

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕАЛКАЛИНИЗАЦИЯ КАРБОНИЗИРОВАННОЙ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ: ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПО ВЛИЯНИЮ ВРЕМЕНИ И ПЛОТНОСТИ ТОКА

© 2023 г. Ана Каролина Рашадель¹, Веллингтон Мазер^{1,*}

¹Федеральный технологический университет штата Парана, Куритиба, Парана, Бразилия
E-mail: *wmazer@utfpr.edu.br

Поступила в редакцию 07.07.2023; после доработки 10.08.2023

Принята к публикации 22.08.2023

Депассивация армирующих элементов, вызванная снижением щелочности бетона в результате процесса карбонизации, может привести к возникновению коррозии стали. Восстановление щелочности может быть осуществлено методами химической реалкализации (ХР) или электрохимической реалкализации (ЭХР). В связи с этим целью настоящей работы является оценка влияния времени воздействия и плотности тока, используемых в процессе электрохимической реалкализации. Для проведения исследований образцы раствора были сформованы с армирующим стержнем для электрического соединения и выдержаны в течение 24 мес. в камере для карбонизации. По истечении этого срока проверялась глубина карбонизации, затем образцы подвергались процессу электрохимической реалкализации с использованием 3 различных значений тока — 0,5, 1,0 и 1,5 А/м² и выдерживались в течение различных периодов времени (7, 14 и 21 сут.) в процессе восстановления. Дополнительные испытания на абсорбцию, прочность на сжатие, измерение глубины карбонизации, ртутная интрузионная порозиметрия (РИП) и термогравиметрический анализ (ТГА) также проводились на контрольных, карбонизированных и повторно гальванизированных образцах. По результатам испытаний было замечено, что процесс восстановления начинается через 7 дней при использовании наименьшей плотности тока. Также было отмечено лучшее соотношение плотности тока и времени применения, если учесть результаты ртутной интрузионной порозиметрии и термогравиметрического анализа в сочетании с процессом повторной реалкализации.

Ключевые слова: электрохимическая реалкализация, карбонизация, коррозия, ремонт, строительный раствор.

ELECTROCHEMICAL REALKALISATION OF CARBONATED CEMENTITIOUS MATRIX: CHARACTERIZATION RESEARCH TO INFLUENCE OF TIME AND CURRENT DENSITY

Ana Carolina Rachadel¹, Wellington Mazer^{1,*}

¹Univeridade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil
E-mail: *wmazer@utfpr.edu.br

The depassivation of reinforcement caused by the reduction of concrete alkalinity due to the concrete carbonation process can induce the appearance of steel corrosion. The restoration of alkalinity can be done by chemical realkalinization (CRA) or electrochemical realkalinization (ERA) methods. In this context, the present work aims to evaluate the influence of the application time and the current density used in the electrochemical realkalinization process. For the development of the research, mortar samples were molded with a reinforced bar for electrical connection and remained for 24 months in a carbonation chamber. After this period, the carbonation depth that occurred was verified and then the specimens were submitted to the electrochemical realkalinization process using 3 different current values, 0.5, 1.0 and 1.5 A/m² and remained at different periods (7, 14 and 21 days) in the recovery process. Additional tests of absorption, compressive strength, carbonation depth measurements, mercury intrusion porosimetry (MIP) and thermogravimetric analysis (TGA) were also carried out on reference, carbonated and realkalinized specimens. Based on the results of the tests, it was observed that the recovery process starts after 7 days with the lowest current density used. A better current density x application time ratio was also observed considering the results of the mercury intrusion porosimetry and thermogravimetric analysis tests in conjunction with the realkalinization process.

Keywords: Electrochemical Realkalisation. Carbonation. Corrosion. Repair. Mortar.

DOI: 10.31857/S0130308223100032, **EDN:** WZORIP

1. ВВЕДЕНИЕ

В железобетонных конструкциях арматура естественным образом защищена от коррозии высокой щелочностью цементного раствора, сохраняющего пассивирующий слой стали [1].

Низкое качество бетона в сочетании с небольшим слоем покрытия арматуры может породить возникновение очагов коррозии арматуры в результате процесса карбонизации [2]. Карбонизация структуры с последующей коррозией арматуры происходит в основном в районах с высокой концентрацией углекислого газа в окружающей среде, например, в городских условиях [3].

Процесс карбонизации происходит, когда диоксид углерода (CO_2), имеющийся в атмосфере, в процессе диффузии проникает в бетон и растворяется в той воде, которая содержится в порах затвердевшего бетона, с образованием угольной кислоты (H_2CO_3). В основном, кислота реагирует с гидроксидом кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), который имеется в цементном тесте, согласно уравнениям (1) и (2), в результате чего образуется карбонат кальция (CaCO_3) и вода (H_2O):



Нейтрализация щелочей угольной кислотой расходует щелочные продукты теста и вызывает снижение pH до значений, ниже тех, которые необходимы для поддержания пассивации стали [4—6].

Вышеуказанные химические реакции протекают с большей скоростью при влажности воздуха в диапазоне от 50 до 70 % относительной влажности. Когда бетон находится в насыщенном состоянии, проникновение CO_2 происходит очень медленно и в небольших количествах, что затрудняет его реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Когда бетон сухой, проникновение CO_2 хотя и происходит, но воды недостаточно для превращения угольного газа в угольную кислоту [5].

Когда фронт карбонизации достигает арматуры и разрушает пассивный слой, вероятность возникновения коррозии возрастает из-за наличия в среде воды и газообразного кислорода (O_2). Скорость продвижения фронта карбонизации в изделии зависит от характеристик бетона и изделия, таких как: толщина покрытия, уплотнение, соотношение вода/цемент, расход цемента и условия затвердевания [6].

Обзор методов измерения и контроля коррозии был представлен Daniyal и Akhtar [7], которые отметили использование электрохимических методов в качестве неразрушающих. Rocha и др. [8] отметили, что применение минеральных добавок уменьшает глубину карбонизации в растворах самоуплотняющегося бетона. Silva и др. [9] использовали образцы раствора для оценки влияния метода уплотнения на продвижение фронта карбонизации, при этом были отмечены значительные различия между вибрацией и уплотнением.

Исследование способности плотины Итайпу (Бразилия) поглощать CO_2 , проведенное Possan и др. [10], подтверждает влияние воздействия влаги на возможность и скорость карбонизации конструкций. Образцы, извлеченные на уровне погруженного фундамента плотины (насыщенное состояние), показали глубину карбонизации, близкую к нулю, в то время как на вершине плотины, подверженной климатическим колебаниям, показатели достигали 30 мм.

Vu и др. [11] исследовали в течение 5 лет образцы бетона в 5 разных странах в условиях окружающей среды в местах, подверженных воздействию дождя и защищенных от него. Результаты не показали существенной разницы между поведением образцов в разных местах, однако можно было заметить, что количество дождливых дней оказывает большее влияние на глубину карбонизации, чем общее количество осадков в регионе. В краткосрочной перспективе выяснено, чем больше количество дождливых дней, тем ниже скорость карбонизации.

По данным González и др. [12], наиболее распространенным методом восстановления поврежденных карбонизацией элементов является замена поврежденного участка новым бетоном. Этот процесс является дорогостоящим и опасным, к тому же приводит к образованию строительных отходов.

Такие методы, как химическая реалкализация (ХР) и электрохимическая реалкализация (ЭХР), предлагаются в качестве альтернативы традиционному методу ремонта, поскольку они менее опасны для окружающей среды, здоровья и безопасности рабочих [13].

Метод ЭХР основан на пропускании электрического тока через бетон к арматуре с помощью внешней металлической сетки, выполняющей роль анода системы, покрывающей поверхность железобетонного изделия. Источник постоянного тока подключается к аноду и арматуре, которая становится катодом системы. В качестве электролита используется щелочной раствор, покрывающий как сетку, так и изделие [5, 13, 14].

Согласно Banfil [5], используемый электрический ток должен составлять примерно 1 А/м². Mietz [6] рекомендует применять метод в течение 3—14 дней при плотности тока от 0,8 до 2 А/м². С другой стороны, Бертолини и др. [14] отмечают, что результирующая глубина реалкализации зависит от характеристик бетона, таких как тип цемента и соотношение вода/цемент (в/ц). В одном из экспериментов сравнивалась эффективность метода ЭХР путем поддержания тока 1,0 А/м² в течение 3 недель на образцах, изготовленных с соотношением вода/цемент 0,70 и 0,55. Было замечено, что там, где бетон имел большую пористость, внутренний и внешний фронты реалкализации

ции совпадали, в то время как в образцах с в/ц 0,55 между фронтами оставалась карбонизированная полоса.

Для одинаковых значений плотности тока Yeih и Chang [1] наблюдали лучшее восстановление pH бетона с увеличением продолжительности применения метода ЭХР. Авторы также отметили, что при одинаковой продолжительности применения метода эффективность восстановления щелочности деталей возрастает по мере увеличения плотности тока.

Используя ток $1,0 \text{ А/м}^2$ и щелочные растворы карбоната натрия (Na_2CO_3) и карбоната калия (K_2CO_3) с концентрацией 1 М, Гонсалес и др. [3] пришли к выводу, что восстановление pH карбонизированного бетона происходит в основном в первые 5 дней, а для полной реалкализации образцов необходим период в 13 дней.

Bertolini и др. [15] восстанавливали железобетонные колонны колокольни церкви, построенной в 1920-х годах, используя электрохимическую реалкализацию. Авторы отметили, что из-за низкой пористости конструкции вклад электролита в реалкализацию был ниже по сравнению с реакциями, протекающими вокруг арматуры. Таким образом, авторы пришли к выводу, что защита арматуры после проведения обработки в основном обусловлена образованием щелочных ионов вокруг стальных стержней, защищающих их от коррозии.

Reou и Ann [16] исследовали влияние электрохимической обработки на микроструктуру границы раздела сталь—бетон. Они пришли к выводу, что обработка увеличила количество гидроксида кальция, присутствующего в тесте, на 12 %, а также показала, что это соединение не образует сплошного слоя в области сопряжения с арматурой. Также было замечено, что пористость вокруг стали увеличивается при применении электрохимического метода и связана с величиной приложенного электрического тока.

Чтобы устранить существующий пробел в исследованиях по восстановлению карбонизированного бетона, Ribeiro и др. [17] изучили влияние типа цемента, соотношения вода/цемент и арматурного покрытия на метод электрохимической реалкализации и его эффективность в перепасивании арматуры. Авторы использовали ток 2 А/м^2 , титановую сетку и 1М раствор карбоната натрия (NaCO_3). Как и в исследованиях Banfill [5] и Bertolini и др. [15], было отмечено, что электролиз вокруг арматуры является наиболее важным процессом в восстановлении щелочного pH рядом с арматурой. Было показано, что тип цемента влияет на запас щелочных продуктов в тесте, и чем меньше этот запас, тем больше времени и тока требуется для завершения обработки. Результаты, представленные в исследовании, подтверждают, что соотношение вода/цемент обратно пропорционально удельному сопротивлению бетона.

Zou и др. [18] использовали составы, содержащие летучую золу и доменный шлак, для изучения влияния минеральных добавок на продвижение фронта реалкализации и карбонизационную стойкость бетона. Авторы отметили, что использование минеральных добавок способствует более интенсивному продвижению фронта карбонизации, а также фронта реалкализации, что согласуется с результатами исследований, представленных Khan и Lyns-dale [19] и Kurda и др. [20].

В исследовании, проведенном Aguirre-Guerrero и Gutiérrez [21], получены результаты, противоречащие данным Zou и др. [18]. В последнем исследовании было отмечено значительное повышение эффективности метода электрохимической реалкализации при увеличении времени его применения с 3 до 21 дня. Этого не наблюдается для бетонов с добавлением метакрилатной летучей золы, которые показывают более низкую эффективность метода по сравнению с эталонным бетоном через 15 суток применения реалкализации.

Tissier и др. [22] использовали метод ЭХР для обработки исторических зданий, подвергшихся воздействию хлоридов и карбонизации, и сравнили одновременное воздействие с действием только одного из внешних агентов. Используемый электрохимический метод позволил достичь степени извлечения хлоридов 90 % и повысить pH до значений около 10, что показало важность повышения pH в отношении скорости коррозии арматуры.

С другой стороны, Zhu и др. [23], изучая влияние электрохимической реалкализации на образцы в течение 4, 10, 13 месяцев и 7 лет, отметили, что через 7 лет все стержни были депассивированы, что указывает на необходимость проведения исследований по снижению проницаемости бетона после выполнения этой методики.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящего исследования является анализ зависимости плотности тока от времени воздействия на эффективность процесса электрохимической реалкализации цементных матриц. Для этого использовались образцы цементного раствора, внутри которых находился стальной стержень для подключения к электрической цепи. Образцы подвергались электрохимической реалкализации с использованием 3 токов и 3 периодов времени. Результаты показали эффективность метода и различия между плотностью тока и временем воздействия.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Материалы

а) Цемент

Для проведения исследований использовали портландцемент CPV-ARI-RS, так как он имеет наименьшее количество добавок среди бразильских цементов. Его химические, физические и механические характеристики приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химические характеристики CPV-ARI

Показатели	Химический анализ			
	Состав, %			
	LF	MgO	SO ₃	IR
Предельные значения NBR 16697	≤ 6,5	*	≤ 4,5	*
Среднее	4,6	5,8	3,3	11,5
СКО	0,5	0,1	0,2	1,4
Минимум	3,7	5,4	2,8	9
Максимум	5,6	5,9	3,7	14,2

Источник: производитель

* — не определялось

Таблица 2

Физические и механические характеристики

Показатели	Физические и механические										
	Тонкость помола, %		Уд. поверхность по Блейну	Вода, %	Время схватывания		Тепловое расширение, %	Прочность на сжатие, МПа			
	#200	#325	см²/г		Начало, мин	Конец, мин		1 день	3 дня	7 дня	28 дней
Предельные значения 16697	≤ 6,0	*	≥ 3000	*	≥ 60	≤ 600	≤ 5,0	≥ 11,0	≥ 24,0	≥ 34,0	*
Среднее	0,1	1,1	5028	30,2	231	295	0,4	21,6	31,7	37,7	48,3
СКО	0,1	0,6	145	0,4	17	20	0,4	1,1	1,3	1,1	1,2
Минимум	0	0,6	4760	29,4	205	265	0	20,2	30,1	36	47,1
Максимум	0,3	2,4	5260	31	255	325	0,1	23,8	34,8	39,8	51,6

Источник: производитель

* — не определялось

б) Армирование

Для изготовления образцов применяли прутки из стали СА-60 диаметром 4,2 мм. Прутки были нарезаны на куски длиной 13 см таким образом, чтобы при помещении внутрь образца часть их была свободна и позволяла соединить их с электрическими кабелями.

в) Мелкий заполнитель

В качестве мелкого заполнителя использовали искусственный песок осадочного происхождения розоватого цвета, с модулем крупности 2,45 и максимальным характерным размером 4,8 мм, относящийся к оптимальной зоне NBR 7211 [24]. На рис. 1 приведена гранулометрическая кривая используемого песка.

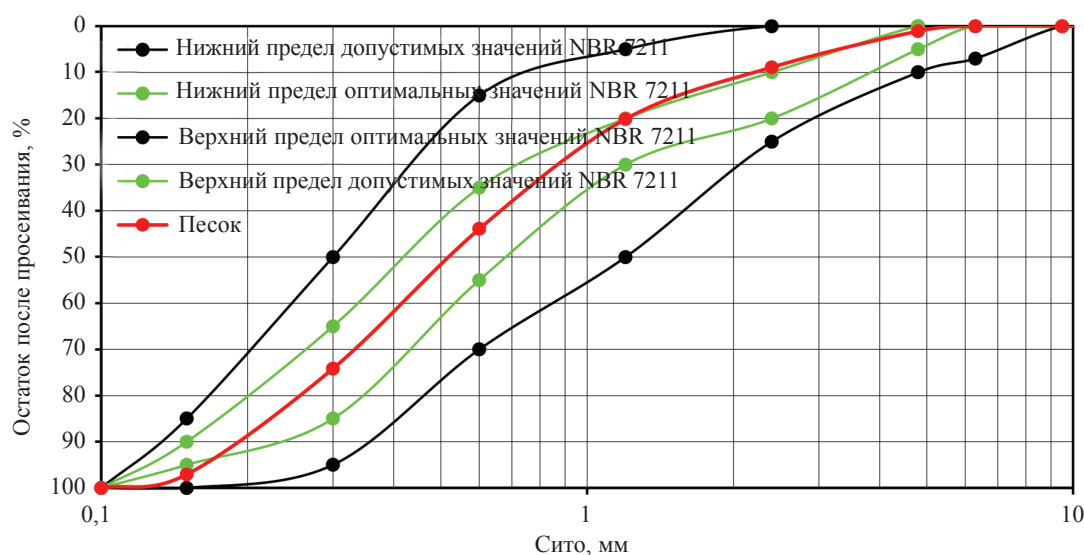


Рис. 1. Распределение размера частиц.

г) Металлическая сетка и щелочной раствор

На основании исследований, проведенных Aguirre-Guerrero, Gutiérrez [21] и Lachovicz [25], было принято решение использовать для сборки системы электрохимической реалкализации сетку из нержавеющей стали. Металлическая сетка была разрезана на прямоугольные куски с примерными размерами $0,17 \times 0,1$ м, чтобы полностью обхватить боковые стороны испытуемых образцов армированных растворов.

Щелочной раствор готовился из порошкообразного карбоната кальция (Na_2CO_3) и воды в концентрации 5,0 мас. %. Учитывая, что молярная масса карбоната натрия составляет 106 г/моль, был получен раствор концентрацией 0,5 М.

д) Электрическая схема

Для сборки ячейки электрохимической реалкализации использовали одноканальный источник постоянного тока марки Minira, модель DC-MPS 3005, с максимальной силой тока 5 А.

2.2. Методы

а) Получение образцов

Все образцы имели цилиндрическую форму диаметром 5 см и высотой 10 см. Для каждого эксперимента было изготовлено по 6 образцов, чтобы уровень статистической значимости составлял 5 %. Была принята следующая номенклатура: 1) эталонные образцы — соответствуют образцам, которые находились во влажной камере до проведения испытаний и были изготовлены из обычного раствора, состав которого приведен ниже; 2) карбонизированные образцы — образцы раствора, находившиеся в течение 24 месяцев в камере для карбонизации; 3) образцы для реалкализации, находившиеся в камере для карбонизации в течение 24 месяцев и имевшие стальной стержень для осуществления электрического соединения.

Для каждого сочетания силы тока и времени образцы были отнесены к категориям «А», «В» и «С», причем «А» подвергался воздействию $0,5 \text{ А/м}^2$, «В» — 1 А/м^2 , а «С» — $1,5 \text{ А/м}^2$. Остальные обозначения (7D, 14D и 21D) относятся к времени протекания процесса реалкализации.

Табл. 3 показывает количественные характеристики образцов для каждого проводимого эксперимента.

Карбонизированные образцы были также подвергнуты испытаниям методом ртутной интрузионной порозиметрии (РИП) и термогравиметрического анализа (ТГА). Для каждого эксперимента отбирался образец, расположенный близко к поверхности, и образец, расположенный близко к арматуре. Степень реалкализации также проверялась путем определения pH реалкалинизированных образцов с помощью потенциометрии с ионоселективными электродами.

Таблица 3

Количественные характеристики образцов

Смеси	Эксперименты					
	Плотность тока, А/м²	Время, дни	Прочность на сжатие		Абсорбция	Реалкализация
			28 дней	Карбонизированные		
Эталонные			6	6	6	—
Карбонизированные				6	6	—
A 7D	0.5	7	—	—	—	6
A 14D	0.5	14	—	—	—	6
A 21D	0.5	21	—	—	—	6
B 7D	1	7	—	—	—	6
B 14D	1	14	—	—	—	6
C 7D	1.5	7	—	—	—	6
C 14D	1.5	14	—	—	—	6
					Всего	72

б) Смесь

Для облегчения проникновения углекислого газа (CO₂) был изготовлен раствор с высокой пористостью, в котором использовалась смесь с высоким содержанием песка и соотношением вода/цемент. Расход цемента составил 314 кг/м³ раствора при соотношении вода/цемент 0,65 и смеси 1 : 6 : 0,65.

в) Формование и затверждение

Были отформованы цилиндрические образцы раствора диаметром 5 см и высотой 10 см, чтобы добиться примерно минимального номинального покрытия арматуры 2,5 см в железобетонных плитах для класса агрессивности II, для городской среды, описанного в NBR 6118 [26].

Формование образцов производилось в соответствии с NBR 7215 [27]. После уплотнения последнего слоя в центр каждого образца был вставлен стальной стержень диаметром 4,2 мм и длиной около 13 см для реалкализации с целью будущего подключения электрической цепи.

г) Карбонизация

Образцы были разложены на пустых полках, чтобы каждый мог контактировать с атмосферой, насыщенной CO₂, и находились в карбонизационной камере с июня 2018 г. по июнь 2020 г. в общей сложности 24 мес. Три раза в неделю камера регулировалась для поддержания концентрации углекислого газа внутри нее. В табл. 4 приведены средние значения влажности, температуры и концентрации CO₂, поддерживаемые в карбонизационной камере.

Таблица 4

Условия, поддерживаемые в карбонизационной камере

Влажность, %	Температура, °C	Содержание CO ₂ , %
78	23	8,29

д) Электрохимическая реалкализация

Для снижения удельного сопротивления раствора и облегчения проведения тока по цепи образцы предварительно пропитывались водой. После завершения образец разрезался циркулярной пилой в поперечном направлении на расстоянии 1 см от основания. Этот разрез выполнялся для проверки стадии карбонизации образцов после их хранения в карбонизационной камере в течение 24 месяцев.

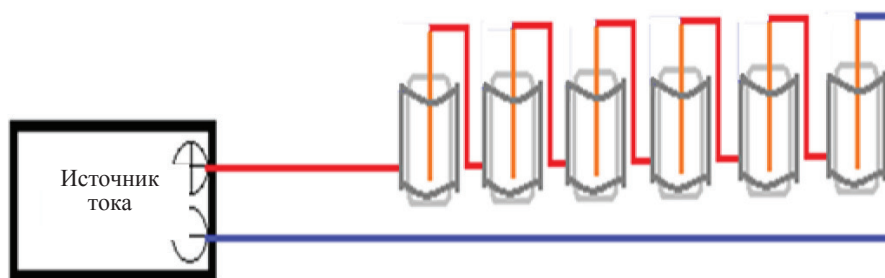


Рис. 2. Схема системы реалкализации.

Образцы были пронумерованы от СР 1 до СР 6 и соединены последовательно таким образом, что металлическая сетка СР 1 была подключена к положительному полюсу выпрямителя тока, а стальной пруток СР 6 — к отрицательному полюсу выпрямителя тока.

Сборка схемы электрохимической реалкализации осуществлялась в соответствии с рис. 2.

Последовательное подключение схемы обусловлено тем, что в этом случае через все образцы будет проходить одинаковый ток. В этом случае возможны различия в значениях напряжения, приложенного к каждому образцу, если их удельное сопротивление различно.

Для каждой комбинации плотности тока (0,5, 1 и 1,5 А/м²) и времени (7, 14 и 21 день) к выпрямителю тока последовательно подключались шесть образцов. Регулировка тока проводилась ежедневно в соответствии с табл. 5, приведенной ниже, и как показано на рис. 3.

Таблица 5

Плотность тока				
Площадь, м ²		Плотность тока, А/м ²		
1 образец	6 образцов	0,5 А/м ²	1 А/м ²	1,5 А/м ²
0,02	0,09	0,05	0,09	0,14

Рис. 3. Система для реалкализации: смесь А — 0,5 А/м².

Для проверки влияния карбонизации и электрохимической реалкализации были проведены дополнительные испытания: абсорбция, прочность на сжатие, измерение глубины карбонизации, ртутная интрузионная порозиметрия (РИП) и термогравитометрический анализ (ТГА).

Учитывая, что процесс электрохимической реалкализации проводился при различных плотностях тока и разном времени воздействия, для каждого процесса были проведены измерения глубины карбонизации, МИП и ТГА для определения влияния этих параметров, а также определение pH методом потенциометрии с использованием ионоселективных электродов.

2.3. Испытания

а) Абсорбция

Испытания образцов раствора на абсорбцию проводились в соответствии с требованиями стандарта NBR 9778 [28]. Для проведения испытаний использовали по шесть образцов каждой группы — контрольных и карбонизированных. Поскольку поведение карбонизированного бетона по этому свойству уже хорошо известно, данное испытание было проведено для определения характеристик материала.

б) Прочность на сжатие

Испытание проводилось в соответствии с NBR 5739 [29] на оборудовании EMIC DL-30. Испытывались контрольные образцы, которые находились в камере влажности в течение 28 суток, и образцы, подвергнутые карбонизации в камере карбонизации в течение 24 месяцев. Поскольку поведение карбонизированного бетона по этому свойству уже хорошо известно, данное испытание было проведено для определения характеристик материала.

в) Глубина карбонизации

Для определения глубины карбонизации образцы, подлежащие реалкализации, разрезали в поперечном направлении, примерно на 1 см выше основания, чтобы получить срез образца.

После разрезания образцы опрыскивались 1 %-м раствором фенолфталеина для определения глубины карбонизации после пребывания в карбонизационной камере, как показано на рис. 4.



Рис. 4. Образцы, покрытые раствором фенолфталеина.

По окончании процесса электрохимической реалкализации образцы были расколоты в продольном направлении для проверки степени реалкализации.

Для проверки эффективности метода электрохимической реалкализации на исследуемые образцы вновь наносился раствор фенолфталеина.

з) *Ртутная интрузионная порозитометрия (МИП)*

Испытание методом ртутной интрузионной порозитометрии проводилось с использованием оборудования Quantachrome, модель PoreMaster 33. Диапазон давлений в оборудовании может изменяться от 0,2 до 33 000 psi, а диапазон размеров пор — от 1100 до 0,0064 мкм. Анализ пористости заключается в получении распределения диаметров пор по данным «давление—объем» при проникновении ртути в пористый материал.

д) *Термогравиметрический анализ (ТГА)*

Для проведения термогравиметрических испытаний использовалось оборудование модели RB-3000-20 фирмы BR Engenharia, без функции отвода азота, изменяющее температуру от 25 до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин. Оборудование состоит из электронных весов с чувствительностью 0,01 г. Система нагрева осуществляется металлическим электродом сопротивления, соединенным с огнеупорным бетоном, с изоляцией из керамического волокна, который может достигать температуры до 1200 °C. Для образцов с тремя токами и различным временем нагрева проводился термогравиметрический анализ (ТГА), который иллюстрирует изменение массы в зависимости от температуры и времени, и дифференциальный сканирующий калориметрический анализ (СКА).

е) *Потенциометрия с ионоселективными электродами*

В качестве оборудования использовался флуориметр BenchTop, pH 0-14, модель K-39-1014B, со стеклянным электродом модель K38-1465. Образцы собирались из 2 г фрагментов ступки, прошедших через сито 0,15 мм, разбавленных в 10 мл дистиллированной воды. После разбавления измеряли pH раствора.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Абсорбция

Результаты испытания на абсорбцию для эталонных образцов, находившихся в течение 28 дней в камере влажности, и карбонизированных образцов, находившихся в течение 24 месяцев в камере карбонизации, представлены в табл. 6, в среднем по 6 образцам.

Таблица 6

Результаты испытаний на абсорбцию

	Эталонные, %	Карбонизированные, %
Среднее	5,70	3,39
Стандартное отклонение	0,012	0,009
Коэффициент вариации, %	21,75	26,31

Результаты испытаний показывают, что некарбонизированные контрольные образцы обладают большей абсорбцией, чем карбонизированные, согласно дисперсионному анализу, проведенному с доверительной вероятностью 95 %. Этот результат подтверждает теорию о том, что процесс карбонизации снижает пористость бетона за счет осаждения частиц карбоната кальция, закрывающих его поры; этот эффект также наблюдается в [30—32].

3.2. Прочность на сжатие

Контрольные образцы были испытаны через 28 дней для определения прочности на сжатие смеси, использованной для экспериментов. Через 24 месяца были испытаны еще 4 контрольных образца, которые показали аналогичные результаты по прочности на сжатие, причем статистические различия не были подтверждены тестом ANOVA. Карбонизированные образцы были испытаны через 24 месяца в камере карбонизации.

Таблица 7

Результаты измерений прочности на сжатие

	Эталонные (28 дней), МПа	Эталонные (24 месяца), МПа	Карбонизированные, МПа
Среднее	21,2	22,5	25,8
Стандартное отклонение	2,0	1,7	2,6
Коэффициент вариации, %	9,29	7,64	10,23

Средние результаты, полученные в ходе испытаний на прочность при сжатии, представлены в табл. 7.

Карбонизированные образцы показали более высокую прочность на сжатие, чем контрольные, при доверительном уровне 95 % при дисперсионном анализе. Это может свидетельствовать о влиянии уменьшения пористости, вызванного кристаллизацией продуктов процесса карбонизации, что приводит к увеличению механической прочности; этот эффект также наблюдался в работах Banfill [5], Morandeau и др. [32], Cui и др. [31].

3.3. Электрохимическая реалкализация

На рис. 5 приведены фотографии образцов, покрытых раствором фенолфталеина. На рис. 5а представлен материал, подвергнутый воздействию тока $0,5 \text{ А/м}^2$ в течение 7 дней. Образцы, подвергшиеся реалкализации в течение 14 дней при токе $0,5 \text{ А/м}^2$, показаны на рис. 5б, а образцы, выдержанные в течение 21 дня при том же токе, на рис. 5в.

Образцы, подвергшиеся воздействию тока $1,0 \text{ А/м}^2$ в течение 7 и 14 дней, показаны на рис. 5з и д. Образцы, подвергавшиеся в течение 7 дней воздействию тока $1,5 \text{ А/м}^2$, показаны на рис. 5е.

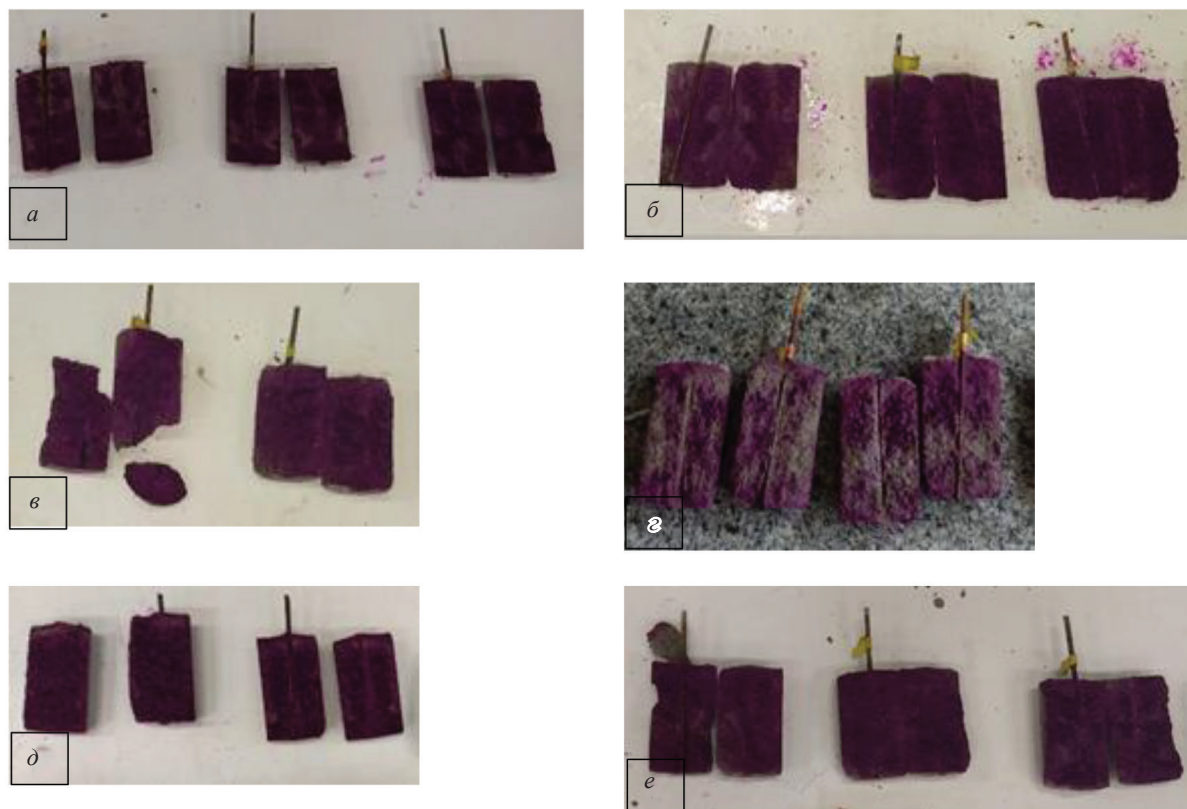


Рис. 5. Реалкалинизированные образцы: 7 дней — $0,5 \text{ А/м}^2$ (а); 14 дней — $0,5 \text{ А/м}^2$ (б); 21 дней — $0,5 \text{ А/м}^2$ (в); 7 дней — $1,0 \text{ А/м}^2$ (з); 14 дней — $1,0 \text{ А/м}^2$ (д); 7 дней — $1,5 \text{ А/м}^2$ (е).

На рис. 5 видно, что при всех плотностях тока и времени работы системы образцы приобрели карминово-красный цвет, что свидетельствует о восстановлении щелочного pH и эффективности процесса электрохимической реалкализации, а при сравнении с рис. 4 видно, что произошло изменение цвета от бесцветного, что свидетельствует о pH ниже 10, до карминово-красного, что свидетельствует о pH выше 11.

На рис. 5а—в показано поведение образцов, подвергнутых воздействию тока силой 0,5 А/м² в течение 7, 14 и 21 дня соответственно, и можно заметить, что уже через 7 дней после нанесения раствора фенолфталеина наблюдалось изменение цвета. Через 14 дней использования способа почти все сечение уже подверглось реалкализации, а через 21 день весь бетон уже восстановился. González и др. [3] также наблюдали начало восстановления щелочности системы через 5 дней после применения метода, а полное восстановление — через 13 дней.

На рис. 5г, д показаны образцы, подвергнутые воздействию тока 1,0 А/м² с периодом приложения 7 и 14 суток соответственно, где также можно наблюдать начало процесса реалкализации с 7 суток, а на 14 сутки уже произошло восстановление по всему сечению образцов. На рис. 5е показан процесс восстановления при подаче тока 1,5 А/м² с периодом приложения 7 дней, где наблюдается полное восстановление образца.

Между образцами 1—6 имеются различия в цвете, что может свидетельствовать о том, что последовательное подключение образцов к одному источнику постоянного тока не столь эффективно. Например, при токе 0,5 А/м², подаваемом в течение 21 дня, образец 1 имеет розоватый цвет в своей внешней области, что свидетельствует об эффективности процесса химической реалкализации, происходящего от поверхности к внутренней части за счет проникновения щелочного раствора в цементную матрицу.

Образцы 2—4 имеют более однородный цвет по всей длине, что свидетельствует о действии как химического, так и электрохимического процессов реалкализации. С другой стороны, образцы 5 и 6 имеют розовый цвет только в области вокруг арматуры и у основания образца, что указывает на изменение pH в щелочную сторону в результате электрохимической реалкализации и влияние химической реалкализации за счет капиллярного впитывания раствора на дне емкости, куда были помещены образцы.

Учитывая, что образцы 1 и 6 являются точками соединения цепи с источником постоянного тока, можно предположить, что эти точки соединения влияют на работу системы. Аналогичные условия наблюдаются и в других группах образцов, подвергнутых реалкализации, однако с меньшим временем применения. Yeih и Chang [1] также наблюдали увеличение pH с увеличением времени применения или с увеличением приложенного тока в системе электрохимической реалкализации.

3.4. Ртутная интрузионная порозитометрия (МИП)

Результаты испытаний методом ртутной интрузионной порозитометрии, проведенных на образцах 1, 3 и 6, подвергнутых электрохимической реалкализации в течение 14 дней, в среднем приведены в табл. 8.

Таблица 8

Ртутная интрузионная порозитометрия (МИП)

Образец	0,5 А/м ²	1,0 А/м ²	1,5 А/м ²
Среднее	3,15	3,74	4,15
Стандартное отклонение	0,44	0,60	1,04
Нижний предел	2,71	3,14	3,11
Верхний предел	3,59	4,33	5,18
Карбонизированные	2,72		
Эталонные	3,29		

Можно заметить, что процесс карбонизации уменьшил пористость цементной матрицы, что соответствует поведению, наблюдаемому Morandea и др. [32] и Cui и др. [31]. Применение электрохимической реалкализации привело к увеличению пористости, что также было отмечено

Reou и Ann [16]. Исключение составили образцы, подвергнутые току $0,5 \text{ A/m}^2$, которые по результатам дисперсионного анализа с доверительной вероятностью 95 % имели ту же пористость, что и контрольные, и газированные образцы. Однако другие приложенные токи привели к увеличению пористости с тем же уровнем достоверности.

Учитывая, что пористость карбонизированного образца статистически равна пористости образца А, можно полагать, что плотность тока $1,0 \text{ A/m}^2$ представляет собой переходное значение, начиная с которого частицы карбоната кальция, образовавшиеся в процессе карбонизации, начинают реагировать за счет процессов реалкализации, увеличивая пористость цементной матрицы.

3.5. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Результаты, полученные при проведении термогравиметрического анализа электрохимической реалкализации образцов групп «А» ($0,5 \text{ A/m}^2$), «В» ($1,0 \text{ A/m}^2$) и «С» ($1,5 \text{ A/m}^2$), внешней (лицевой) и внутренней (арматурной) частей образцов, приведены на рис. 6.

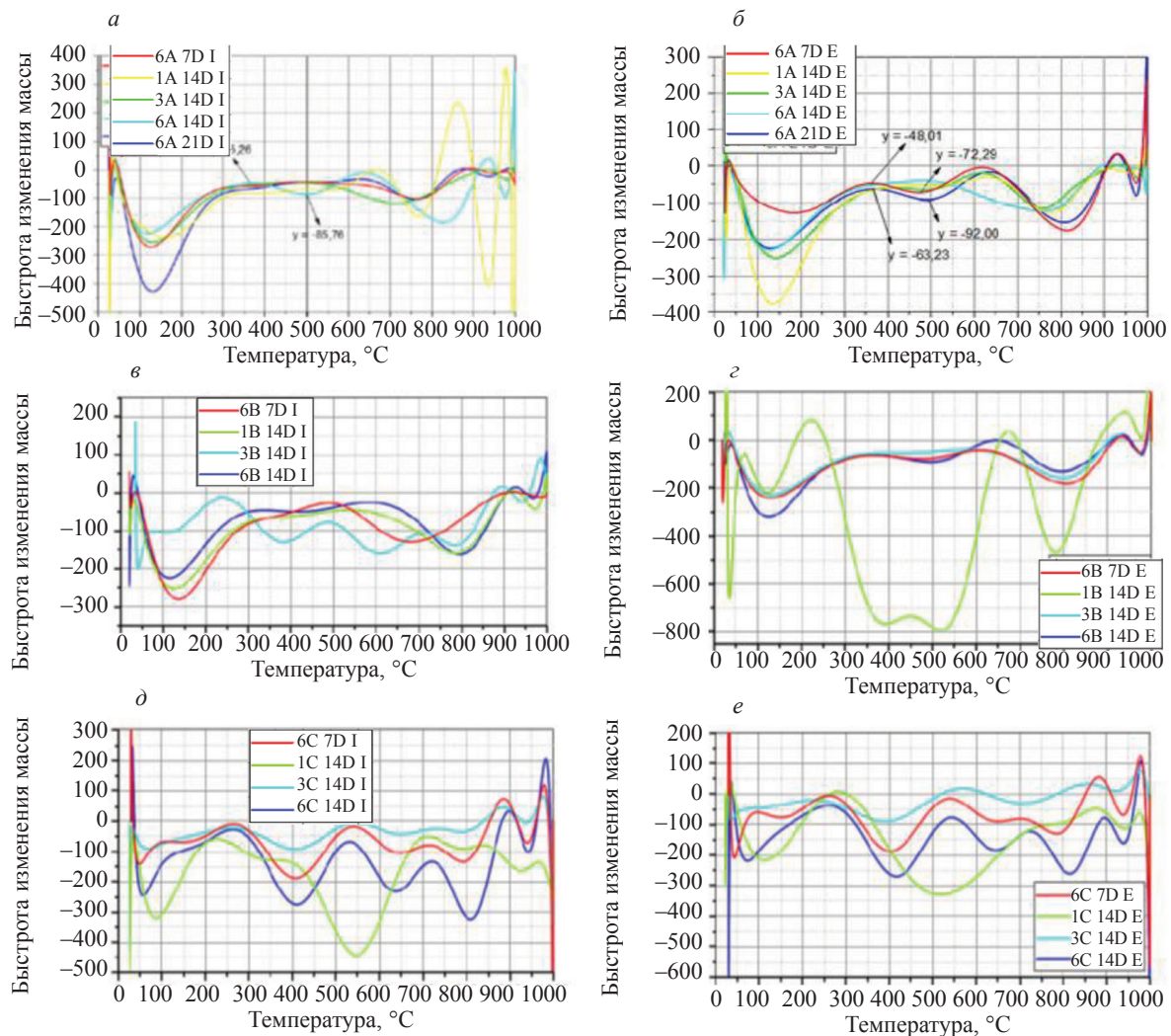


Рис. 6. Результаты ТГА.

На рис. 6а, б показаны потери массы образцов, подвергнутых процессу электрохимической реалкализации при плотности тока $0,5 \text{ A/m}^2$ в течение 7, 14 и 21 суток в области контакта со стальными стержнями (см. рис. 6а) и с лицевой стороны образца (см. рис. 6б), где можно наблю-

дать большее изменение массы при температуре, близкой к 800 °С, что свидетельствует о наличии CaCO_3 , и меньшее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, изменение массы которого происходит при температуре, близкой к 450 °С. В образце в области, близкой к арматуре, можно наблюдать изменение массы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при сроке 14 сут., что свидетельствует о начале процесса реалкализации, а в образце с лицевой стороны образца это изменение можно наблюдать уже при сроке 7 сут. Эти результаты согласуются с исследованиями Dos Reis и др. [33] и Tam и др. [34], которые отмечают, что в карбонизированных образцах больше CaCO_3 и меньше $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что также согласуется с результатами Gonzalez и др. [3], которые указывают на начало восстановления с 5 сут.

На рис. 6в, г показаны результаты образцов с армированием и лицевой поверхностью, подвергнутых воздействию плотности тока 1 А/м², а на рис. 6д, е — образцы, подвергнутые воздействию плотности тока 1,5 А/м², и во всех случаях можно наблюдать увеличение потери массы в диапазоне температур 450 °С, что указывает на увеличение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, продукта, образующегося в процессе реалкализации, что согласуется с результатами, полученными Reou и Ann [16], которые также наблюдали увеличение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате электрохимической реалкализации.

3.6. Потенциометрия ионоселективными электродами

Образцы карбонизированного бетона до электрохимической реалкализации имели в среднем pH, равный 9,3. После процесса реалкализации было установлено, что pH растворов изменяется от 11,5 для образцов, выдерживаемых при токе 0,5 А в течение 7 суток, до 13,3 для образцов, выдерживаемых при токе 1,5 А в течение 7 суток.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данной работы было изучение влияния плотности тока и длительности его применения на эффективность метода электрохимической реалкализации цементных матриц.

Качественный аэрозольный тест фенолфталеина показал схожие результаты между группами, что свидетельствует о том, что приложение плотности и силы тока 0,5 А/м² уже на 7 суток было бы достаточно для начала процесса восстановления части pH. Несмотря на это, одного фенолфталеинового теста оказалось недостаточно для определения влияния изменения силы электрического тока и времени применения методики на ее способность восстанавливать щелочность пасты.

Испытание методом ртутной интрузионной порозиметрии показало, что увеличение плотности тока приводит к увеличению пористости материала. Статистически значимая разница наблюдалась только между плотностями тока 0,5 и 1,5 А/м², что указывает на то, что плотность тока 1,0 А/м² является переходной зоной между наименее эффективным значением тока и наиболее эффективным в плане обратимой карбонизации.

Результаты термогравиметрического анализа, подтверждающие результаты порозиметрических испытаний, показывают наибольшие потери массы после температуры 400 °С при плотности тока 1,5 А/м², что свидетельствует о том, что чем больше плотность тока, тем больше изменения в микроструктуре бетона.

При количественном определении pH была подтверждена реалкализация всех образцов для всех плотностей тока, причем при токе 1,5 А/м² наблюдались более высокие значения pH.

Авторы благодарят Многопользовательский центр по определению характеристик материалов UTFPR-CT—CMCM за проведение испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeih W., Chang J.J. A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete // Construction and building materials. 2005. No. 19. P. 516—524.
2. Broomfield J.P. Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair / 2 ed. Taylor & Francis group, New York. 2007.
3. González F., Fajardo G., Arliguie G., Juárez C.A., Escadeillas G. Electrochemical realkalisation of carbonated concrete: an alternative approach to prevention of reinforcing steel corrosion // International Journal of Electrochemical Science. 2011. No. 6. P. 6332—6349.
4. Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem // Chemical Engineering Science. 1991. V. 46. No. 5/6. P. 1333—1338.
5. Banfill P.F.G. Features of the mechanism of electrolytic re-alkalisation and desalination treatments for reinforced concrete / In: Rn. Swamy (ed.), corrosion and corrosion protection of steel in concrete: proceedings of the international conference, 1994. P. 1489—1498, sheffield academic press.

6. *Mietz I.J.* Electrochemical realkalisation for rehabilitation of reinforced concrete structures // *Materials and Corrosion*. 1995. No. 46. P. 527—533.
7. *Daniyal M., Akhtar S.* Corrosion assessment and control techniques for reinforced concrete structures: a review // *Journal of Building Pathology and Rehabilitation* 5:1. 2020. <https://doi.org/10.1007/s41024-019-0067-3>
8. *Rocha A.K.A., Diniz H.A.A., Anjos M.A.S., Barbosa N.P., Araujo A.R.C.* Estudo da carbonatação acelerada em argamassas de cimento com elevados teores de adições minerais. 2021. rct v.7.
9. *Silva R.G.R., Magalhães A.G., Campos C.A., Silva I.R.* Assessment of the effect of changes in consolidation conditions in the advance of the carbonation front in cementitious matrix composites // *Rev. Ibracon Estrut. Mater.* 2021. V. 14. No. 5. e14512.
10. *Possan E., Thomaz W.A., Aleandri G.A., Felix E.F., Santos A.C.P.* CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: a case study // *Case Studies In Construction Materials*. 2017. No. 6. P. 147—161.
11. *Vu T.H., Pham G., Chonier A., Brouard E., Rathnarajan S., Pillai R., Gettu R., Santhanam M., Aguayo F., Folliard K.J., Thomas M.D., Moffat T., Shi C., Sarnot A.* Impact of different climates on the resistance of concrete to natural carbonation // *Construction and Building Materials*. 2019. No. 2016. P. 450—467.
12. *González J.A., Cobo A., González M.N., Otero E.* On the effectiveness of realkalisation as a rehabilitation method for corroded reinforced concrete structures // *Material and Corrosion*. 2000. No. 51. P. 97—103.
13. *Miranda J.M., González J.A., Cobo A., Otero E.* Several questions about electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures // *Corrosion Science*. 2006. No. 48. P. 2172—2188.
14. *Bertolini L., Carsana M., Redaelli E.* Conservation of historical reinforced concrete structures damaged by carbonation induced corrosion by means of electrochemical realkalisation / In: *Proceedings of the 2nd Fib International Congress*. 2006.
15. *Bertolini L., Carsana M., Redaelli E.* Conservation of historical reinforced concrete structures by means of electrochemical realkalisation // *Journal Of Cultural Heritage*. 2008. No. 9. P. 376—385.
16. *Reou J.S., Ann K.Y.* The distribution of hydration products at the steel-concrete interface for concretes subjected to electrochemical treatment // *Corrosion Science*. 2010. No. 52. P. 2197—2205.
17. *Ribeiro P.H.L.C., Meira G.R., Ferreira P.R.R., Perazzo N.* Electrochemical realkalisation of carbonated concretes: influence of material characteristics and thickness of concrete reinforcement cover // *Construction and Building Materials*. 2013. No. 40. P. 280—290.
18. *Zou Z., Wu J., Yu W., Wang Z.* Influence of mineral admixture on the electrochemical realkalisation of carbonated concrete // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2017. V. 29.
19. *Khan M.I., Lynsdale C.J.* Strength, permeability and carbonation of high-performance concrete // *Cement and Concrete Research*. 2002. No. 32. P. 123—131.
20. *Kurda R., Brito J., Silvestre J.D.* Carbonation of concrete made with high amount of fly ash and recycled concrete aggregates for utilization of CO₂ // *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. No. 29. P. 12—19.
21. *Aguirre-Guerrero A.M., Gutiérrez R.M.* Efficiency of electrochemical realkalisation treatment on reinforced blended concrete using ftir and tga // *Construction and Building Materials*. 2018. No. 193. P. 518—528.
22. *Tissier Y., Bouteiller V., Marie-Victoire E., Joiret S., Chaussadent T., Tong Y.* Electrochemical chloride extraction to repair combined carbonated and chloride contaminated reinforced concrete // *Electrochimica Acta*. 2019. No. 317. P. 486—493.
23. *Zhu P., Zhang J., Qu W.* Long-term effects of electrochemical realkalization on carbonated concrete // *Front. Struct. Civ. Eng.* 2020. V. 14 (1). P. 127—137 <https://doi.org/10.1007/s11709-019-0583-x>
24. Associação Brasileira De Normas Técnicas. Nbr 7211: Agregados para concreto — especificação. Rio de Janeiro. 2019.
25. *Lachovicz P.O.* Influência do tipo de malha e do tipo de argamassa na realcalinização eletroquímica de estruturas de concreto armado, Dissertação De M. Sc., Ppgc/Ufpr, Curitiba, Pr, Brasil. 2019.
26. Associação brasileira de normas técnicas. Nbr 6118: Projeto De Estruturas De Concreto — Procedimento. Rio de Janeiro. 2014.
27. Associação brasileira de normas técnicas. Nbr 7215: Cimento portland — determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro. 2019.
28. Associação brasileira de normas técnicas. Nbr 9778: Argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro. 2005.
29. Associação brasileira de normas técnicas. Nbr 5739: Concreto — ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro. 2018.
30. *Zhan B.J., Xuan D.X., Zeng W., Poon C.S.* Carbonation treatment of recycled concrete aggregate: effect on transport properties and steel corrosion of recycled aggregate concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2019. No. 104. P. 103360.
31. *Cui H., Tang W., Liu W., Dong Z., Xing F.* Experimental studies on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms // *Construction and Building Materials*. 2015. No. 93. P. 522—527.
32. *Morandau A., Thiéry M., Dangla P.* Investigation of the carbonation mechanism of ch and c-s-h in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties // *Cement and Concrete Research*. 2014. No. 56. P. 153—170.

33. *Dos Reis G.S., Thue P.S., Cazacliu B.G., Lima E.C., Sampaio C.H., Quattrone M., Ovsyannikova E., Kruse A., Dotto G.L.* Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer // *Journal of Cleaner Production*. 2020. No. 256. P. 120416.

34. *Tam V.W.Y., Butera A., Le K.N.* Microstructure and chemical properties for CO₂ concrete // *Construction and Building Materials*. 2020. No. 262. P. 120584.
