

10. Антонов А.В., Балакирев В.Ф., Эстемирова С.Х. Влияние термообработки на фазовый состав и параметры кристаллических решеток твердых растворов  $\text{LaMnO}_3 - \text{LaCrO}_3$  // Оксиды. Физико-химические свойства: Труды V Всерос. научн. конф., Екатеринбург, 2000, С. 31 – 33.

11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Мир, 1978. 792 с.

12. Raccah P.M., Goodenough J.B. First-Order Localized Electron  $\leftrightarrow$  Collective-Electron Transition in  $\text{LaCoO}_3$  // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 3. P. 932 – 943.

УДК 669.14.018.8

Г. Вечорек, профессор, Е. Брылка, профессор, М. Болтрык, профессор, Белостокский политехнический институт; И.М. Жарский, профессор;  
И.А. Левицкий, профессор

### **КОРРЕЛЯЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ**

This paper discusses the results of the research the corrosion rate of the reinforcement steel obtained by the electrochemical and the weight methods. The corrosion rate was define for the St3S steel embedded in OPC mortar without the chlorides and with different doses of chlorides. The investigations have shown that we can to adopt the electrochemical method for the define the corrosion rate of the steel embedded in hardened mortars instead of the weight method. It was find that the corrosion threat of the reinforcing steel we can to define by the results of the potentiostatic method in the model solutions (solutions reproduce the liquid environment of mortars and concretes).

С оценкой коррозионной угрозы арматурной стали связаны проблемы, касающиеся корреляции электрохимических и гравиметрических исследований коррозии. Эта взаимосвязь часто делает невозможной правильную оценку такой угрозы. Наиболее часто в литературе поднимается проблема так называемого „критического содержания” хлоридов, инициирующих коррозию арматуры [1–7]. По мнению авторов, значения порогового содержания хлоридов, инициирующих коррозию стали, соприкасающейся с поровой жидкостью, нельзя смешивать с произвольно установленным пороговым значением допустимой скорости коррозии стальной арматуры, уложенной в затвердевшем цементном растворе либо бетоне, когда способность репассивации поверхности продуктами коррозии значительна, а диффузионные сопротивления коррозионных продуктов очень высокие. С этих позиций литературные данные, касающиеся критического содержания хлоридов в растворах и бетонах, а также критического значения отношения  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  в поровой жидкости, вызывающих коррозию арматурной стали, противоречивы [1, 2, 10–12] и изменяются в широких границах. Для критического содержания хлоридов приводятся значения от 0,06 до 2,02% по отношению к массе цемента, а для отношения  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  – от 0,6 до 6,0, либо переменные значения, зависящие от вида цемента и отношения В/Ц, а также рН поровой жидкости. Необходимо подчеркнуть, что коррозионные исследования стали в затвердевшем растворе и бетоне не дают возможности установить пороговое значение, так как выступают разнородные факторы, влияющие на кинетику коррозионного процесса, и в частности на диффузионные сопротивления. Эти сопротивления зависят от толщины защитного слоя арматуры, влажности, температуры, пористости защитного слоя, проводимости электролита, отношения площади анода и катода и т.п.

В работах [9–13] приведены данные о термодинамических равновесиях, с которыми приходится сталкиваться, рассматривая систему «затвердевшее цементное тесто – поровая жидкость» и для нее установлены критерии, касающиеся пороговых содержаний хлоридов. Поровая жидкость, для которой определялись не только концентрация основных ионов и ионная сила, а также средний ионный коэффициент активности  $f_{\pm}$ , была извлечена методом вакуумной экстракции. Опираясь на литературные данные, собственные исследования, а также результаты работ [10–12], принято, что наиболее вероятным пороговым значением содержания хлоридов, инициирующих коррозию арматуры, является 0,065–0,070 моля  $[Cl^-]/кг$  в затвердевшем цементном тесте, которое находится в равновесии с поровой жидкостью, что соответствует 0,32%  $[Cl^-]$  по отношению к массе цемента. В этих работах определены значения разности химических потенциалов ионов  $Cl^-$  и  $OH^-$ , отнесенные к  $1 дм^3$  жидкости, заполняющей поры, при которых имеет место коррозия арматурной стали (железа  $Armco$ ), инициированная хлоридами. Согласно исследованиям работ [7,10,11], значение этой разности, определенное в поровой жидкости потенциостатическим методом, характеризующееся отношением затвердевшего цементного теста к жидкости  $f_s/f_c = 3$ , приблизительно равно электрической работе  $\Delta E \cdot F$  и составляет  $\sim 20$  кДж, где  $\Delta E = E_{корроз} - E_{пробоя}$ .

Целью настоящей работы является доказательство следующих положений:

- на границе фаз затвердевшее цементное тесто – арматурная сталь накапливаются продукты коррозии, вызывающие репассивацию стали, на что указывают результаты мониторинга скорости коррозии методом съемки так называемых „характеристик напряжений” электродов, уложенных в затвердевших растворах;
- вместе с ростом отношения  $[Cl^-]/[OH^-]$  в поровой жидкости уменьшается непроницаемость пассивной пленки, чему противодействуют осаждающиеся на поверхности корродирующей стали нерастворимые продукты коррозии вплоть до момента, когда скорость коррозии в очагах увеличится настолько, что эффект „залечивания корродирующих мест” станет незначимым.

Эту цель предполагается достигнуть на основе анализа различий между результатами электрохимических исследований в модельных растворах, с одной стороны, и электрохимическими и гравиметрическими исследованиями электродов, уложенных в затвердевшем цементном растворе, с другой стороны.

Для приготовления образцов цементного теста и раствора в исследованиях использованы:

- порландцемент, химический и минералогический состав которого приведен в табл. 1;
- электроды из стали St3S и железа  $Armco$ ;
- хлорид кальция;
- дистиллированная вода;
- строительный песок.

Приблизительный минералогический состав, согласно с Vogue'a, в массовых процентах:

$$C_3S \approx 61; C_2S \approx 22,5; C_3A \approx 11,5; C_4AF \approx 6.$$



Приблизительный химический состав цемента СЕМ-I 42,5

Составляющие	Содержание, мас.%	Составляющие	Содержание, мас.%
SiO <sub>2</sub>	19,62	CaO	64,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,64	CaO свободная	2,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	SO <sub>3</sub>	2,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	Na <sub>2</sub> O	0,25
MnO <sub>2</sub> и Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	K <sub>2</sub> O	0,40
MgO	1,43		

Исследования проводились при использовании цементного теста и раствора, содержащего различные количества CaCl<sub>2</sub>. Электрохимические (потенциостатические) исследования проводились в модельных растворах – специально приготовленных водных вытяжках, обеспечивающих идентичность поровым жидкостям, с использованием электродов из железа Armco. Для каждой точки измерения применялся отдельный электрод. Потенциостатические исследования выполнялись в модельных растворах с отношением  $f_s/f_c = 3$  (раствор электролита, соответствующий 5% влажности бетона) на электродах из железной проволоки типа Armco диаметром 0,5 мм и площадью 5 см<sup>2</sup>. Предварительно электроды в течение 5 минут подвергались катодному восстановлению при потенциале  $-1300 \text{ мВ}_{\text{НЕК}}$ . В последующем накладывался потенциал и регистрировались изменения плотности тока во времени в течение 200 минут вплоть до ее стабилизации. Результаты измерения плотности тока наносились на график зависимости  $i = f(E)$ . Устанавливался также стационарный коррозионный потенциал.

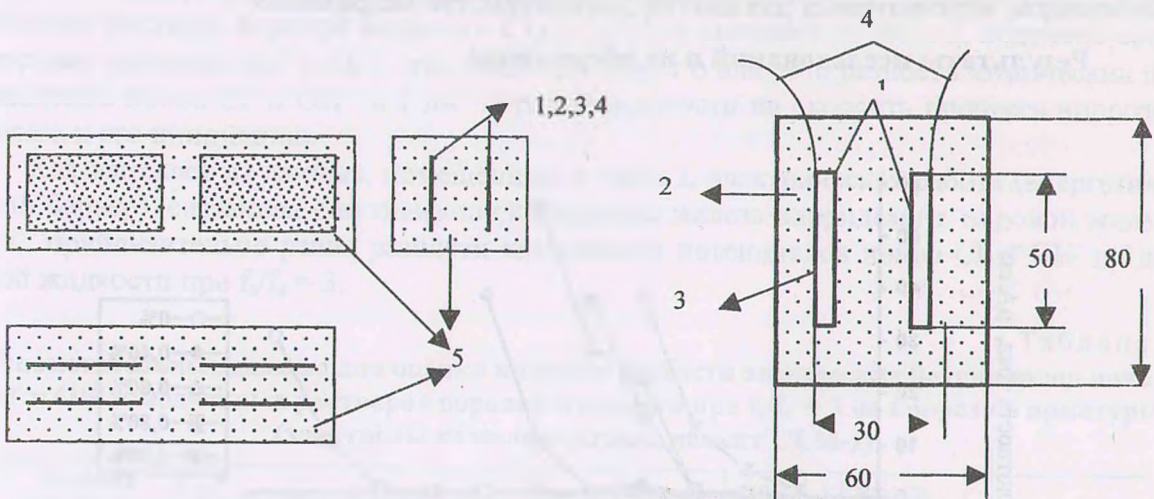


Рис. 1. Схема размещения стальных вкладок в затвердевшем цементном растворе для гравиметрических исследований: 1–4 – стальные образцы; 5 – цементный раствор

Рис. 2. Схема размещения стальных электродов в затвердевшем цементном растворе для гальваностатических исследований: 1 – стальные электроды; 2 – цементный раствор; 3 – изоляция; 4 – электрические подключения

Электрохимические и гравиметрические исследования электродов, помещенных в затвердевшие цементные растворы, проводились для вкладок из стали St3S размером 20x50x0,5 мм. Электрохимические исследования, основанные на съемке так называемых „характеристик напряжений” проводились гальваностатическим методом. Эти исследования выполнялись путем измерения напряжений на зажимах идентичных электродов из стали St3S, изолированных с одной стороны и поляризованных от внешнего источника тока, которые были уложены в затвердевший цементный раствор, содержащий различные количества добавки  $\text{CaCl}_2$ . После вычета значений омного падения напряжений вычерчивалась кривая зависимости напряжения на зажимах от логарифма плотности поляризующего тока. Из полученных графиков установлена плотность коррозионного тока. После формовки образцы помещались на 28 дней во влажностную камеру, а в последующем подвергались коррозионной экспозиции в переменных тепловлажностных условиях либо в камере с  $\text{CO}_2$ .

Исследования проводились каждые две недели в течение 3 месяцев от момента формовки образцов цементного раствора со стальными вкладками, а дальше измерения выполнялись 1 раз в месяц. Перед измерением образцы на 48 часов помещались в плотно закрытую камеру и выдерживались над поверхностью воды с целью выравнивания влажности внутри цементного раствора. Образцы для гравиметрических исследований экспонировались в подобных условиях. Подобными были также стальные вкладки, использованные в гравиметрических исследованиях, и электроды, использованные в гальваностатических исследованиях. В целях сравнения результаты гальваностатических исследований пересчитывались на массовые эквиваленты с помощью известной формулы Фарадея. На рис.1 схематически показан способ размещения вкладок в цементном растворе в гравиметрических исследованиях, а на рис. 2 – способ размещения электродов, используемых для снятия „характеристик напряжения”.

### Результаты исследований и их обсуждение

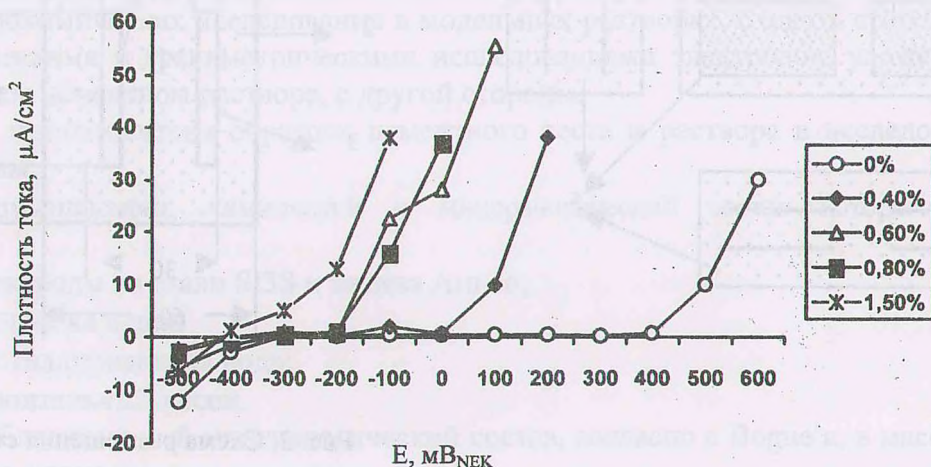


Рис. 3. Результаты потенциостатических исследований железа Agtso в модельных растворах с  $f_c/f_c=3$



На рис. 3 показаны результаты потенциостатических исследований железа Armcso в модельных растворах. Как вытекает из рис. 3, увеличение содержания  $\text{CaCl}_2$  в затвердевшем цементном тесте вызывает затухание пассивного диапазона уже при 0,6%. При содержании 0,4  $\text{CaCl}_2$  пассивное состояние выступает в узком диапазоне потенциалов от  $-270$  до  $0$  мВ<sub>НЕК</sub>; при содержании 0,6%  $\text{CaCl}_2$  – от  $-290 \pm 10$  до  $-100$  мВ<sub>НЕК</sub>, а при 0,8% затухает так же, как и в случае отсутствия добавки хлоридов, в пределах от  $-400$  мВ<sub>НЕК</sub> до  $+500$  мВ<sub>НЕК</sub>, то есть в диапазоне 900 мВ.

Зависимости, подобные показанным на рис. 3, можно получить для других порландцементов и содержащих добавки  $\text{CaCl}_2$ , а также добавки других хлоридов, отличающиеся катионом, например  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  [10, 12]. Можно предположить, что разность между коррозионным потенциалом и потенциалом пробоя пассивной пленки для электродов из железа Armcso (рис. 3)  $\Delta E = E_{\text{корроз}} - E_{\text{пробоя}}$  для модельного раствора с  $f_s/f_c = 3$ , умноженная на постоянную Фарадея (энергетический барьер связан с инициацией процесса коррозии железа хлоридами), изменяется в зависимости от содержания хлоридов и приблизительно равна разности химических потенциалов ионов  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{OH}^-$  и  $\Delta \mu^x$ , отнесенных к  $1 \text{ дм}^3$  этой жидкости. Поэтому значение мольного химического потенциала иона умножается на количество молей иона в  $1 \text{ дм}^3$  поровой жидкости при  $f_s/f_c = 3$  в соответствии с зависимостью

$$\mu_i^x = c_i(\mu_i^0 + RT \ln a_i),$$

где  $c_i$  – мольная концентрация  $i$ -того иона в  $1 \text{ дм}^3$  поровой жидкости;  $(\mu_i^0 + RT \ln a_i)$  – мольный химический потенциал  $i$ -того иона.

В табл. 2 помещены данные, касающиеся исследованного цемента СЕМ-I (химический и минералогический состав которого приведен в табл. 1, добавок  $\text{CaCl}_2$  и модельного раствора поровой жидкости с  $f_s/f_c = 3$ . Как вытекает из табл. 2, получено соответствие значений  $\Delta \mu_i^x$  и  $\Delta E F$ , что свидетельствует о влиянии разности химических потенциалов ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  в  $1 \text{ дм}^3$  поровой жидкости на скорость процесса коррозии железа и его инициацию.

Как вытекает из данных, помещенных в табл. 2, электрическая работа (энергетический барьер), связанная с активизацией коррозии железа хлоридами в поровой жидкости, приблизительно равна разности химических потенциалов ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  в  $1 \text{ дм}^3$  этой жидкости при  $f_s/f_c = 3$ .

Таблица 2

Вспомогательные данные для оценки влияния разности химических потенциалов ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  в модельных растворах поровой жидкости при  $f_s/f_c = 3$  на коррозию арматуры (электроды из железа Armcso, цемент СЕМ-I)

Добавка $\text{CaCl}_2$ , %	$\mu_{\text{Cl}^-}^x - \mu_{\text{OH}^-}^x$ , кДж/дм <sup>3</sup> , X	$E_{\text{корроз}} - E_{\text{пробоя}} = \Delta E$ , В	$\Delta E F$ , кДж/моль Y	Значение pH
0,6	20,686	0,215	20,748	$12,77 \pm 0,02$
0,8	18,776	0,185	17,852	
1,0	16,580	0,155	14,958	
1,2	13,612	0,125	12,063	
1,5	7,842	0,085	8,202	
2,0	0,938	0,015	1,448	

В работах [7,10,11] принято и обосновано положение о том, что разность между коррозионным потенциалом и потенциалом пробоя пассивной пленки  $\Delta E \leq 0,2\text{В}$  является опасной и вызывает коррозию арматуры. Однако, как отмечалось ранее, на границе фаз арматура – затвердевшее цементное тесто имеем дело с явлением репассивации арматуры продуктами коррозии. На это указывают результаты мониторинга скорости коррозии арматуры.

На рис. 4 показаны результаты мониторинга скорости коррозии вкладок из стали St3S, уложенных в цементный раствор и выдержанных в условиях периодического увлажнения и высушивания образцов.



Рис. 4. Результаты мониторинга скорости коррозии стальных электродов

Как вытекает из рис. 4, в период испытаний в течение 12 месяцев колебания плотности коррозионного тока при количестве 1,5%  $\text{CaCl}_2$  существенно больше, чем при содержании 0,8%  $\text{CaCl}_2$ . Это означает, что для добавки  $\text{CaCl}_2$  скорость репассивации приблизительно равна скорости депассивации и средний коррозионный ток приблизительно равен или незначительно выше тока в пассивном состоянии, т.е. в случае отсутствия добавки хлоридов.

На рис. 5 показана зависимость массового эквивалента, определенного на основе рис. 4 с использованием закона Фарадея, как поля под кривыми, соответствующего времени окончания коррозионной экспозиции. Результаты гравиметрических исследований для экспозиции продолжительностью до трех месяцев оказались отягощенными слишком большими ошибками, вызванными тем, что материал является „неспокойным” и в эти периоды наступает перестройка пассивной пленки, а химический состав поровой жидкости изменяется во времени. В связи с этим при малых коррозионных потерях точность измерений является недостаточной, чтобы сравнивать эти результаты с результатами электрохимических исследований. Результаты же исследований после 6-ти, 9-ти и 12-ти месяцев допустимы для сравнения. На рис. 6 показана корреляция результатов гальваностатических и гравиметрических исследований коррозии электродов из стали St3S, уложенных в затвердевших растворах с разным содержанием хлоридов.





Рис. 5. Зависимость коррозионных потерь стальных электродов от времени коррозионной экспозиции (на основе гальваностатических исследований)

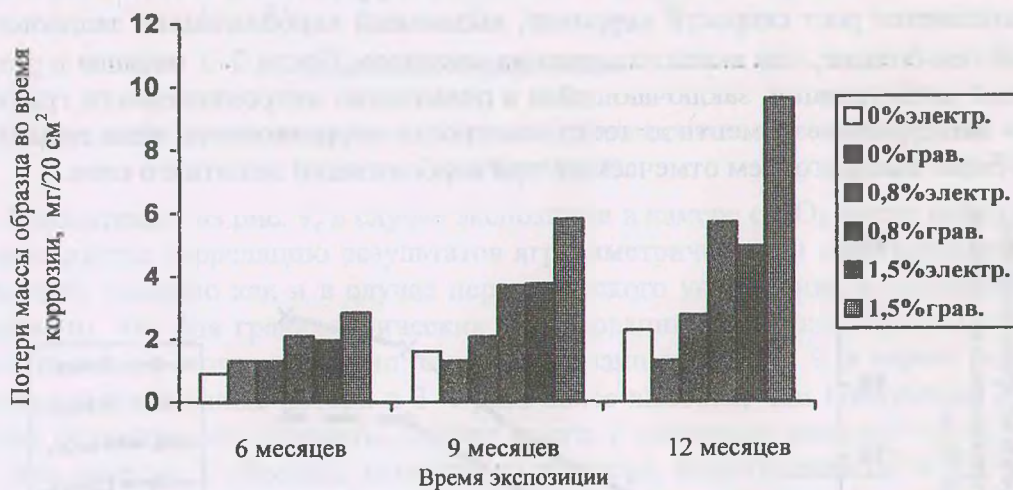


Рис. 6. Корреляция результатов электрохимических и гравиметрических исследований

Как вытекает из рис. 6, для периодов экспозиции продолжительностью более трех месяцев получена корреляция между результатами электрохимических и гравиметрических исследований для изученных образцов. Эта корреляция является удовлетворительной для данных сравнений, а также для оценки коррозионной угрозы арматуре, вызванной влиянием окружающей среды или химическими добавками. Разница в оценке коррозионных потерь вкладок из стали St3S оказалась меньше, чем 100%. Гравиметрическая оценка коррозионных потерь оказалась выше потерь, определенных электрохимическим методом оценки потерь, которые определялись на основе массовых эквивалентов.



Рис. 7. Результаты мониторинга скорости коррозии электродов из стали St3S во время экспозиции в камере с  $\text{CO}_2$  (растворы с разным содержанием  $\text{CaCl}_2$ )

Как вытекает из рис. 7, после 6-ти месяцев коррозионной экспозиции в камере с  $\text{CO}_2$  выявляется рост скорости коррозии, вызванный карбонизацией защитного слоя, который тем больше, чем выше содержание хлоридов. После 2–3 месяцев в результате частичной репассивации, заключающейся в повышении непроницаемости границы фаз сталь – затвердевшее цементное тесто, плотность коррозионного тока падает, но до уровня более высокого, чем отмечаемый при карбонизации защитного слоя.

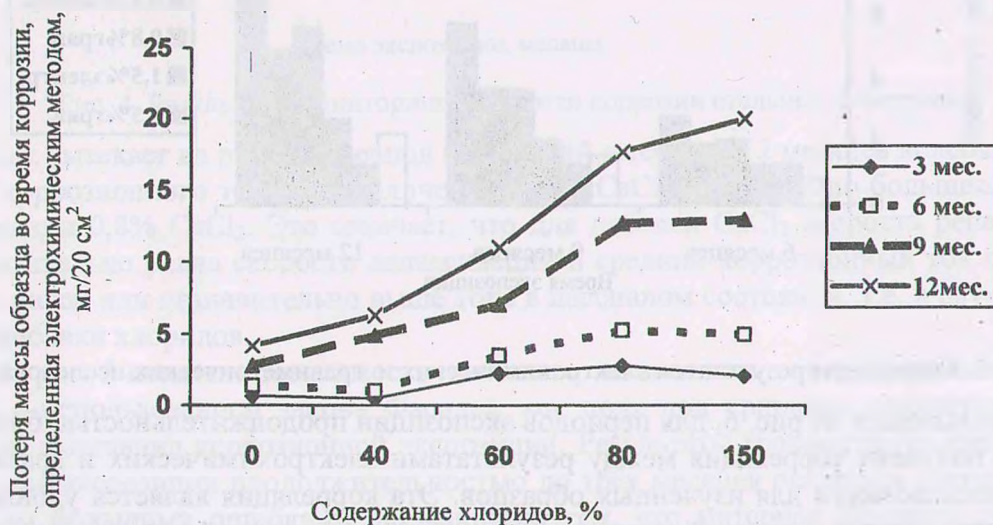


Рис. 8. Связь между коррозионными потерями и содержанием хлоридов, временем экспозиции в камере с  $\text{CO}_2$

На рис. 8 показана связь между содержанием хлоридов, временем экспозиции в камере с  $\text{CO}_2$  и значениями массовых эквивалентов (коррозионными потерями), определенными на основе гальваностатических исследований. Как вытекает из рис. 8, увеличение времени коррозионной экспозиции и содержания хлоридов вызывает рост скорости коррозии и рост соответствующих „массовых эквивалентов”.



На рис. 9 показана корреляция между результатами гравиметрических и электрохимических исследований оценки коррозии стальных вкладок в образцах цементного раствора при содержании 0,4 и 0,8%  $\text{CaCl}_2$ , подвергавшихся карбонизации в камере с  $\text{CO}_2$ .

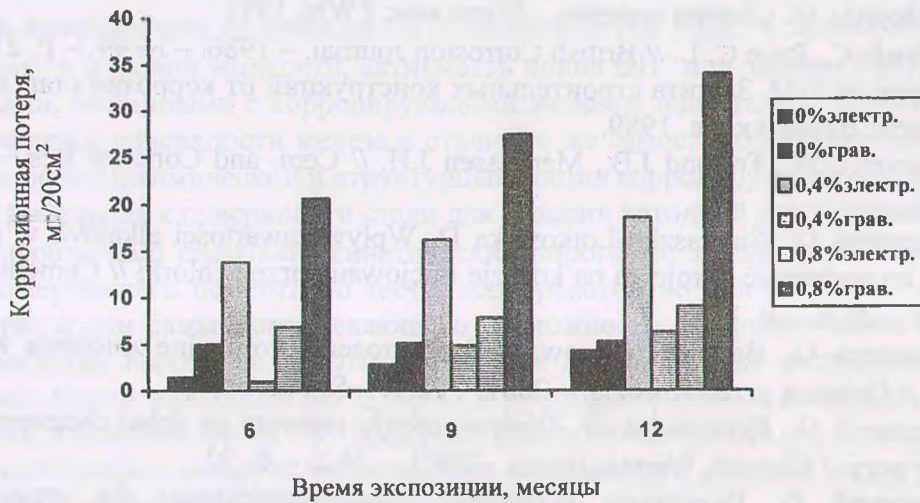


Рис. 9. Корреляция электрохимических и гравиметрических исследований коррозии в условиях карбонизации

Как вытекает из рис. 9, в случае экспозиции в камере с  $\text{CO}_2$  также получаем удовлетворительную корреляцию результатов гравиметрических и электрохимических исследований, подобно как и в случае периодического увлажнения и высушивания. Характерно то, что для гравиметрических исследований полученные результаты можно разделить на две серии, а именно: серию, показанную на рис. 9, и серию результатов, имеющих коррозионные потери в 3–4 раза более высокие, чем показанные на данном рисунке. Вероятно, что причины следует искать в несколько меньшей толщине защитного слоя вкладок в образцах цементного раствора, использованных в гравиметрических исследованиях (1–1,5 см), чем в образцах для электрохимических исследований (~2 см), что следует из рис. 1 и 2.

#### Подведение итогов

Результаты, представленные в данной работе, дают основания для:

- оценки коррозионной угрозы арматурной стали на основе потенциостатических исследований этой стали в модельных растворах (касается это эксплуатируемых конструкций), а также оценки коррозионного влияния цементов, заполнителей, химических добавок, факторов окружающей среды;
- мониторинга скорости коррозии арматуры железобетонных элементов, эксплуатируемых в различных условиях (при введении в эти элементы соответствующих измерительных зондов);
- определения коррозионных потерь арматуры на основе кривых зависимости плотности тока от времени, что особенно важно для мостов и виадуков, предварительно напряженных конструкций и т.п.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hausman D.A. A probability model of steel corrosion, in concrete // *Materials Performance*. – 1998. – № 10. – P. 64.
2. Sandberg P. Critical evaluation of factors affecting chloride initiated reinforcement corrosion in concrete // *Report TVBM-3068 LUND*. – Sweden, 1995.
3. Kurdowski W. *Chemia cementu*. – Warszawa: PWN, 1991.
4. Andrade C., Page C. L. // *British Corrosion Journal*. – 1986. – № 49. – P. 21.
5. Бабушкин В.И. Защита строительных конструкций от коррозии старения и износа. – Харьков: Вища школа, 1989.
6. Hansson C.M., Frelund J.B., Markussen J.H. // *Cem. and Concrete Res.* – 1985. – № 15. – P. 65.
7. Wieczorek G., Siemaszko-Lotkowska D. Wpływ zawartości alkaliów w cemencie portlandzkim na podatność zbrojenia na korozję inicjowaną przez chlorki // *Cement. Wapno. Beton*. – 1997. – № 6. – S. 128.
8. Wieczorek G., Backiel-Brzozowska B. Zagrożenie korozyjne zbrojenia wywołane przez chlorki // *Ochrona przed Korozją*. – 2001. – № 7. – S. 171.
9. Wieczorek G., Kondraciuk W. Wpływ rodzaju cementu na skład chemiczny cieczy wypełniającej pory // *Cement, Wapno, Beton*. – 2001. – № 2. – S. 52.
10. Wieczorek G. Propozycja kryterium termodynamicznego dla prognozy korozji zbrojenia inicjowanej przez chlorki // *Cement. Wapno. Beton*. – 2000. – № 6. – S. 236.
11. Wieczorek G., Siemaszko-Lotkowska D. Corrosion of reinforcement initiate by chloride // *Cement and Concrete Research*. – MS 3702.
12. Wieczorek G. Wpływ chlorków na korozje stali zbrojeniowej w betonie. – Warszawa: Wyd. ITB, 1993.
13. Wieczorek G. Pore solution properties in concrete with chlorides // *Science of cement and concrete: Kurdowski Symposium, Kraków, June 20–21*. – 2001.

УДК 669.14.018.8

Г. Вечорек, профессор, Е. Брылка, профессор, М. Болтрык, профессор, Белостокский политехнический институт; И. М. Жарский, профессор

### КОРРОЗИЯ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ, ИНИЦИИРОВАННАЯ ХЛОРИСТЫМИ СОЛЯМИ

This paper discusses the results connected with initiation of the reinforcement steel corrosion in the concrete by chloride salts. Under adopted standard conditions chemical composition of porous liquid, its ionic force, average coefficient of activation and values of some equilibrium of hardened mortars have been estimated using opportunities of exact detection of porous liquid, extracted by method of vacuum extraction. Under adopted standard conditions values  $\sim 20 \text{ kJ/dm}^3$  for difference of chloride potentials and hydroxyl groups and  $20 \text{ kJ/mol}$  for activation energy of iron electrode are suggested.

Литературные данные [1,2] и собственные исследования [5,7–9], связанные с пороговым содержанием хлоридов в бетоне и критическим отношением активности или ионной концентрации  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  в поровой жидкости, вызывающих коррозию арматуры, указывают на то, что необыкновенно трудно установить такие значения. Причин тому много. Приведем некоторые из них: