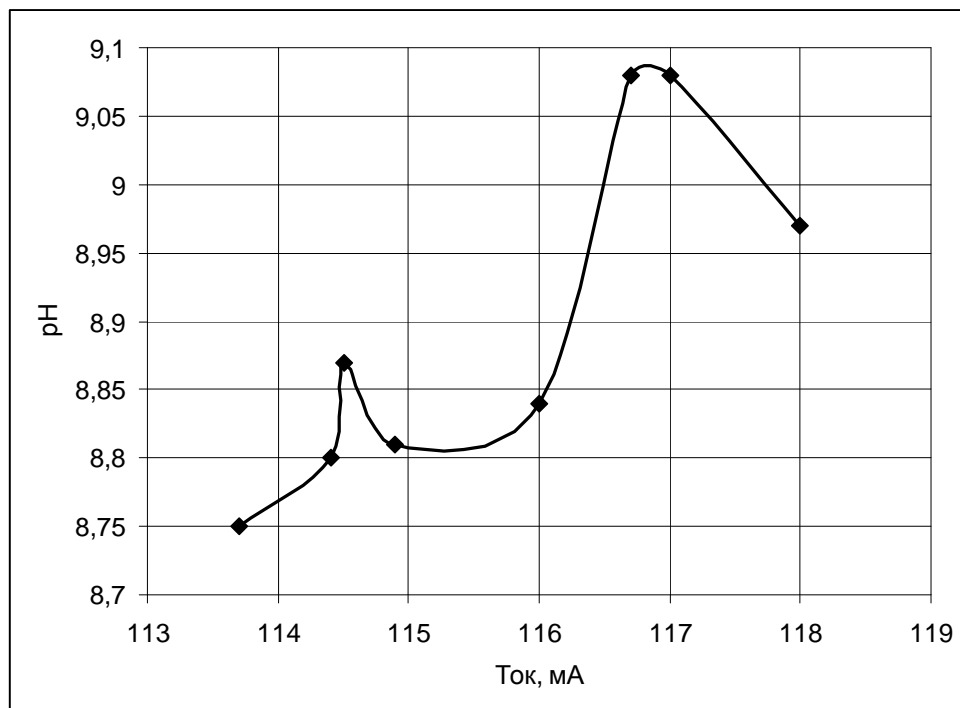


Рис. 3. Зависимость между силой тока, проходящего через бетонный образец, и pH стоячей воды в ячейке.

По данным рН-метрии, пульсирующее однонаправленное электрическое поле приводит к многократному повышению концентрации ионов OH^- в водной среде, в которой находится образец, что обусловлено выносом ионов OH^- из продуктов гидратации цемента бетона, подверженного данному воздействию.

После нахождения бетонного образца в воде при воздействии пульсирующего однонаправленного электрического поля в течение 20 минут общая жёсткость (J) воды в ячейке в среднем повысилась на 0,28 мг-экв/л (таблица и рис. 4). А это значит, что произошёл вынос из образца катионов, повлиявших на общую жесткость воды.

Таблица

Средняя жесткость воды в ячейке с испытуемым образцом до и после электрического воздействия

№ Цикла	Средняя жесткость воды в ячейке до возд. внешнего эл. поля $J_{ср}$, мг-экв/л	Средняя жесткость воды в ячейке после возд. внешнего эл. поля $J_{ср}$, мг-экв/л	Расчетная потеря массы образца Δm , мг
1	5,31	6,036	133,87
2	5,345	5,584	44,07
3	5,393	5,556	30,06
4	5,393	5,537	26,55
5	5,393	5,525	24,34
			$\Sigma=258,9$

По данным [9] катионами, влияющими на общую жесткость (J) являются Co , Ni , Al , Cu , Fe и непосредственно сами катионы Mg и Ca . Однако, в бетонном образце не содержится Co , Ni , Cu и Mg , а есть только Al , Fe и Ca . В чистом виде катионы Al^{3+} и Fe^{3+} в щелочном растворе не существуют [10].

Согласно [9], в жидкой фазе бетона содержится ионов железа до 1 мг/л. Следовательно, вынос Fe происходит в очень незначительных (многократно меньше предела погрешности метода титрования) количествах.

При действии на алюминий водных растворов щелочей (а жидкая фаза бетона представляет собой насыщенный раствор $Ca(OH)_2$) образуются алюминаты – соли, содержащие алюминий в составе аниона [8]:



Т.е. алюминий в жидкой фазе бетона и в воде, окружающей бетон, пред-

ставлен в виде аниона, который не будет вступать во взаимодействие с индикатором и, тем более, с комплексом III. Следовательно, изменение общей жесткости воды обусловлено выходом из бетонного образца катиона кальция (Ca^{2+}).

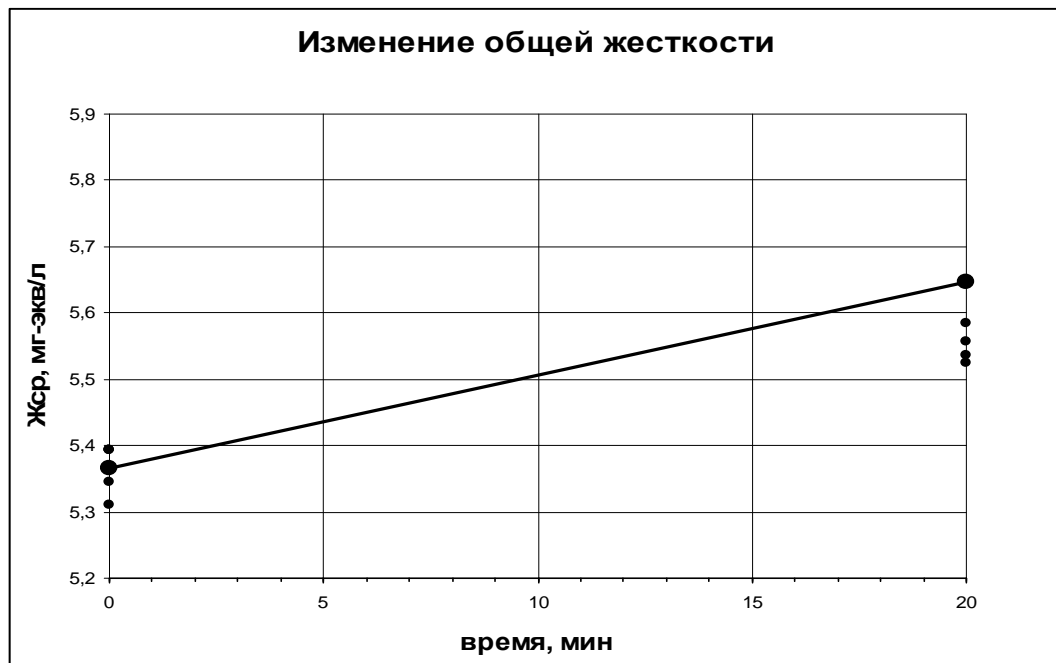


Рис. 4. Изменение концентрации катионов кальция (по общей жесткости) в воде после нахождения бетонного образца под пульсирующим однонаправленным напряжением 40 В

Учитывая изменение общей жесткости воды в ячейке, рассчитана потеря массы образца за один цикл электрического воздействия по формуле:

$$\Delta m_i = 20 \cdot V_i \cdot \Delta G_i \quad (2)$$

$$\Delta G = \mathcal{J}_{2cp} - \mathcal{J}_{1cp} \quad (3)$$

Общая потеря массы образца после i -го цикла электровоздействия:

$$\Delta m_{расч} = \Delta m_1 + \Delta m_2 + \dots + \Delta m_i; \quad (4)$$

где $\Delta m_{расч}$ – расчётная потеря массы образца, мг; $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_i$ – разность общей жесткости воды до измерительного цикла и после (1, 2... i – порядковый номер цикла), мг-экв/л; V_1, V_2, V_i – объём воды в ячейке для каждого цикла измерений, л; $\Delta m_1 + \Delta m_2 + \dots + \Delta m_i$ – потеря массы образца за 1, 2... i -й цикл, мг.

При пересчёте разницы общей жесткости (J) воды до электровоздействия и после него получена разность концентраций при пересчёте на катион кальция. Пересчитав эту разность концентраций с учетом объема воды в ячейке, потеря массы образца за один цикл испытаний составила в среднем 51,77 мг.

Выводы и рекомендации. Измеренные величины pH и общей жесткости воды комплексометрическим методом подтвердили, что пульсирующее однонаправленное электрическое поле вызывает сильное выщелачивание цементного камня в бетоне. Очевидно, что при омывании проточной водой бетона данный процесс существенно интенсифицируется. Такое выщелачивание приводит к выносу портландита CH и C_3S из бетона, понижает основность гидросиликатов кальция ГСК, что, вероятно, может уменьшить прочность бетона в целом. Данные методы оценки выщелачивания цементного камня являются косвенными. Для более точного исследования изменения фазового состава цементного камня следует дополнительно проводить комплекс физико-химических исследований цементного камня, а также физико-механические исследования бетона.

Список литературы: 1. Плугин А.Н. Блуждающие токи на конструкциях, зданиях, и сооружениях, расположенных вблизи электрифицированных постоянным током участков железных дорог / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.] // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті. – 2009. – Вип. 109. – С. 131 – 143. 2. Плугин А.Н. Исследование влияния токов утечки и блуждающих токов на здания и сооружения, расположенные возле электрифицированных железнодорожных путей / [А.Н. Плугин, Ал.А. Плугин, О.С. Борзяк и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 40. – С. 88 – 104. 3. Plugin A.N. Research of influence of leakage currents and stray currents on railways on buildings and constructions / [A.N. Plugin, O. Plugin, O. Borzyak et all.] // 17 Internationale Baustofftagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 23-26 September 2009: Tagungsbericht. – Weimar, 2009. – Band 2. – P. 1151 – 1156. 4. Плугин А.Н. Механизм электрокоррозии бетонных конструкций пульсирующим однонаправленным блуждающим током или током утечки / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, С.В. Мирошниченко и др.] // Науковий вісник будівництва. – 2007. – Вип. 42. – С. 106 – 111. 5. Плугин Ал.А. Исследование влияния величины напряжения пульсирующего однонаправленного постоянного электрического поля на электрокоррозию бетона / Ал.А. Плугин // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – 2010. – Вип. 115. – С. 56 – 67. 6. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика / Р. Бейтс; [пер. с англ. под ред. Б.П. Никольского, М. М. Шульца]. – [2-е изд.]. – Л.: Химия, 1972. – 400 с. 7. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости: ГОСТ 4151-72. – [Дата введения 1974-01-01]. – М.: Госстандарт, 1972. – 7 с. 8. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1972. – 712 с. 9. Курбатова И.И. Химия гидратации портландцемента / И.И. Курбатова. – М.: Стройиздат, 1977. – 159 с. 10. Крешков А.П. Курс аналитической химии / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. – М.: Химия, 1968. – 384 с.