

УДК 691.32

© С. В. Федосов, д-р техн. наук, профессор, академик
РААСН, президент и заведующий кафедрой
«Техносферная безопасность»

E-mail: prezident@ivgpu.com

© В. Е. Румянцева, д-р техн. наук, профессор,
заведующая кафедрой «Химия, экология
и микробиология»

E-mail: varyym@gmail.com

© В. С. Коновалова, аспирант

(Ивановский государственный политехнический
университет)

E-mail: kotprotiv@yandex.ru

© S. V. Fedosov, Dr. Sci. Tech., Professor
Academician of RAACS, President and Head of Chair
"Technosphere safety"

E-mail: prezident@ivgpu.com

© V. Ye. Rumyantseva, Dr. Sci. Tech., Professor, Head of
Chair "Chemistry, ecology and microbiology"

E-mail: varyym@gmail.com

© V. S. Konovalova, post-graduate student
(Ivanovo State Polytechnical University)

E-mail: kotprotiv@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ С ХЛОРИД-ИОНАМИ

STUDY OF CORROSION DESTRUCTION PROCESSES OF REINFORCED CONCRETE PRODUCTS IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS CONTAINING CHLORIDE IONS

Рассматриваются процессы, происходящие при коррозии железобетонных изделий в агрессивных средах, содержащих хлорид-ионы. Полученные данные позволяют судить о степени коррозии стальной арматуры в бетоне при воздействии агрессивных сред на железобетонное изделие. Предложен способ защиты арматуры от коррозии при помощи нанесения на ее поверхность фосфатных пленок.

Ключевые слова: коррозия бетона, коррозия стальной арматуры, агрессивные среды, нанесение защитных покрытий.

The paper examines the processes occurring during corrosion of reinforced concrete products in aggressive environments containing chloride ions. The data obtained allow determining the degree of steel reinforcement corrosion in concrete when exposed to aggressive environments on the concrete product. The authors offer a method of protection of reinforcement against corrosion by applying phosphate films onto its surface.

Keywords: concrete corrosion, steel reinforcement corrosion, aggressive environments, application of protective coatings.

Железобетонные конструкции до 70-х годов XX века считались вечными или почти вечными [1]. Сегодня установлено, что срок их службы ограничивается процессами коррозии арматуры. Фактически, бетон обеспечивает идеальные условия для защиты арматуры благодаря своей щелочности. При высокоагрессивных условиях (присутствие хлоридов) [2–4] даже бетон, который был качественно изготовлен и отвержден, может терять свои защитные свойства, что способствует началу коррозии арматуры до достижения срока в 50 лет.

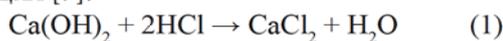
Гидратированные компоненты (C-S-H, портландит, сульфоалюминаты) в матрице цемента

находятся в равновесии с поровой жидкостью, характеризующейся высоким pH благодаря присутствию OH^- (образуемые гидроксиды с ионами Na^+ и K^+). Когда бетон вступает в контакт с кислотными растворами, эти компоненты могут растворяться со скоростью, которая зависит от проницаемости бетона, концентрации и вида кислоты [5].

При коррозии железобетонных конструкций арматура железобетона долгое время находится в сохранности под защитой слоя бетона. Со временем частицы агрессивной среды мигрируют к поверхности арматурных стержней через поры бетона, а также благодаря структурным

дефектам, образующимся при разрушении бетона в процессе коррозии (рис. 1). Образование микротрещин в бетоне или его частичное обрушение способствуют усиленной коррозии арматуры [6].

При взаимодействии со средами, содержащими хлорид-ионы, образуется растворимый хлорид кальция [7]:



или



В ионном виде реакцию можно записать следующим образом:



Для изучения процессов, происходящих при жидкостной коррозии бетонов, проведены исследования для определения степени выщелачивания цементного камня. Коррозионный процесс определяется обычно как процесс растворения извести, поскольку гидроксид кальция является наиболее растворимым компонентом цементного камня на основе портландцемента [8]. Процесс коррозии бетона обусловлен диффузией свободного гидроксида кальция из толщи бетона к его поверхности, граничащей со средой,

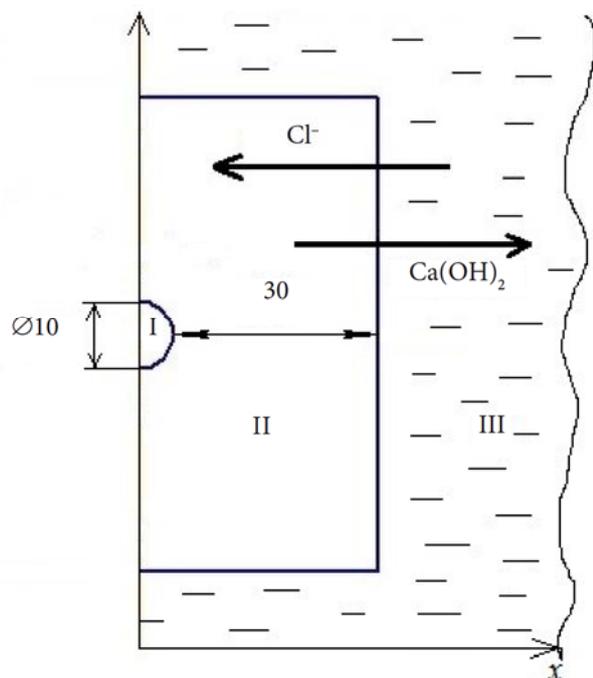


Рис. 1. Система «стальная арматура — бетон — агрессивная среда»: I — стальная арматура; II — бетон; III — агрессивная среда

а также переходом вещества через границу раздела фаз «твердое тело — жидкость» и растворением в жидкой среде [9].

Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах с гранью 3 см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением 0,3.

Образцы погружались в растворы, содержащие хлорид-ионы: 0,001 %-ный раствор HCl (pH 5), 2 %-ный раствор MgCl₂ и 2 %-ный раствор CaCl₂. Определение содержания ионов Ca²⁺ в жидкой среде проводилось методом комплексонометрии, в твердой среде — дериватографическим методом.

На основе анализа полученных с помощью данных дериватографа профилей концентраций свободного гидроксида кальция по толщине образца в водных солевых и кислой средах (рис. 2–4) [9, 10] проведен расчет концентрации хлорид-ионов, поступающих через бетонное покрытие к стержню арматуры (рис. 5–7).

О степени коррозии арматуры в бетоне судят по изменению ее электродного потенциала. В течение долгого времени потенциал арматуры не меняется, поскольку стержни защищены бетонным покрытием. Арматура при этом покрывается пассивными оксидными пленками из-за щелочной среды бетона. Как правило, коррозия арматуры в плотном неповрежденном бетоне наблюдается при значениях относительной влажности воздуха, близких к 80 % [6], либо при периодическом увлажнении конструкции с таким

$C(x) \cdot 10^4$ кг CaO/кг бет.

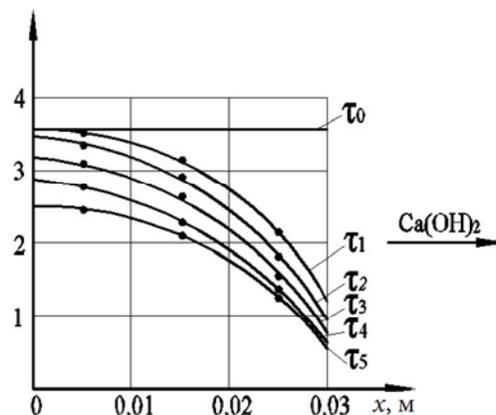


Рис. 2. Профили концентраций Ca(OH)₂ по толщине образца в 2 %-ном водном растворе MgCl₂ при τ: 1 — 14 сут; 2 — 28 сут; 3 — 42 сут; 4 — 56 сут; 5 — 70 сут

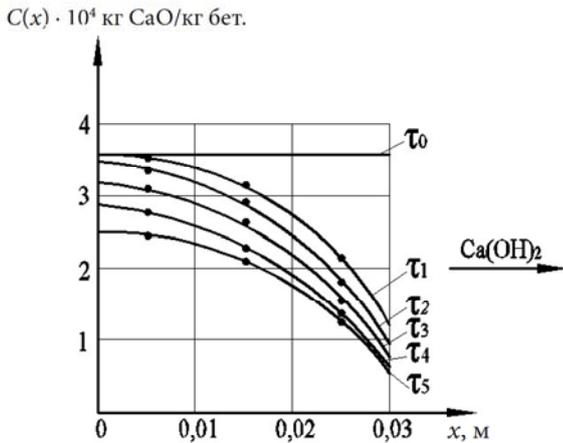


Рис. 3. Профили концентраций свободного Ca(OH)_2 по толщине образца в 0,001 %-ном водном растворе HCl при t : 1 — 14 сут; 2 — 28 сут; 3 — 42 сут; 4 — 56 сут; 5 — 70 сут

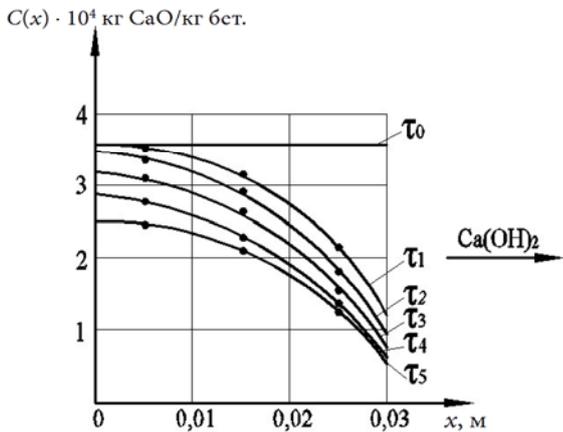


Рис. 4. Профили концентраций свободного Ca(OH)_2 по толщине образца в 2 %-ном водном растворе CaCl_2 при t : 1 — 14 сут; 2 — 28 сут; 3 — 42 сут; 4 — 56 сут; 5 — 70 сут

соотношением времени увлажнения и высыхания, при котором устанавливается определенное влажностное состояние бетона [11]. Это состояние таково, что наряду с наличием достаточного количества влаги для работы коррозионных гальванических пар на поверхности арматуры имеется более или менее свободный доступ кислорода воздуха к ней через частично открытые поры и капилляры бетона [6].

Для испытаний подготовлены образцы из арматурной стали Ст3 диаметром 10 мм. Образцы погружались в цементную смесь до полного отвердения, т. е. на 28 суток. Толщина цементного покрытия составила 30 мм. В качестве

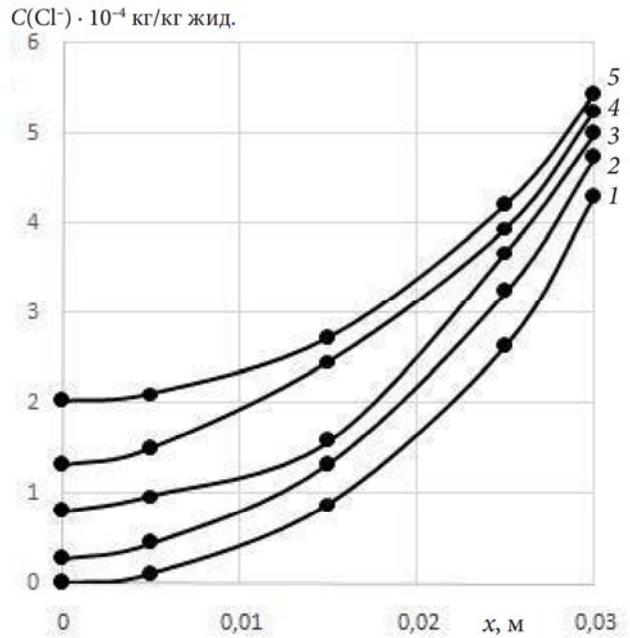


Рис. 5. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 2 %-ном водном растворе MgCl_2 при t : 1 — 14 сут; 2 — 28 сут; 3 — 42 сут; 4 — 56 сут; 5 — 70 сут

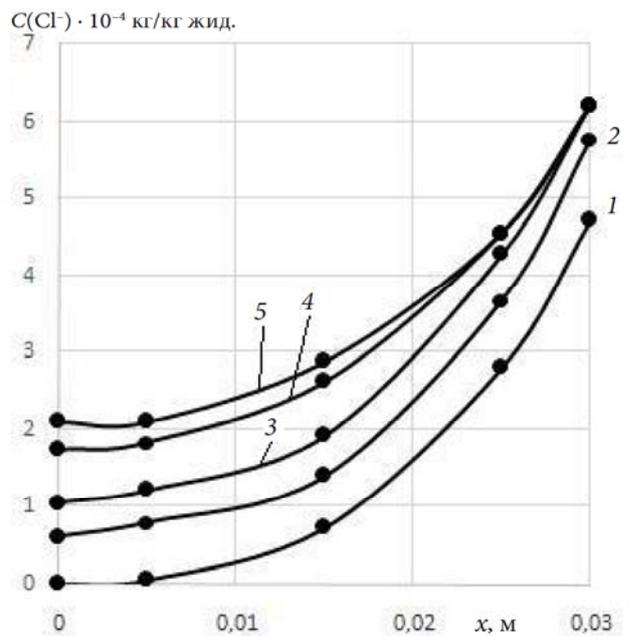


Рис. 6. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 0,001 %-ном водном растворе HCl при t : 1 — 14 сут; 2 — 28 сут; 3 — 42 сут; 4 — 56 сут; 5 — 70 сут

коррозионной среды использовали 0,001 %-ный раствор HCl (рН 5), 2 %-ный раствор MgCl_2 и 2 %-ный раствор CaCl_2 . Измерение потенциала проводилось относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. По полученным данным

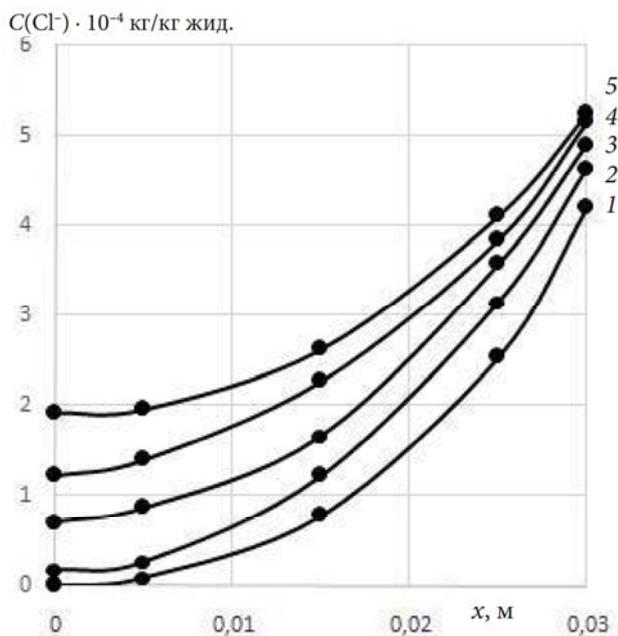


Рис. 7. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 2 %-ном водном растворе CaCl_2 при т: 1 — 14 сут; 2 — 28 сут; 3 — 42 сут; 4 — 56 сут; 5 — 70 сут

построены графики изменения потенциала арматуры в различных средах (рис. 8).

Коррозия стальной арматуры железобетонных усиливается при поступлении к ее поверхности агрессивных частиц (в частности, хлорид-ионов) [6, 12]. У незащищенных образцов изменение потенциала начинается на 14–15-е сутки нахождения их в коррозионной среде, а по истечении 70 суток потенциал превышает -350 мВ [13]. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону обусловлено образованием первых

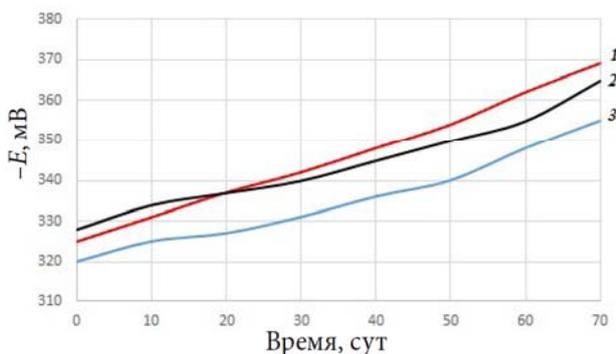


Рис. 8. Изменение потенциала поверхности стальной арматуры из стали марки Ст3, находящейся в бетоне, в: 1 — 0,001 %-ном растворе HCl ; 2 — 2 %-ном растворе MgCl_2 ; 3 — 2 %-ном водном растворе CaCl_2

очагов коррозии из-за проникновения ионов хлора к стали.

Защита поверхности арматурных стержней требуется в первую очередь в тех случаях, когда окружающая среда разрушающе действует на бетон, а также в конструкциях из легких, ячеистых, автоклавных и силикатных бетонов. С этой целью на арматуру наносят защитные металлические и неметаллические покрытия.

Разработанные модифицированные фосфатные покрытия обеспечивают сохранность арматуры в коррозионной среде [14, 15]. На образцы стальной арматуры марки Ст3 диаметром 10 мм наносили защитное фосфатное покрытие, затем образцы погружались в цементную смесь до полного отверждения, т. е. на 28 суток. Толщина цементного покрытия составила 30 мм. Измерение потенциала проводилось относительно насыщенного хлор-серебряного электрода в агрессивных средах: 0,001 %-ный раствор HCl (рН 5), 2 %-ный раствор MgCl_2 и 2 %-ный раствор CaCl_2 .

По полученным данным построены графики изменения потенциала арматуры, находящейся в бетоне и защищенной фосфатными покрытиями, в различных средах (рис. 9–11).

Стальная арматура, защищенная модифицированными фосфатными пленками, сохраняет потенциал на уровне -320 мВ в течение 50 суток. Защитные свойства покрытия сохраняются [16]. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону обусловлено образованием первых очагов коррозии из-за проникновения

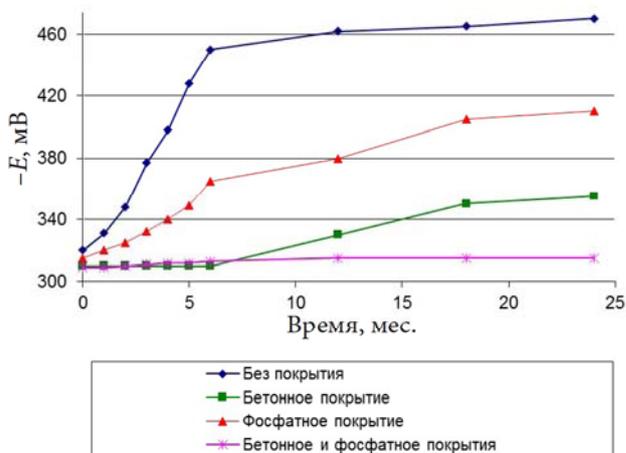


Рис. 9. Значения потенциала арматуры в 2 %-ном растворе CaCl_2

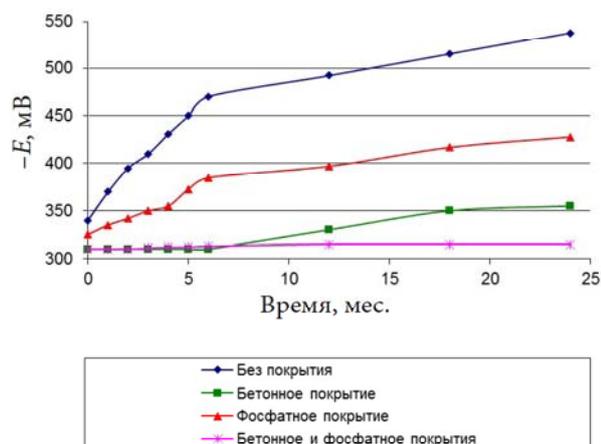
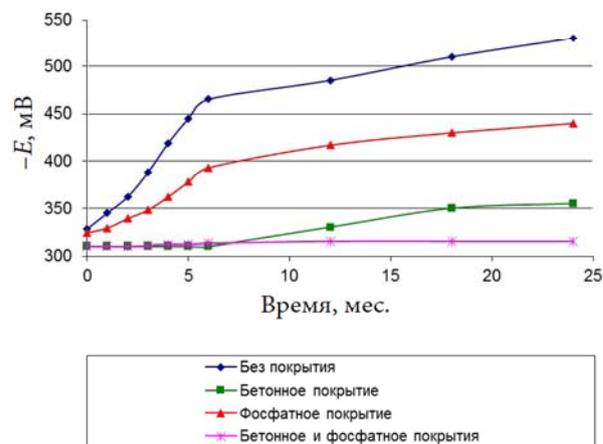


Рис. 10. Значения потенциала арматуры в 0,001 %-ном растворе HCl (pH 5)

Рис. 11. Значения потенциала арматуры в 2 %-ном растворе $MgCl_2$

ионов хлора к стали [7]. Однако у образцов, защищенных фосфатными пленками, изменение потенциала не столь резкое, как у образцов без покрытия, и «разблагороживание» стали происходит медленнее.

Изменение потенциала арматуры, находящейся под защитой покрытия из цемента, начинается через полгода нахождения образцов в коррозионной среде [17]. Затем электродный потенциал плавно понижается, и спустя 18 месяцев испытаний наблюдается тенденция к установлению постоянного потенциала арматуры на уровне $-350 \dots -355$ мВ, что свидетельствует о наступлении равновесия в системе «коррозионная среда — арматура».

Очевидно, что дополнительная защита арматуры в бетоне посредством нанесения фосфатного покрытия обеспечит сохранность и долговечность железобетонных конструкций в массовом строительстве.

Библиографический список

1. Бабушкин В. И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. М.: Стройиздат, 1968. 187 с.
2. Байков А. А. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов // Собр. трудов. М.: Изд. АН СССР, 1948. Т. V. 210 с.
3. Бутт Ю. М. Исследования коррозии цемента // Труды МХТИ. 1940. № 7. С. 43–45.
4. Леонович С. Н., Прасол А. В. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и

разрушение // Строительные материалы. 2013. № 5. С. 94–95.

5. Москвин В. М., Рубецкая Т. В. Влияние хлористых солей на образование сульфатоалюмината кальция // Цемент. 1953. № 6. С. 3–8.

6. Алексеев С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1968. 232 с.

7. Коновалова В. С., Румянцева В. Е. Влияние хлоридов на защитные способности бетона в железобетонных конструкциях // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2015. Т. 1. № 1–1 (1). С. 308–312.

8. Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. Н., Гузев Е. А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.

9. Федосов С. В., Румянцева В. Е., Хрунов В. А., Шестеркин М. Е. Вопросы прогнозирования долговечности строительных конструкций // Строительство и реконструкция. 2011. № 5 (37). С. 63–70.

10. Румянцева В. Е., Хрунов В. А., Шестеркин М. Е. Процессы коррозионного массопереноса в гетерогенной системе «нейтральная среда — бетон» // Информационная среда вуза: сб. материалов XIX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, 2012. С. 288–292.

11. Леонович С. Н., Прасол А. В. Модели периода иницирования коррозии арматуры // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 74–75.

12. Леонович С. Н., Свиридов Д. В., Карпушенков С. А., Шукин Г. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П., Гуринович И. Ю. Физико-механические свойства бетона и коррозия арматуры в среде хлорида натрия: влияние аминоспиртов // Строительные материалы. 2012. № 1. С. 34–36.

13. Коновалова В. С., Румянцева К. Е., Румянцева В. Е. Коррозионное поведение в различных средах стальной арматуры, защищенной модифицированными фосфатными пленками // 10 юбилейная междунар. науч.-техн. конф. «Покрытия и обработка поверхности»: сб. материалов. М., 2013. С. 48-49.

14. Федосов С. В., Румянцева В. Е., Румянцева К. Е., Коновалова В. С., Шестеркин М. Е. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали // Вестник гражданских инженеров. 2012. № 2 (31). С. 79–82.

15. Румянцева В. Е., Румянцева К. Е., Коновалова В. С. Влияние модификаторов холодного фосфатирования на коррозионную стойкость сталей // Строительство и реконструкция. 2013. № 3 (47). С. 64–68.

16. Федосов С. В., Румянцева В. Е., Коновалова В. С. Анализ коррозионного поведения стальной арматуры в различных средах // РААСН. Вестник отделения строительных наук. Вып. 18. М., 2014. С. 134–136.

17. Румянцева В. Е., Коновалова В. С. Коррозия стальной арматуры в бетоне: причины, последствия, способы предотвращения // Материалы XXII междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». Иваново: ИВГПУ, 2015. С. 153–158.

References

1. Babushkin V. I. *Fiziko-khimicheskie protsessy korrozii betona i zhelezobetona* [Physical and chemical processes of corrosion of concrete and reinforced concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1968, 187 p.

2. Baykov A. A. *O deystvii morskoy vody na sooruzheniya iz gidravlicheskiykh rastvorov* [About effect of sea water on constructions from hydraulic solutions]. Coll. of works, Moscow, Academy of Sciences USSR, 1948, vol. V, 210 p.

3. Butt Yu. M. *Issledovaniya korrozii tsementa* [Cement corrosion research]. *Trudy MKhTI – Proc. of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*, 1940, no. 7, pp. 43–45.

4. Leonovich S. N., Prasol A. V. *Zhelezobeton v usloviyakh khloridnoy korrozii: deformirovanie i razrushenie* [Reinforced concrete in the conditions of chloride corrosion: deformation and fracture]. *Stroitel'nye materialy – Construction materials*, 2013, no. 5, pp. 94–95.

5. Moskvina V. M., Rubetskaya T. V. *Vliyaniye khloristykh soley na obrazovaniye sul'foaluminata kal'tsiya* [Influence of chloride salts on formation of calcium sulfoaluminate]. *Tsement – Cement*, 1953, no. 6, pp. 3–8.

6. Alekseev S. N. *Korroziya i zashchita armatury v betone* [Corrosion and protection of fittings in concrete]. 2-nd ed., revised and added. Moscow, Stroyizdat Publ., 1968, 232 p.

7. Konovalova V. S., Rumyantseva V. E. *Vliyaniye khloridov na zashchitnye sposobnosti betona v zhelezo-*

betonnykh konstruksiyakh [Influence of chlorides on protective abilities of concrete in ferroconcrete designs]. *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoystva, naukoemkie tekhnologii i materialy (SMARTEx) – Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials (SMARTEx)*, 2015, vol. 1, no. 1–1 (1), pp. 308–312.

8. Moskvina V. M., Ivanov F. M., Alekseev S. N., Guzeev E. A. *Korroziya betonai zhelezobetona, metody ikh zashchity* [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of protection]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1980, 536 p.

9. Fedosov S. V., Rumyantseva V. E., Khrunov V. A., Shesterkin M. E. *Voprosy prognozirovaniya dolgovechnosti stroitel'nykh konstruksiy* [Issues of forecasting of durability of construction designs]. *Stroitel'stvo i rekonstruktsiya – Construction and reconstruction*, 2011, no. 5 (37), pp. 63–70.

10. Rumyantseva V. E., Khrunov V. A., Shesterkin M. E. *Protsessy korrozionnogo massoperevoda v geterogennoy sisteme «neytral'naya sreda — beton»* [Processes of corrosion mass transfer in "neutral environment — concrete" heterogeneous system]. *Trudy XIX mezhdun. nauch.-tekhn. konf. «Informatsionnaya sreda vuza»* [Proc. of the XIX Int. sci.-tech. conf "Informational environment"]. Ivanovo, IGASU Publ., 2012, pp. 288–292.

11. Leonovich S. N., Prasol A. V. *Modeli perioda initsirovaniya korrozii armatury* [Models of the initiation period of fittings corrosion]. *Stroitel'nye materialy – Construction materials*, 2012, no. 9, pp. 74–75.

12. Leonovich S. N., et al. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva betona i korroziya armatury v srede khlorida natriya: vliyaniye aminospirtov* [Physical-mechanical properties of concrete and corrosion of fittings in the environment of sodium chloride: influence of aminoalcohol]. *Stroitel'nye materialy – Construction materials*, 2012, no. 1, pp. 34–36.

13. Konovalova V. S., Rumyantseva K. E., Rumyantseva V. E. *Korrozionnoye povedenie v razlichnykh sredakh stal'noy armatury, zashchishchennoy modifitsirovannymi fosfatnymi plenkami* [Corrosion behavior in various environments of the steel fittings protected by the modified phosphatic films]. *Trudy 10-oy yubileynaya Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Pokrytiya i obrabotka poverkhnosti»* [Proc. of the 10th Jubilee Int. sci.-tech. conf. "Coverings and surface processing"]. Moscow, 2013, pp. 48–49.

14. Fedosov S. V., et al. *Osobennosti kholodnogo fosfatirovaniya armaturnoy stali* [Features of cold bonderization of reinforcing steel]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2012, no. 2 (31), pp. 79–82.

15. Rumyantseva V. E., Rumyantseva K. E., Konovalova V. S. *Vliyaniye modifikatorov kholodnogo fosfatirovaniya na korrozionnuyu stoykost' staley* [The influence of cold bonderization modifiers on the steel corrosion resistance].

Stroitel'stvo i rekonstruktsiya – Construction and reconstruction, 2013, no. 3 (47), pp. 64–68.

16. Fedosov S. V., Rumyantseva V. E., Konovalova V. S. *Analiz korroziionnogo povedeniya stal'noy armatury v razlichnykh sredakh* [The analysis of corrosion behavior of steel fittings in various environments]. RAASN. *Vestnik otdeleniya stroitel'nykh nauk – RAACS. Bulletin of construction sciences department*, iss. 18. Moscow, 2014, pp. 134–136.

17. Rumyantseva V. E., Konovalova V. S. *Korroziya stal'noy armatury v betone: prichiny, posledstviya, sposoby predotvrashcheniya* [Corrosion of steel fittings in concrete: reasons, consequences, ways of prevention]. *Trudy XXII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Informatsionnaya sreda vuza»* [Proc. of the XIX Int. sci.- tech. conf "Informational environment of the higher school"]. Ivanovo, IGASU Publ., 2015, pp. 153–158.