

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 korozję 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 $\sim 20 \text{ kDj/dm}^3$ for difference of chloride potentials and hydroxyl groups and 20 kDj/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:

– необходимо уметь отделять пороговые значения, касающиеся потенциальной способности вызывать коррозию арматуры через поровую жидкость и кислород, от пороговых кинетических значений, связанных со скоростью протекания анодного и катодного процессов;

– потенциальную способность вызывать коррозию необходимо связывать с параметрами, характеризующими поровую жидкость, такими, как: ионная сила, средний ионный коэффициент активности (f_{\pm}), отношение $[Cl^-]/[OH^-]$, активность „свободных хлоридов” в поровой жидкости, активность ионов OH^- или значение pH; а также с параметрами, связанными с корродирующими железом или сталью, такими, как: количество дефектов поверхности железа и стали (то же самое, что количество дефектов пассивной пленки), химический и структурный состав корродирующей стали, достаточный доступ кислорода к поверхности стали для реакции катодной деполяризации;

– необходимо связывать кинетические пороговые значения с непроницаемостью слоя затвердевшего цементного теста, непосредственно прилегающего к поверхности арматуры, и тем самым определяющего возможность диффузии ионов Fe^{2+} от анодов без осаждения $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, $FeOOH$ и других трудно растворимых продуктов коррозии. Среди них также $FeCl_2 \cdot nH_2O$ и легко растворимые в поровой жидкости соединения, такие, как $FeCl_2$, HCl и другие, согласно данным [3, 4]. Это означает также, что существенным является установление условий, при которых может выступать репассивация корродирующей поверхности.

Как следует из вышеизложенных причин, только комплексные исследования позволяют установить критические значения. Такие исследования должны обеспечивать снятие как кривых поляризации в поровой жидкости, так и спектров сопротивлений. При этом требуется изучение поровой жидкости, т.е. установление ее химического состава, среднего ионного коэффициента активности (f_{\pm}) и, следовательно, активности ионов вне мест концентрации. Необходимо также знать отношение f_s/f_c , т.е. влажность бетона или раствора, при которой получена поровая жидкость, например, методом вакуумной экстракции [3, 4]. Для оценки свойств поровой жидкости необходимо знать также мольные значения химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- в той жидкости.

При сравнении вакуумного метода экстракции с методом, проводимым под давлением [3, 4], показано, какие параметры характеризуют поровую жидкость. Оговорена также пригодность извлекаемой этими методами жидкости в коррозионных исследованиях бетона и арматуры. Свойства поровой жидкости и равновесия между этой жидкостью и затвердевшими цементными минералами обсуждаются в работах [3, 4, 6, 8].

Существенную роль в инициации процесса коррозии арматуры хлоридами играет соль Фредла $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Эта соль подвергается гидролизу в контакте с поровой жидкостью при введении в нее хорошо растворимого, полностью диссоциированного хлорида кальция ($CaCl_2$). В результате гидролиза молекул соли Фредла, либо в результате реакции с этой солью, образуются обезвоженные алюминаты, например C_4AH_{13} . Ионное произведение $K_a = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2$ можно считать за термодинамическую постоянную, связанную с гидролизом соли Фредла [6]. Значение постоянной, как следует из работ [3, 4], связано с содержанием хлоридов в затвердевшем цементном тесте и содержанием C_3A в цементе, из которого приготовлено цементное тесто. Оно зависит также от значения pH и отношения $[Cl^-]/[OH^-]$, что следует из работы [6]. Значение постоянной можно связать как с разностью химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- в

поровой жидкости, так и с разностью между коррозионным потенциалом железа в той жидкости и потенциалом пробоя пассивной пленки [7, 9].

1. Методика исследований

В работах [3–11] обсуждаются результаты исследований трех цементов вида СЕМ I (OPC1, OPC2 и OPC3), отличающихся усредненным содержанием щелочного оксида (OPC1 – 0,51% Na₂O, OPC2 – 1,06% Na₂O, OPC3 – 0,38% Na₂O) и фазы C₃A в клинкере (OPC1 – 11,57% C₃A, OPC2 – 9,8% C₃A, OPC3 – 2,57% C₃A). В этих работах помещены опытные данные, касающиеся химического состава поровой жидкости как в бесхлоридных системах, так и при разном содержании хлоридов в затвердевшем цементном тесте. Предложены также значения средних ионных коэффициентов активности, значение ионной силы и термодинамических постоянных. Химические потенциалы ионов в 1 дм³ поровой жидкости определялись с использованием следующей зависимости:

$$\mu_i^x = c_i(\mu_i^\circ + R \ln a_i),$$

где c_i – мольная концентрация i -того иона, a_i – концентрационная активность i -того иона.

Это уравнение касается условного химического потенциала i -того иона в 1 дм³ жидкости, заполняющей поры. Отсюда значение химического потенциала μ_i как мольное значение умножено на количество молей этого иона в 1 дм³ жидкости.

Электрохимические исследования поровых жидкостей, извлеченных методом вакуумной экстракции, проводились потенциостатическим методом с применением электрода из железа Agmsco при отношении затвердевшего раствора к поровой жидкости $f_c/f_c = 3$. Предварительно электроды подвергались катодному восстановлению в течение 5 минут при потенциале -1300 мВ_{НЕК}, во время которого наступало восстановление пассивной кислородной пленки. В последующем накладывался потенциал и регистрировались изменения плотности тока в течение около 200 минут вплоть до стабилизации.

Для импедансных исследований (исследований сопротивлений) [5] использовано два вида электродов: из железа Agmsco и стали St3S. Измерения проводились в двухэлектродной системе. Работавшим электродом были железо Agmsco или сталь St3S, платиновый электрод служил противоеlectродом. Измерения выполнялись через одни сутки экспозиции образцов в растворе с использованием компьютерного комплекса ATLAS для электрохимических измерений, которые производились в диапазоне частот от 0,1 Гц до 50 кГц с применением синусоидального возмущающего сигнала с амплитудой 10 мВ.

В работах [3–11] имеются данные, связанные с проведением подобных исследований, в том числе также подробные сведения, касающиеся извлечения поровой жидкости методом вакуумной экстракции и исследования свойств этой жидкости.

2. Результаты исследований

В ходе исследований определено, при каких значениях разности химических потенциалов ионов Cl⁻ и OH⁻ в 1 дм³ поровой жидкости инициируется хлоридами коррозия железа Agmsco. Значение этой разности приблизительно равно электрической работе ΔE_F, где ΔE = E_{корроз} – E_{пробоя} и составляет около 20 кДж согласно с выводами работ [5, 7, 9, 10]. Для цементов OPC1, OPC2, OPC3 с добавкой CaCl₂ химические составы поровой жидкости, а также значения средних ионных коэффициентов активности при разных значениях f_c/f_c даны в работе [12]. На рис.1 приведены потенциостатические кри-

вые поляризации в аэрированных модельных растворах на примере цемента OPC1 и электрода из железа Armco.

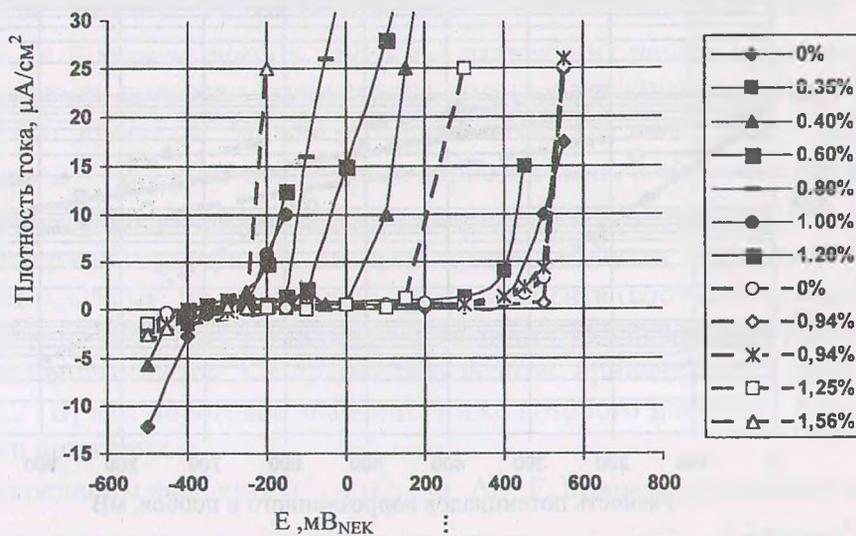


Рис. 1. Потенциостатические кривые поляризации в аэрированных поровых жидкостях, извлеченных методом вакуумной экстракции при $f_s/f_c = 3$ (цемент OPC1 – непрерывная линия, цемент OPC2 – прерывистая линия)

На рис. 1, а также в работах [6, 9, 12], показаны результаты потенциостатических исследований, проведенных для трех цементов в одинаковых модельных растворах поровой жидкости с $f_s/f_c = 3$ (при влажности бетона 4,5%) и растворах с разными количествами добавок CaCl_2 , NaCl , KCl , SnCl_2 , SnSO_4 , а также смесях SnCl_2 с CaCl_2 и SnSO_4 с CaCl_2 . Как следует из рис. 1 и работ [6, 9, 12], наибольшая податливость железа Armco к коррозии под воздействием хлоридов отмечается для цемента OPC1. Эти результаты касаются модельных растворов, извлеченных из образцов затвердевшего цементного теста на основе цементов OPC1, OPC2 и OPC3 с разным содержанием хлоридов, и указывают на явную закономерность в активизации коррозии арматуры хлоридами, выраженную через ΔE . Как показано дальше, результаты исследований, помещенные на рис. 1 и на рисунках в работах [6, 9, 12], можно представить как

$$\Delta E = A_1 \cdot \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}} + B_1 = A_1^* \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}} + B_1 = A_1^* \cdot \left(\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \right) + B_1 \quad (1)$$

или

$$\Delta E \cdot F = A_2^* \cdot (RT \ln a_{\text{Cl}^-} - RT \ln a_{\text{OH}^-}) + F \cdot B_1. \quad (2)$$

Зависимость (1) связана с разностью потенциалов хлоридного и гидроксильного электродов из железа Armco в растворах поровой жидкости, извлеченной методом вакуумной экстракции, при $f_s/f_c = 3$, а зависимость (2) связана с разностью химических потенциалов этих ионов в модельных растворах поровой жидкости. Некоторые данные, приведенные в работах [9,12] и представленные в табл. 1, позволяют составить соответствующие графики.

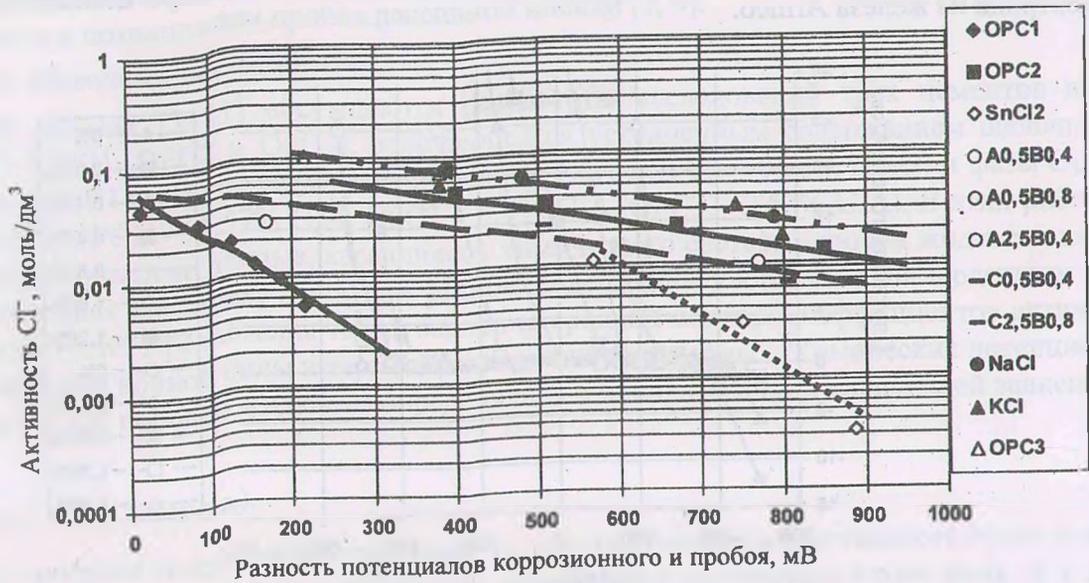


Рис. 2. Связь между активностью хлоридов в модельном растворе поровой жидкости и разностью между потенциалами коррозионным и пробоя для железа $\text{Ag}_{\text{тс}}\text{с}0$ ($f_s/f_c = 3$)

Зависимость, подобная представленной на рис. 2, для других отношений $[\text{CГ}]/[\text{ОН}^-]$ обсуждается в работах [9,12].

Таблица 1

Вспомогательные данные для оценки влияния разности химических потенциалов ионов CГ и ОН^- в модельных растворах поровой жидкости при $f_s/f_c = 3$ на коррозию арматуры (электроды из железа $\text{Ag}_{\text{тс}}\text{с}0$, цементы OPC1 и OPC2)

Добавка, %	$\mu_{\text{CГ}^-}^x - \mu_{\text{ОН}^-}^x$ кДж/дм ³ X	$E_{\text{корроз}} - E_{\text{пробоя}} = \Delta E$, В	$\Delta E F$, кДж/моль Y	Значение pH	$(X + Y)/2$, кДж
			OPC1 – CaCl_2		
0,6	20,686	0,215	20,748	$12,77 \pm 0,02$	20,717
0,8	18,776	0,185	17,852		18,314
1,0	16,580	0,155	14,958		15,769
1,2	13,612	0,125	12,063		12,838
1,5	7,842	0,085	8,202		8,022
2,0	0,938	0,015	1,448		1,193
			OPC1 – SnCl_2		
0,5	45,569	0,866	72,371	12,952	58,970
1,5	42,940	0,730	70,340	12,948	56,640
2,5	26,410	0,566	54,619	12,891	40,515
			OPC2 – CaCl_2		
0,625	73,791	0,850	82,025	$13,14 \pm 0,01$	77,908
0,940	64,639	0,670	64,655		64,647
1,250	53,594	0,510	49,251		51,405
1,5675	44,461	0,400	38,600		41,636

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, работах [5, 9, 12] и показанных на рис. 1, в отношении добавки CaCl_2 разность химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- $\mu_{\text{Cl}^-}^x - \mu_{\text{OH}^-}^x$ в 1 дм^3 поровой жидкости при $f_s/f_c = 3$ приблизительно равна значению $\Delta E \cdot F$. Значение $\Delta E \cdot F$ можем считать „энергией активации” начала процесса коррозии арматуры. Вероятность коррозии уменьшается вместе с увеличением „энергии активации” начала этого процесса. Можно предположить, что для $\Delta E > 0,2$ [В] или $\mu_{\text{Cl}^-}^x - \mu_{\text{OH}^-}^x = \Delta\mu \approx \Delta E \cdot F > 20$ кДж вероятность коррозии мала, и ей можно пренебречь.

В работах [8,12], касающихся влияния хлоридов на свойства поровой жидкости, принято, что содержание хлоридов, которое может вызывать коррозию арматурной стали, составляет 0,32% Cl^- по отношению к массе цемента (соответствующее тому содержанию отношение $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ в поровой жидкости приблизительно равно 0,115). С учетом этого, на основании рис.1 и других результатов, приведенных в работах [9,12], принято $\Delta E \approx 0,2$ [В] как пороговое значение, ниже которого наступает большая вероятность коррозии арматуры.

В табл. 1 усреднены значения $\mu_{\text{Cl}^-}^x - \mu_{\text{OH}^-}^x$ и $\Delta E \cdot F$, причем усреднению подлежало только значение энергии, выраженное в кДж, а не значения $\mu_{\text{Cl}^-}^x - \mu_{\text{OH}^-}^x$ в кДж/ дм^3 с $\Delta E \cdot F$ в кДж/моль, так как оба эти значения в описанных условиях касаются разных систем. Значение $\mu_{\text{Cl}^-}^x - \mu_{\text{OH}^-}^x$ касается системы „пассивная пленка – поровая жидкость”, а значение $\Delta E \cdot F$ – системы „железо – пассивная пленка”. Для обеих систем общим является пассивная пленка в строго определенных условиях. Основанием для такого усреднения может быть то, что оба значения отягощены различного вида ошибками, такими, как:

- приблизительным значением f_s/f_c , связанным с ошибками аналитических определений, различием между растворами, которые подвергались анализу, и теми, в которых выполнялись электрохимические измерения;

- неповторяемостью поверхности электродов (количество и вид неметаллических вкраплений и дефектов структуры), что накладывает отпечаток на точность определения потенциалов коррозионного и пробоя.

Термодинамический критерий порога коррозии арматуры, инициированной хлоридами, можно уточнить следующим образом:

- учитывая, что определяющее влияние на начало коррозии оказывает разность химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- в поровой жидкости. При разности химических потенциалов меньше чем 20 кДж вероятность начала коррозии может быть значительна;

- принимая, что разность потенциалов коррозионного и пробоя электрода из железа Atmco меньше чем 200 мВ и это значение является опасным с учетом небольшой неоднородности потенциалов на поверхности и создает угрозу коррозии. На основании рис.1, табл. 1 и данных работ [5, 9, 12] возможно определить, как изменяются критические значения активности ионов Cl^- , отношения $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ и постоянной K_a (термодинамической постоянной CaCl_2 в поровой жидкости) в зависимости от рН. Что касается постоянной K_a , то ее значение можно получить из соответствующей зависимости, приведенной в работах [6, 12], так как имеет место прочная связь между отношением $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ и постоянной K_a .

В табл. 2 помещены данные, связывающие значение рН поровой жидкости с активностью ионов Cl^- , отношениями $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ и $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$, а также постоян-

ной K_a или значением термодинамического ионного произведения CaCl_2 в поровой жидкости, связанным с гидролизом соли Фредла. Связь между значением pH и отношением $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$ приводится в работах [3, 4, 6, 12]. Как следует из табл. 2 и данных, представленных на рис. 3, активность хлоридных ионов, при которой наступает угроза коррозии арматуры, является функцией значений pH в поровой жидкости и постоянной K_a , связанной с равновесием солей Фредла и поровой жидкости.

Таблица 2

Сводное сопоставление параметров, характеризующих поровую жидкость, при которых энергия активации процесса коррозии составляет менее 20 кДж, разность потенциалов (коррозионного и пробоя) – меньше 200 мВ (имеет место значительная угроза коррозии арматуры)

Цемент, добавка	pH	a_{Cl^-} [моль/дм ³]	$\frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$	$\frac{[\text{Na}^+ + \text{K}^+]}{[\text{Ca}^{2+}]}$	$(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2) \cdot 10^6$
CEM IA + +CaCl ₂	12,77	0,007	0,114	23	0,2
CEM IA + +Sn(II)+ CaCl ₂	12,95	0,04	0,4	90	1,7
CEM IB + +CaCl ₂	13,14	0,06	0,5	320	2,5
CEM IB + +NaCl + KCl	13,20	0,10	0,7	550	4,5
CEM IC+ +CaCl ₂	12,89	0,11	1,5	60	16,9

Зависимости, представленные на рис. 3, кроме уточнения критериев коррозионной угрозы хлоридов для арматуры, указывают на следующие закономерности:

– значение pH поровой жидкости тесно связано с отношением $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$, что следует из зависимостей, показанных в работах [3, 4, 6, 8, 12]; однако это касается значений поровой жидкости pH > 11,8;

– термодинамическое равновесие между поровой жидкостью и минералами затвердевшего цементного теста и другими постоянными продуктами гидратации и гидролиза, с одной стороны, и пассивной пленкой, образующейся на арматурной стали, с другой стороны, в случае уточненных условий эксперимента приводит к однозначным строго определенным критическим значениям;

– содержание C_3A в портландцементе типа CEM I оказывает определенное влияние на критические значения параметров, определяющих „порог коррозии” арматуры в присутствии хлоридов. Вероятно, что для добавок разных хлоридов полученные зависимости будут связаны со значением pH аналогично, как и для OPC1 и OPC2.

Физический смысл зависимостей, представленных на рис. 3, состоит в попытке соединения термодинамических величин, таких, как значение pH, значение $K_a = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$, с энергией активации начала процесса коррозии железа, выраженной как $\Delta E \cdot F$ либо разницей химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- в 1 дм³ согласно уравнениям (1, 2) с учетом замечаний, касающихся этих зависимостей. Зависимость, приведенная на рис. 3 и других рисунках, представленных в работах [9, 10, 12], указывает на связь между изменениями активности хлоридов или изменениями химического потен-

циала ионов хлоридов в поровой жидкости и значениями постоянной K_a для порога коррозии. Зависимость в такой трактовке является верной для всех трех исследованных цементов с добавками CaCl_2 .

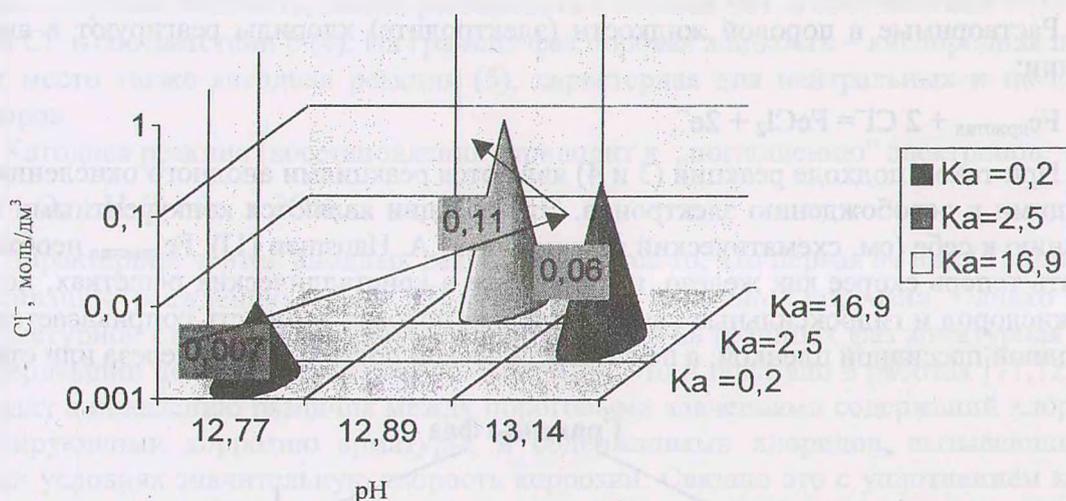


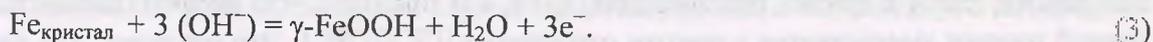
Рис. 3. Связь между значением pH, активностью ионов Cl^- и постоянной K_a (данные для трех цементов с добавкой CaCl_2 , $K_a = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot 10^6$)

3. „Энергия активации” процесса инициации коррозии арматуры в присутствии хлоридов

Уравнение (2) указывает на то, что энергетический барьер для активизации коррозии арматуры хлоридами может быть выражен либо через разность химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- в 1 дм³ поровой жидкости, либо значением электрической работы $\Delta E \cdot F$ при анодной поляризации электрода из железа Armso . Значение $\Delta E \approx 0.2$ В условно принято в качестве порогового, что, по существу, обосновано в работах [3, 9, 12]. Одновременно результаты исследований, полученные при использовании инфракрасной спектроскопии, указывают на то, что активное сопротивление перехода заряда через двойной электрический слой на границе фаз железо (сталь St3S) – поровая жидкость является функцией значения постоянной $K_a = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$ [5, 12]. Наблюдаемые зависимости вытекают из влияния потенциала на энергию активации коррозионных процессов и равновесий между пассивной пленкой и поровой жидкостью.

Энергетический барьер, выраженный электрической работой $\Delta E \cdot F \approx 20$ кДж/моль при постоянных температуре и отношении $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, был назван ранее „энергией активации” процесса инициации коррозии арматуры. Ниже приводится ряд замечаний, обосновывающих введение этого понятия.

Согласно данным D.A. Hausman [1], P. Sandberg [2] и других авторов [12], железо при высоком pH раствора окисляется до различных его соединений в соответствии с реакцией



Подобный эффект может быть получен, если сначала образуется Fe^{2+} , что в последующем ведет к образованию $FeOOH$ согласно уравнениям:



Растворимые в поровой жидкости (электролите) хлориды реагируют в анодной реакции:



При таком подходе реакции (3 и 4) являются реакциями анодного окисления, приводящими к освобождению электронов. Эти реакции являются конкурентными по отношению к себе (см. схематический рисунок по D.A. Hausman [1]). $Fe_{\text{кристал}}$ необходимо считать теперь скорее как железо, находящееся в кристаллических решетках, потерявших кислород и гидроксильные группы, так как поровая жидкость соприкасается с кислородной пассивной пленкой, а не с металлической поверхностью железа или стали.

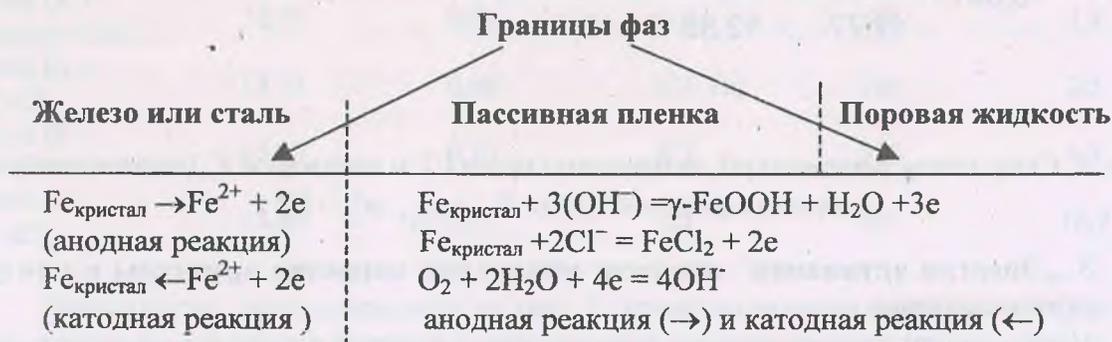


Рис. 4. Схема коррозии стали в бетоне, содержащем хлориды

Скорость протекания электронных реакций зависит от торможения анодного и катодного процесса на границах фаз железо – пассивная пленка – поровая жидкость. Если предположить, что через обе границы фаз переходят ионы Fe^{2+} в соответствии с реакцией $Fe_{\text{кристал}} = Fe^{2+} + 2e^-$, то реакции, протекающие слева направо, являются анодными реакциями, а справа налево – катодными. Если принять, что наиболее свободным этапом электродной реакции является реакция перехода иона Fe^{2+} через двойной электрический слой на обеих рассматриваемых границах фаз, то на скорость протекания анодных и катодных реакций оказывает влияние потенциал. Это связано с влиянием потенциала на энергию активации электрохимических реакций.

В исследованных системах коррозионный потенциал железа значимо не изменяется с ростом значений отношения $[Cl^-]/[OH^-]$ от 0 до 0,6 и даже до 2,6 (для цемента OPC1), то есть значений, превышающих условные пороговые значения инициации коррозии арматуры [10, 12]. В этой ситуации при проведении потенциостатических исследований железа $Atmco$ в поровых жидкостях, извлеченных из разных систем и имеющих разные активности ионов Cl^- и отношения $[Cl^-]/[OH^-]$, было исследовано влияние разности потенциалов ΔE на „энергию активации” инициации процесса коррозии арматуры, характеризующей одновременно непроницаемость пассивной пленки. Как в данной работе, так и в других публикациях [9, 10, 12] показано, что непроницаемость пассивной пленки уменьшается с ростом отношения $[Cl^-]/[OH^-]$. Это означает, что на гра-

нице фаз поровая жидкость – пассивная пленка возрастает скорость реакции (4) и уменьшается скорость реакции (3). Данные, содержащиеся в работах [3, 4, 6, 8, 12], указывают на то, что суммарная концентрация ионов Cl^- и OH^- в поровой жидкости при данном содержании хлоридов, связанных с затвердевшим раствором, постоянна и не зависит от отношения f_s/f_c . Ион железа, проходящий через границу фаз пассивная пленка – поровая жидкость, может реагировать с ионами OH^- в соответствии с (3) или с ионом Cl^- в соответствии с (4). На границе фаз поровая жидкость – кислородная пленка имеет место также катодная реакция (5), характерная для нейтральных и щелочных растворов.

Катодная реакция (восстановления) приводит к „поглощению” электронов:



Характерной чертой анодных реакций является то, что первая из них (3) приводит к пассивации (осаждению $\gamma\text{-FeOOH}$), а вторая (4) – обычно к коррозии. Однако в случае арматурной стали диффузионные сопротивления на границах фаз арматурная сталь – затвердевший цементный раствор значительны, что и показано в работах [11,12]. Это приводит к появлению различия между пороговыми значениями содержаний хлоридов, инициирующими коррозию арматуры, и содержаниями хлоридов, вызывающими в данных условиях значительную скорость коррозии. Связано это с уплотнением как заживающего слоя в анодных местах (в очагах) с учетом диффузионных сопротивлений граничного слоя, так и осаждением продуктов коррозии в анодных местах и вокруг них.

В случае неэлектродных реакций скорость их протекания можно выразить с помощью уравнения Аррениуса:

$$v = k \cdot c \cdot \exp \frac{-\Delta G_a}{RT} ,$$

где v – скорость реакции; c – концентрация реагирующего компонента; ΔG_a – энергия активации; k – постоянная.

Для электродных реакций, например коррозии железа, принимаем: G_a^1 – энергия активации для перехода иона Fe^{2+} с поверхности металла в пассивную пленку и из пассивной пленки в раствор; G_a^2 – то же для перехода иона Fe^{2+} из раствора в пассивную пленку и из пассивной пленки к поверхности металла.

Если электрод будет иметь анодную поляризацию, значение энергии активации анодного процесса $F \cdot E_{\text{электрода}}$ уменьшится на величину α , а энергия активации катодного процесса $F \cdot E_{\text{электрода}}$ возрастет на величину $(1 - \alpha)$. Как вытекает из электрохимической кинетики, α является малой величиной. Принимая, что поляризуем электрод от коррозионного потенциала до потенциала пробоя ($\Delta E_{\text{электрода}} = E_{\text{корроз}} - E_{\text{пробоя}}$), и учитывая результаты, приведенные на рис. 1 и в других работах [5, 9, 12], уменьшаем энергию активации коррозионного процесса (анодного) пропорционально значению α от $F \cdot \Delta E_{\text{электрода}}$.

Можно предположить, что для границы фаз металл – пассивная пленка анодной реакцией будет $\text{Fe}_{\text{кристал}} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$, а катодной реакцией является $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{\text{кристал}}$. Для $E_{\text{электрода}} = \text{const}$ и $T = \text{const}$ скорость анодной и катодной реакций на границе фаз пассивная пленка – поровая жидкость будет такой же, как и на границе фаз металл – пассивная пленка. В другом случае мы анализировали бы систему, в которой из-

меняется потенциал внутри кислородной пленки, т.е. в ней накапливается чрезмерный электрический заряд или изменяется толщина пленки.

Скорость конкурирующих реакций (3) и (4) зависит от активности ионов OH^- и Cl^- в поровой жидкости вблизи поверхности железа, а следовательно, зависит от значения pH этой жидкости и значения активности Cl^- . Активность хлоридов в поровой жидкости зависит от величины постоянной $K_a = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$. Скорость коррозии железа в поровой жидкости, содержащей хлориды, в такой ситуации пропорциональна концентрации (активности) ионов Cl^- (a_{Cl^-}) и отношению $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, либо $(a_{\text{Cl}^-})/(a_{\text{OH}^-})$, т.е. обратно пропорциональна значению pH и (a_{OH^-}) . Активность ионов Cl^- , выраженная через $k_1 (a_{\text{Cl}^-})^2$, характеризует скорость реакции (4), а $k_2 (a_{\text{OH}^-})^2$ – скорость реакции (3). Можно принять, что относительные скорости обеих реакций пропорциональны $(a_{\text{Cl}^-})^2/(a_{\text{OH}^-})^2$.

Достоинством вышеизложенных рассуждений является то, что они направлены на объяснение экспериментально установленных результатов и принятых с учетом этих данных пороговых значений. Недостатком рассуждений, касающихся „энергии активации” инициации коррозии арматуры хлоридами, является то, что трудно определить строение и толщину пассивной пленки, вид электрической проводимости этой пленки (ионная, электронная или смешанная), оценить величину коэффициента перехода α , а также установить физический смысл постоянных, например, в зависимостях (1) и (2). Также трудно обосновать, почему мерой изменения „энергии активации” инициации процесса коррозии арматуры является $F \cdot \Delta E_{\text{электрода}}$, а не

$F \cdot \Delta E_{\text{электрода}} - \alpha$, а также является ли значение $\alpha \approx 1$ (для ионов Fe^{2+} , например), потенциалом пробоя $E_{\text{пробоя}}$ пассивной пленки. Физический смысл порогового значения инициации процесса коррозии арматуры при разности химических мольных потенциалов ионов Cl^- и OH^- , составляющей ~ 20 кДж/дм³, может быть увязан с работой переноса тех ионов из внутренней части поровой жидкости ко внутренней плоскости двойного электрического слоя, в котором накапливаются эти ионы и где могут протекать реакции (3) и (4).

Подведение итогов

В работе сделана попытка доказать, что если электрод из железа Atmco будет помещен в поровую жидкость с точно определенной разностью химических потенциалов ионов Cl^- и OH^- в 1 дм³ этой жидкости, то электрическая работа $\Delta E \cdot F$ по повышению потенциала от $E_{\text{корроз}}$ до $E_{\text{пробоя}}$ в анодную сторону численно равна разности химических потенциалов обоих ионов. Вытекает это из следующих предположений:

– для $E = \text{const}$ и $T = \text{const}$ скорость анодной и катодной реакций на границе фаз железо – пассивная пленка является такой же, как и на границе фаз пассивная пленка – поровая жидкость (рис. 4);

– потенциал железа в поровой жидкости для $T = \text{const}$ приблизительно колеблется между коррозионным потенциалом $E_{\text{корроз}}$ и потенциалом пробоя $E_{\text{пробоя}}$ (рис. 1). Принимая, что $\alpha \approx 0,5$ и $z=2$ для анодной реакции $\text{Fe}_{\text{кристал}} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ на границе фаз железо – пассивная пленка, можно предположить, что реакции (3 и 4) являются конкурентными и приводящими либо к пассивации, либо к коррозии. При добавке в бетоны CaCl_2 получено равенство: $\mu_{\text{Cl}^-}^* - \mu_{\text{OH}^-}^* \approx \Delta E \cdot F$;

– $\Delta E \cdot F$ można рассматривать в качестве энергии активации процесса коррозии железа в поровой жидкости бетона.

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. Wieczorek G., Bryłka J. Porównanie metody ekstrakcji próżniowej i ciśnieniowej uzyskiwania cieczy porowej betonu // *Nowe osiągnięcia w badaniach inżynierii korozyjnej: Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego nt., Poraj, 15–17 listopada*. – 2000. – S. 342.
4. Wieczorek G. Pore solution in concrete with chlorides // *Science of cement and concrete: Kurdowski Symposium, Kraków, June 20–21*. – 2001. – S.79.
5. Wieczorek G., Siemaszko-Lotkowska D. Korozja zbrojenia w cieczy wypełniającej pory betonu zawierającego chlorki // *Cement, Wapno, Beton*. – 2001. – № 1. – S. 19.
6. Wieczorek G., Kondrasiuk W. Wpływ rodzaju cementu na skład chemiczny cieczy wypełniającej pory // *Cement, Wapno, Beton*. – 2001. – № 2. – S. 52.
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. The equilibriums between hardened cement paste and pore solution // *Proceedings of the International Colloquium held of Mogilany: Edited by W. Kurdowski, 18–19 September*. – 1997. – P. 21–50.
9. Wieczorek G. Propozycja kryterium termodynamicznego dla prognozy korozji zbrojenia inicjowanej przez chlorki // *Cement, Wapno, Beton*. – 2000. – № 6. – S. 236.
10. Wieczorek G., Backiel-Brzozowska B. Zagrożenie korozyjne zbrojenia wywołane przez chlorki // *Ochrona przed Korozją*. – 2001. – № 7. – S. 171.
11. Wieczorek G., Bryłka J. Monitorowanie szybkości korozji stali zbrojeniowej metodą galwanostatyczną w zaprawach i betonach // *Cement, Wapno, Beton*. – 2002. – № 1. – S. 19.
12. Wieczorek G. Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny // *Extended Abstract and Contents*. – Wrocław: Wydawnictwo Dolnośląskie, 2001. – S. 63.