Т. В. Латыпова (к.т.н., доц.) *, Е. В. Луцык (к.т.н., доц.), Т. З. Гильмутдинов (асп.),
Л. Р. Зайцева (асп.), В. М. Латыпов (д.т.н., проф.)

О ВЛИЯНИИ МИНЕРАЛОГИИ ЦЕМЕНТА НА СОСТАВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ МЕЖФАЗНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Строительные конструкции»,
* кафедра «Водоснабжение и водоотведение»
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2521088, e-mail: stexpert@mail.ru

T. V. Latypova, E. V. Lutsyk, T. Z. Gil'mutdinov, L. R. Zaitseva, V. M. Latypov

EFFECT OF MINERALOGY AND CEMENT COMPOSITION EFFECTIVENESS OF PROTECTIVE MEMBRANES INTERPHASE ON THE SURFACE OF REINFORCING STEEL

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2521088, e-mail: stexpert@mail.ru

В процессе твердения бетона в железобетонных конструкциях на поверхности арматуры создается пассивирующая пленка, которая защищает ее от коррозии. Формирующаяся минеральная пленка обладает высокой адгезией и достаточным экранирующим эффектом для глубокой пассивации стали благодаря высокой степени физико-химического сродства к основе. Изменение пропорций различных минералов цемента оказывает сильное влияние на толщину и эффективность образовавшихся пленок. В работе исследовано влияние отдельных мономинералов цемента на фазовый состав, структуру и защитную способность пассивирующих пленок на поверхности стали. Установлено, что наибольший вклад в повышение коррозионной стойкости стали вносят четырехкальциевый алюмоферрит и двухкальциевый силикат, а водные суспензии цемента можно рассматривать как комплексный пленкообразующий ингибитор.

Ключевые слова: арматура; бетон; долговечность; железобетон; защитные пленки; защита арматуры; ингибиторы коррозии; коррозия арматуры; минералы цемента.

Одной из двух составляющих железобетона является арматура, от сохранности которой в значительной степени зависит его долговечность. Условием пассивного состояния стали в бетоне является, как известно, высокая щелочность поровой жидкости бетона. Кроме того, на поверхности стали могут формироваться защитные пленки^{1–3}. Коррозионная стойкость

In the process of hardening concrete in the concrete structures on the surface of the valve creates a passivating membrane that protects it from corrosion. Cement hardens and creates a passivating membrane. Changing the proportions of the various cement minerals have a strong influence on the thickness and the efficiency of the resulting membranes. The forming mineral membrane has high adhesion and sufficient shielding effect for deep passivation of the steel because steel and cement has high degree of physicochemical affinity. The article describes the results of a study on the impact of individual monominerals phase composition, structure and protective ability of the passive membrane on the steel surface. It was found that the greatest contribution to the improvement of corrosion resistance of steel making minerals such as tetracalcium alumina ferrite and dicalcium silicate and aqueous suspensions of cement can be considered as a complex film-forming inhibitor.

Key words: concrete; corrosion inhibitor; corrosion of reinforcement; corrosion protection; durability; minerals of cement; passivating membrane; reinforcement; reinforced concrete.

бетона во многом определяется составом цемента и других компонентов бетонной смеси^{4,5}. С учетом этого важно оценить влияние минералогического состава цемента на эффективность защитных межфазных пленок на поверхности арматурной стали.

Защитную пленку на поверхности арматуры создает твердеющий цемент, имеющий в своем составе множество различных минералов, которые принято объединять в четыре

Дата поступления 19.03.18

группы: алит (C_3S), белит (C_2S), трехкальциевый алюминат (C_3A) и четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF). Изменение пропорций этих минералов может оказывать весьма сильное влияние на толщину и эффективность образовавшихся защитных пленок ^{6–9}.

Сам факт наличия защитных пленок, образующихся на поверхности стали в водных суспензиях твердеющего цемента и его мономинералов, фиксируется как визуально (рис. 1), так и по результатам различных физико-химических исследований: рентгено-флуоресцентного анализа, мессбауэровской спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности стали после ее обработки в водных суспензиях мономинералов и модельного цемента: 1 – суспензия C_3S ; 2 – суспензия C_2S ; 3 – суспензия C_3A ; 4 – суспензия C_4AF ; 5 – суспензия модельного цемента ($\times 200$); 6 – суспензия C_3S ($\times 800$).

Коррозия стали в бетоне имеет электрохимическую природу, а интегральным параметром, характеризующим защитные свойства пленок на поверхности стали, является скорость ее коррозии, определенная в поровом электролите или в каком-либо из агрессивных растворов, например – хлориде натрия ⁵.

Целью данной работы являлось исследование влияния отдельных мономинералов цемента на фазовый состав, структуру и защитную способность пассивирующих пленок на поверхности стали.

Материалы и методы исследования

Поскольку цементный камень, представляет собой совокупность кристаллогидратов с полиминеральной структурой, для изучения влияния отдельных мономинералов на фазовый состав, структуру и защитную способность пассивных пленок на поверхности стали был поставлен полный четырехфакторный эксперимент, в котором в качестве факторов

принято содержание в суспензии C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF . Принятые интервалы варьирования обеспечили возможность охвата практически всей номенклатуры портландцементов, выпускаемых в странах СНГ и составили: для C_3S – 40–65 %; C_2S – 15–40 %; C_3A – 3–15 % и C_4AF – 10–20 % мас.

Для приготовления модельных цементов и суспензий на их основе использовались химически чистые мономинералы производства Подольского опытного завода НИИцемента и дистиллированная вода. Соотношение компонентов в суспензии обеспечивало пересыщение раствора по всем ингредиентам. При этом масса навесок модельных цементов для приготовления суспензий рассчитывалась по значениям трехкальциевого алюмината C_3A , как имеющего наибольшую растворимость (1.92 г/л при 20 °С согласно данным работы ⁸). Кроме того, аналогичные исследования были проведены в суспензиях из чистых мономинералов, а также в растворе NaOH концентрацией 1.5 г/л и в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$.

После шлифования и обезжиривания образцы стали помещались в специальные ячейки, установленные в сосудах с суспензией, однородность которой в течение эксперимента обеспечивалась непрерывным перемешиванием. Через 14 сут экспозиции образцы стали подвергались электрохимическим исследованиям, которые приводились на потенциостате П-5848 в потенциостатическом режиме в трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. В качестве коррозионной среды применялся раствор хлорида натрия концентрацией 140 г/л. Обработанные в водных суспензиях стальные стержни после хранения в течение трех суток в условиях 100%-ной влажности помещали в формы с размером ячеек 10×10×60 мм и заливали цементно-песчаным раствором состава В/Ц=0,5; Ц/П=1:3. Через 3 сут образцы распалубливали, насыщали при вакуумировании дистиллированной водой и помещали на испытание в коррозионную ячейку. Предварительно с одного конца образцов цементный камень удалялся до металлического стержня, к которому припаивался контактный провод для осуществления измерений. На испытуемый образец подавалось напряжение и исследовалась зависимость «потенциал–сила тока» в цепи.

Обсуждение результатов

Результаты электрохимических исследований приведены в табл.1, а пример расчета скорости коррозии железа – в табл. 2.

Таблица 1

**Результаты электрохимических исследований после 14 сут экспозиции образцов
в суспензиях и растворах**

Номер образца	Содержание компонентов, % мас.				Скорость коррозии, $K \times 10^3$ мм/год	Стойкость по ГОСТ 13819-68	Вид контроля
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
1	-40	-15	-3	-10	4.0	BC	A
2	+65	-15	-3	-10	3.11	BC	A
3	-40	+40	-3	-10	1.46	BC	A
4	-40	-15	+15	-10	2.59	BC	CM
5	-40	-15	-3	+20	2.19	BC	CM
6	+65	+40	-3	-10	2.37	BC	A
7	+65	-15	+15	-10	1.22	C	CM
8	+65	-15	-3	+20	0.49	CC	CM
9	-40	+40	+15	-10	3.25	BC	CM
10	-40	-15	+15	+20	1.30	BC	A
11	-40	+40	-3	+20	0.94	CC	A
12	+65	+40	+15	-10	0.67	CC	CM
13	-40	+40	+15	+20	0.46	CC	CM
14	+65	-15	+15	+20	2.48	BC	CM
15	+65	+40	-3	+20	1.93	BC	A
16	+65	+40	+15	+20	1.57	BC	CM
					$K=1.88$		
17	100	-	-	-	2.98 (2.66)	BC	CM
18	-	100	-	-	2.09 (1.80)	BC	CM
19	-	-	100	-	1.98 (1.63)	BC	CM
20	-	-	-	100	1.24 (1.27)	BC	CM
21	Ca(OH) ₂ – насыщенный р-р				2.58	BC	A
22	NaOH – раствор 1.5 г/л				2.77	BC	A
23	Без обработки (контроль)				4.19	BC	A

Примечание: 1. Коррозионная стойкость образцов по ГОСТ 13819-68: CC – совершенно стойкие; BC – весьма стойкие; C – стойкие.

2. Вид контроля коррозионного процесса: A – анодный контроль; CM – смешанный контроль.

3. Значения в скобках получены при продолжительности экспозиции образцов в суспензиях, равной 28 сут.

Таблица 2

Расчет скорости коррозии железа методом тафелевской экстраполяции

№ образца согласно табл. 1	Точки первой кривой		Точки второй кривой	
	Потенциал U_1 , мВ	Плотность тока $I_1 \times 10^3$ А/м ²	Потенциал U_2 , мВ	Плотность тока $I_2 \times 10^{-3}$ А/м ²
Образец №17 (C ₃ S – 100%)	-360	8.333334	-430	1.458333
	-370	1.458333	-420	1.666667
	-380	1.666667	-410	2.416667
	-390	2.291667	-400	2.916667
	-400	2.833333	-390	3.375000
	-410	3.375000	-380	3.958333
	-420	4.166667	-370	4.500000
	-430	4.916667	-360	4.916667
	-440	5.750000	-350	5.375000
	-450	6.666667	-340	5.833333

$U_{corr} = -400.4721$ мВ; $J_{corr} = 2572.532$ А/м²; $K_m = 23.48637$ г/м²·год;

$K_p = 2.984291 \times 10^{-3}$ м.м/год;

$B_a = 141.0189$ мВ; $B_k = -103.2198$ мВ; $RA = 0.9763861$; $RK = 0.984777$; $AA = -35.28403$ мВ; $AK = -667.7741$ мВ;

Механизм контроля – смешанный. Стойкость по ГОСТ 13819-68: балл 2; весьма стойкие

Обработка результатов экспериментов (табл.1) позволила рассчитать значения коэффициентов уравнения регрессии относительно скорости коррозии металла K :

$$K = 2.37 - 0.45C_4AF - 0.30C_2S - 0.20C_3A - 0.15C_3S \quad (1)$$

Предварительный анализ коэффициентов уравнения (1) позволяет сделать вывод о правильности, в целом, их значений, поскольку при увеличении содержания в суспензии каждого из компонентов скорость коррозии K уменьшается. Однако соотношение между чис-

ленными значениями коэффициентов регрессии (1) оказалось несколько неожиданным: в частности, наибольшее влияние на замедление коррозии оказывает браунмиллерит ($K = 0.45$), а наименьшее — трехкальцевый силикат ($K = 0.15$).

Можно полагать, что численные значения коэффициентов уравнения регрессии (1) достаточно точно соответствуют фактическому вкладу отдельных мономинералов в формирование защитных пленок на поверхности стали, а активность мономинералов в этом отношении убывает в ряду:

Необходимо отметить, что средняя скорость коррозии в суспензиях модельных цементов в 1.47 раза ниже данных для насыщенного раствора гидроксида кальция (табл. 1), что может косвенно свидетельствовать о формировании в суспензиях цементов более прочных и плотных межфазных пленок, например, за счет прямого включения кристаллогидратов в состав пленок, а также вследствие положительного влияния силикатной и алюминатной составляющих модельных суспензий.

Механизм защитного действия межфазных пленок, образующихся на поверхности углеродистой стали в водных суспензиях цемента, условно можно представить как двухстадийный (рис. 2). На начальном этапе воздействие гидроксида кальция на первичную пленку продуктов коррозии приводит к формированию вторичной пленки из комплексов «гидроксид кальция—гидроксид железа»^{10, 11}, тем самым повышая физико-химическое сродство между поверхностью стали и гидратными новообразованиями цемента. На втором этапе происходит упрочнение этой вторичной пленки выделяющимися из раствора кристаллогидратами цемента. В действительности эти процессы протекают, по-видимому, одновременно, т.к. период образования защитных пленок в гидроксиде кальция^{10, 11} и продолжительность гидратации вяжущих близки^{6–9}. Формирующаяся минеральная пленка обладает высокой адгезией и достаточным экранирующим эффектом для глубокой пассивации стали благодаря высокой степени физико-химического сродства к основе⁸, плотности образующейся при гидратации вяжущих структуры и прочности контактов кристаллических сростков. Отметим, что примерно такой же двухстадийный механизм ингибирования имеют ра-

створы силиката натрия⁵. Образование ферросиликатного слоя также протекает в две стадии: на первой имеет место коррозия стали, результатом которой является появление оксида $Fe(OH)_2$ (установлено, что силикат натрия не взаимодействует с гидроксидом железа (III)⁵; на второй — происходит реакция между этими продуктами коррозии и силикатом натрия (кремниевой кислотой). Образующиеся в силикате натрия межфазные пленки практически полностью защищают сталь. В связи с тем, что тонкодисперсная масса ферросиликатов экранирует в равной степени и анодные и катодные участки на поверхности стали, силикаты натрия принято относить к ингибиторам смешанного типа.

Рис. 2. Схема образования защитных пленок на поверхности стали: а — в растворе гидроксида кальция; б — в суспензии цемента.

Таким образом, водные суспензии цемента можно рассматривать как комплексный пленкообразующий ингибитор смешанного действия. Наибольший вклад в повышение коррозионной стойкости стали вносят C_4AF и C_2S . Так, по данным электрохимических исследований средняя скорость коррозии стали в белито-алюмоферритных цементах составляет $(0.94 + 0.46 + 1.93 + 1.57) / 4 = 1.23 \cdot 10^{-3}$ мм/год (табл. 1, обр. №№11,13,15 и 16), в то время, как для других типов цементов значение K превышает $2.0 \cdot 10^{-3}$ мм/год. Предварительная ингибиторная обработка стали позволяет существенно повысить ее коррозионную стойкость: по данным испытаний контрольные образцы-близнецы стали без обработки имели скорость коррозии $K = 4.19 \cdot 10^{-3}$ мм/год (табл. 1, образец №23).

В связи с этим с целью повышения коррозионной стойкости стали при использовании для приготовления бетона рядовых цементов целесообразно предусматривать предварительную ингибиторную обработку поверхности металла (в частности, стальных труб перед нанесением цементных покрытий) с помощью суспензий белито-алюмоферритного цемента.

Литература

1. Латыпов В.М., Латыпова Т.В., Луцык Е.В., Федоров П.А. Долговечность бетона и железобетона в природных агрессивных средах.— Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014.— 288 с.
2. Tritthart J. Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete // *Cement and Concrete Research.*— 2003.— V.33.— Pp.829-832.
3. Andrade C., Rebolledo N. Accelerated evaluation of corrosion inhibition by means of the integral corrosion test /Conference. Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III (ICRRR). Taylor&Francis group. London: RILEM, 2012.— Pp.132-133.
4. Bertolini L., Lollini F., Redaelli E. Influence of concrete composition on parameters related to the durability of reinforced concrete structures / International RILEM Workshop on Integral Service Life Modelling of Concrete Structures.— Milan: RILEM, 2013.— Pp.71-78.
5. Parrott L. J. Some effects of cement and curing upon carbonation and reinforcement corrosion in concrete // *Materials and Structures.*— 1996.— V.29.— Pp.164-173.
6. Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К., Кашурников Н.М. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях.— М.: Стройиздат, 1986.— 272 с.
7. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества.— М.: Стройиздат, 1986.— 464 с.
8. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ.— Уфа: Башк.кн.изд-во, 1990.— 216 с.
9. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы.— М.: Стройиздат, 1986.— 208 с.
10. Ларионова З.М. Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона.— М.: Стройиздат, 1977.— 159 с.
11. Акользин П.А. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями.— М.: Металлургия, 1989.— 192 с.
12. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования.— М.: Энергоиздат, 1982.— 304 с.

References

1. Latypov V.M., Latypova T.V., Lutsyk E.V., Fedorov P.A. *Dolgovechnost' betona i zhelezobetona v prirodnykh agressivnykh sredakh* [The durability of concrete and reinforced concrete in the natural aggressive environments]. Ufa, USPTU Publ., 2014, 288 p.
2. Tritthart J. [Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete]. *Cement and Concrete Research.*, 2003, vol.33, pp. 829-832.
3. Andrade C., Rebolledo N. [Accelerated evaluation of corrosion inhibition by means of the integral corrosion test]. *Conference. Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III (ICRRR).* Taylor&Francis group. London, RILEM Publ., 2012, pp.132-133.
4. Bertolini L., Lollini F., Redaelli E. [Influence of concrete composition on parameters related to the durability of reinforced concrete structures]. *International RILEM Workshop on Integral Service Life Modelling of Concrete Structures.* Milan, RILEM Publ., 2013, pp.71-78.
5. Parrott L. J. [Some effects of cement and curing upon carbonation and reinforcement corrosion in concrete corrosion in concrete]. *Materials and Structures*, 1996, vol.29, pp.164-173.
6. Alekseev S.N., Ratnikov V.B., Rozental' N.K., Kashurnikov N.M. *Ingibitory korrozii stali v zhelezobetonnykh konstruktsiyakh* [The corrosion inhibitors of steel in reinforced concrete structures]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986, 272 p.
7. Volzhenskii A.V. *Mineral'nye vyazhushchie veshchestva* [Mineral binders]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986, 464 p.
8. Polak A.F., Babkov V.V., Andreeva E.P. *Tverdenie mineral'nykh vyazhushchikh veshchestv* [Hardening of mineral binders]. Ufa, Bashkir publishing house, 1990, 216 p.
9. Kuznetsova T.V. *Alyuminatnye i sul'foalyuminatnye tsementy* [Aluminate and sulfoaluminate cements]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986, 208 p.
10. Larionova Z.M., Nikitina L.V., Garashin V.R. *Fazovyi sostav, mikrostruktura i prochnost' tsementnogo kamnya i betona* [The phase composition, microstructure and strength of cement stone and concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1977, 159 p.
11. Akol'zin P.A. *Protivokorroziionnaya zashchita stali plenkoobrazovateliyami* [Corrosion protection of steel the adjustable membranes]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1989, 192 p.
12. Akol'zin P.A. *Korroziya i zashchita metalla teploenergeticheskogo oborudovaniya* [Corrosion and metal protection of the heat power equipment]. Moscow, Energoizdat Publ., 1982, 304 p.