

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ ЗАЛІЗА У ГЕТЕРОГЕННИХ СТРУКТУРАХ**Коваль П.М.****Бездєтко І.М.****Колесник Д.Ю.***Державний дорожній науково-дослідний інститут ім. М.П. Шульгіна*

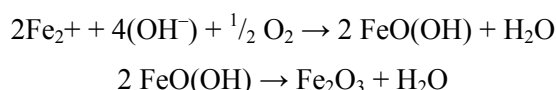
Багато металів, включаючи залізо, у природі зустрічається у виді оксидів та солей. Під час термічного впливу метал отримує та акумулює енергію, проте такий стан є нестабільним і як правило веде до переродження, тобто у процесі експлуатації метал намагається поєднатися з елементами із навколишнього середовища та повернутися до свого первісного стану, поступово втрачаючи акумульовану енергію. Цей процес переходу металів у більш стабільний стан є окисненням або їх корозією [1].

Сталь має природну тенденцію до корозії як процесу повернення до первісного стану. Натомість у високолузних розчинах у наслідок формування пасиваційної плівки на поверхні металу залізо є пасивним до впливу середовища та нездатним до перетворення [2]. Такі умови може створити захисний шар бетону вздовж арматури. Це пов'язано з тим, що при застосуванні мінеральних в'язних, таких як цемент, при гідратації формується значна кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який після насичення бетону водою утворює розчини, що локалізуються у поровому просторі, у тому числі на границі фаз «бетон-метал». Подібний механізм сприяє формуванню високолузного середовища на поверхні закладних елементів та їх захисту від корозії [3].

Для пояснення пасивності поверхні сталі в лузних розчинах існують наступні уявлення:

- за першою теорією на поверхні металу утворюється осад гідроксиду заліза, що має високу адгезію та не розчиняється у середовищі з високим рівнем рН й таким чином служить інгібітором корозії;
- згідно іншого погляду завдяки розряду іонів OH^- на поверхні сталі утворюється плівка з Fe_2O_3 або Fe_3O_4 , яка забезпечує захисний бар'єр заліза, так звану пасиваційну плівку [4].

У лузному середовищі свіжого бетону на арматурі поетапно утворюється захисний шар гідроксидів та оксидів заліза за наступною схемою:



Плівка оксидів заліза на поверхні забезпечує високий ступінь захисту, незважаючи на наявність окислювача. Це уявлення призвело до помилкового судження про те, що залізобетон є «вічним матеріалом». Тривалий досвід експлуатації свідчить про нездатність бетону зберігати пасивний стан сталі (рис. 1).

Високий рівень рН (близько 12) порової вологи у бетоні формує та підтримує пасиваційну плівку на поверхні арматури [5]. Допоки плівка залишається неушкодженою, сталь є інертною до процесів корозії. При пошкодженні пасивального шару оксидів кисень отримує доступ до взаємодії у реакцію із залізом, що є головною причиною ініціації деструкції сталі [6]. Розвиток цих процесів не відбувається, якщо бетон навколо арматури буде сухим або постійно насиченим вологою. Для виникнення та розвитку процесів корозії необхідна присутність кисню як фактору деполаризації сталі та води як середовища хімічної взаємодії.



(а) трубка водовідводу та (б) ригель опори і плити проїзної частини моста.
 Рис. 1 – Стан залізобетонних елементів конструкцій після тривалої експлуатації

Для виникнення корозії необхідна деполяризація заліза, іншими словами поява та функціонування гальванічних пар, що складаються з анодних та катодних ділянок, поєднаних металевим провідником та електролітом. Як електроліт у випадку «бетону-залізо» в основному виступають лужні водні розчини, які додатково можуть містити іони, що активують корозію, наприклад – хлориди, сульфати та ін. В більшості випадків фронт проникнення корозійноактивних іонів або корозія бетону (карбонізація) носить нерівномірний характер вздовж металевого стрижня арматури. Це сприяє утворенню гальванічних пар на арматурі у зонах з різними фізико-хімічними показниками бетону (рис. 2.). Сталь починає втрачати іони заліза (Fe^{2+}), що переміщуються у навколишній електроліт, а вивільнені електрони – до катодних ділянок, що утворює більш від’ємний потенціал. Різниця потенціалів між анодними та катодними ділянками у внутрішній структурі викликає електричний струм, що протікає через електроліт, яким заповнено поровий простір у бетоні, та метал арматури [7].

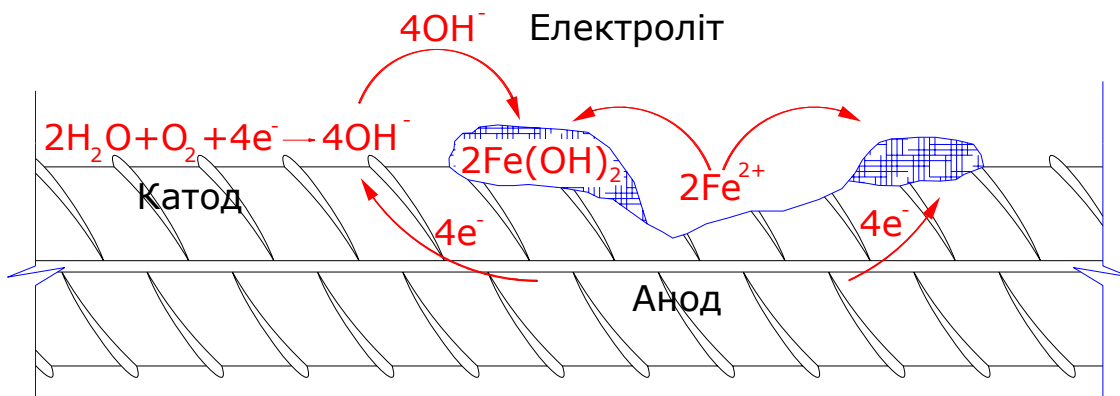


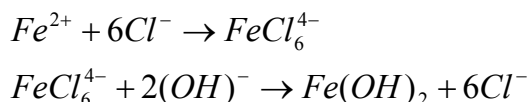
Рис. 2. Схема корозії

У будь-якій електрохімічній комірці корозійні процеси керуються різницею у потенціалі або вольтажі, що виникає між анодом та катодом. Різниця зарядів у сталевій арматурі в бетоні може бути створена нерівномірністю умов на поверхні металу та відмінностями у складі електроліту на різних ділянках. Поверхня металевої арматури, що закладена у бетон, має значні зміни у геометрії, це може бути причиною формування відмінностей у потенціалі.

Причиною виникнення різниці у потенціалах, достатньої для початку корозії, можуть бути місця з іншорідними включеннями або механічними пошкодженнями. Електроліт та поровий простір, що оточує арматуру, можуть мати різну концентрацію іонів, кисню, відмінності у вологості та температурі. Ці відмінності можуть дати можливість для початку роботи макроскопічних гальванічних елементів, де анод та катод будуть знаходитися на одній ділянці. Макрогальванічні елементи частіше всього з'являються у місцях перев'язування арматури. Причиною їх появи є відмінність потенціалів між арматурними стержнями, що знаходяться у різних шарах тіла бетону, наприклад, ближче до зовнішньої поверхні та/або знаходяться у межах корозійного фронту [5].

Разом з водою до тіла бетону через пори потрапляють агресивні речовини. Найбільш корозійноактивними по відношенню до арматури вважаються іони хлору [8]. Дана проблема актуальна з двох причин. По-перше, на відміну від вуглекислотної корозії, що потребує значного часу для нейтралізації бетону, деструкція металу під дією хлоридів залежить тільки від кінетики доступу даних іонів до поверхні і може відбуватися за умов високо рівня рН. З іншої сторони, на сьогодні найбільш поширеним антижелезним реагентом залишаються солі, що містять іони хлору. У промислових зонах окрім солей джерелом хлоридів у бетонах можуть бути газоподібний хлор, концентрація якого у повітрі досягає 1...20 мг/м³, або хлористий водень [9].

Хлориди, що проникають до тіла бетону, є причиною ініціації та прискорення корозії, так як за їх присутності відбувається руйнування пасиваційного шару оксидів на поверхні сталі, навіть за умов високої лужності. Окислення прискорюється через формування залізо-хлоридних комплексів, які потім розкладаються на оксиди заліза та іони хлоридів, котрі знову вступають у реакції [9]:



Хлориди, що вільно пересуваються у приарматурній зоні, сприяють утворенню різниці потенціалів. За таких умов вони сприяють ущільненню потоку іонів та пришвидшують корозію заліза. Процес корозії сталі у бетоні носить незгасний характер, у роботі [10] цей факт пояснюють наступним чином – перетворення металу проходить з формуванням рихлих окисних плівок, при цьому на границі фаз електроліт-метал утворюється хлорид заліза, саме останній формує прошарок, що не забезпечує адгезійну взаємодії металу з його окислами. Тобто шар $FeCl_6^{4-}$ та слабозв'язані окисні плівки сприяють вільному доступу корозійних агентів до поверхні сталі у анодних ділянках.

Продукти корозії після осадження викликають внутрішній тиск у бетоні за рахунок збільшенням об'єму, це веде до тріщиноутворення вздовж арматурних стрижнів. В свою чергу наявність тріщин стає причиною зменшення морозостійкості бетону та покращання доступу агресивних речовин до поверхні арматури. У зимовий період розклинювальний тиск льоду у тріщинах сприяє їх розкриттю, та процес корозії як металу, так і бетону набирає лавиноподібного характеру [11].

Електрохімічна корозія може виникнути у випадку, коли два різних за складом сплави або різні метали потрапляють у електроліт. Один із металів буде кородувати у той момент як інший метал з більш позитивним потенціалом залишиться неушкодженим. Цинк, алюміній та магній мають більш негативний потенціал ніж сталь. У випадку розміщення цих металів разом зі сталю у електроліт вони будуть кородувати, а залізо буде захищено. Інші матеріали такі, як мідь, будуть пасивними поки сталь буде кородувати [12].

Виходячи з наведених вище даних, можна сформулювати необхідні умови корозії арматури у бетоні:

- *деполяризація металу* з утворенням анодних та катодних локальних ділянок;
- *вологість* – необхідний доступ вологи до приарматурної зони (краплинне зволоження, капілярний підсос, конденсація водяної пари);
- *кисень* – для процесу перетворення заліза необхідна наявність кисню у зоні реакції.

Таким чином, визначення умов проходження електрохімічної корозії металу дозволяє стверджувати, що з розмаїття засобів захисту сталі в бетонних конструкціях слід звернути увагу на заходи, у процесі яких створюються щільні плівки на поверхні арматури, які, по-перше, забезпечують пасивність металу; по-друге, перешкоджають доступу іонів-активаторів корозії. Технологічно це може бути реалізовано такими шляхами: застосуванням мігрувальних інгібіторів корозії, які утворюють із металом щільні окисні плівки, формуванням на поверхні бетону захисно-декоративних покриттів або застосування катодного захисту арматури при використанні металів з більш від'ємним потенціалом [13].

Література

1. Bentur A., Diamond S., Berke N.S. Steel corrosion in Concrete // E and FN Spon: New York, 1997. – 201 p.
2. Protection of Metals in Concrete Against Corrosion / ACI 222R-01, American Concrete Institute report, Farmington Hills, Michigan. – 2001. – 41 p.
3. Jones D.A. Principles and Prevention of Corrosion / Prentice Hall, Upper Saddle River: New Jersey, 1996. – 572 p.
4. Kumar V. Protection of Steel Reinforcement for Concrete – A Review // Corrosion Review. – Vol. 16. – № 4. – 1998. – P. 317 – 358.
5. Klinghoffer O., Frolund T., Poulsen E. Rebar Corrosion Rate Measurements for Service Life Estimates //ACI Fall Convention. – Toronto, Canada, 2000.
6. Neville A. Concrete Cover to Reinforcement – or Cover up // Concrete International. – Vol. 20. – № 11, Nov. – 1998. – P. 25 – 29.
7. Page C.L., Sergi G. Development in Cathodic Protection Applied to Reinforced Concrete // Journal of Materials in Civil Engineering. – Vol. 38. – № 1, Feb. – 2000. – P. 8–15.
8. Di Maio A.A., Lima L.J., Traversa L.P. Chloride Profiles and Diffusion Coefficients in Structures Located in Marine Environments // Structural Concrete. – 2004. – № 1
9. Сетков В.Ю., Шибанова И.С., Рысева О.П. Срок службы сборных железобетонных перекрытий промзданий в среде, содержащей хлор // Бетон и железобетон. – 1994. – №1. – С. 24-26.
10. Шарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона / пер. с нем. – А. Тулганова. Под редакцией П. Кривенко, техн. Ред. Е. Кавалеровой. Киев: Оранта, 2004. – 301 с.
11. Virmani Y.P., Clemena G.G. Corrosion Protection Concrete Bridges // Report № FHWA-RD-98-088, Federal Highway Administration, Washington, D. C. 1998.
12. Bennet J.E., Schue T.J. Cathodic Protection Field Trials on Prestressed Concrete Components, Final Report // Report № FHWA-RD-97-156, Federal Highway Administration, Washington, D. C. 1998.
13. McDonald D.B., Pfeifer D.W., Sherman M.R. Corrosion Evaluation of Epoxy – Coated, Metallic Clad and Solid Metallic Reinforcing Bars in Concrete // Publication number FHWA-RD-98-153, US Department of Transportation Federal Highway Administration, 1998.