

ПРИЧИНЫ КОРРОЗИИ АРМАТУРЫ В СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ БЕТОНЕ

Л. ОИТ

Н. ДИЛАКТОРСКИЙ,

доктор геолого-минералогических наук

А. БЕЛЬЧЕНКО

Исследованиями, проведенными в Институте строительства и строительных материалов АН ЭССР, установлено, что разрушение арматуры в сланцезольных бетонах протекает интенсивнее, чем в известково-песчаных или в портланд-цементных бетонах, хотя по своему характеру коррозия арматуры во всех трех случаях является электрохимической и протекает в щелочной среде с кислородной деполяризацией.

Не спасает от коррозии арматуру в сланцезольных бетонах, твердеющих в условиях нормальных температур и давлений, и высокая щелочность бетонной среды (рН 13—11), хотя известно, что она препятствует растворению защитной пленки, образующейся на поверхности металла.

Сравнение химического и минералогического состава сланцевой золы и портланд-цемента (табл. 1) показывает, что сланцевая зола содержит значительно меньшее количество окиси кальция, примерно одинаковое количество окислов алюминия и характеризуется большим содержанием окислов железа и магния, щелочей и сульфатов; отсутствующие в портланд-цементе сульфиды и хлор всегда имеются в сланцевых золах (до 0,4%).

Минералогический состав сланцевых зол весьма специфичен: они не содержат трехкальциевых силиката и алюмината; общее количество клинкерных минералов не превышает 10—14%. В отличие от портланд-цемента, сланцевая зола содержит до 22% свободной извести, около 10% ангидрита, от 30 до 40% стекловатых частиц переменного состава и значительное количество непрореагировавших с известью (при сгорании топлива) минералов (кварц, ортоклаз) и гидравлически инертных соединений типа меллитов и пироксенов.

Ни силикатная составляющая золы, ни присутствующие в ней известь, стекло и инертные минералы не могут вызвать резкого усиления коррозионных процессов на поверхности арматуры в сланцезольных бетонах. Наоборот, сульфаты и хлориды, как известно [2, 3], являются стимуляторами коррозии арматуры в бетонах.

Для выяснения действия находящихся в золе сульфатных, хлористых и сульфидных соединений были поставлены опыты по выдерживанию стержней арматурной стали в щелочных растворах, содержащих ионы SO_4^{--} , Cl' и S'' . Состав основного раствора с полным комплектом агрессивных ионов отвечал водному раствору, выжатому из сланцезольного камня через семь дней после его затворения [4].

Состав раствора в миллиграмм-эквивалентах на литр

Ca^{++} — 94,1	SO_4^{--} — 54,9
K' — 129,1	S'' — 3,1
CH' — 62,5	Cl' — 101,6.

Одновременно с основным были изготовлены растворы, не содержавшие одного или двух ионов, а также контрольный раствор, свободный от ионов SO_4'' , Cl' и S'' . При изготовлении растворов некоторая часть CaO и $CaSO_4$ оставалась нерастворенной,

Таблица 1

Химический и минералогический состав сланцевой
золы и портланд-цемента, %

Компоненты	Сланцевая зола, улавливаемая в циклонах	Портланд- цемент
------------	---	---------------------

Химический состав

CaO	37—42	64—67
SiO ₂	29—33	21—24
Al ₂ O ₃	7—9	4—7
Fe ₂ O ₃	6	2—5
MgO	4	} 2—3
SO ₃	4—6	
S	0,1—0,4	—
K ₂ O	} 3—4	} 0,1—0,3
Na ₂ O		
Cl	0,2—0,4	—

Минералогический состав

3CaO · SiO ₂	—	35—60
2CaO · SiO ₂	6—11	15—40
3CaO · Al ₂ O ₃	—	7—15
CaO · Al ₂ O ₃	2	—
4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	—	10—18
2CaO · Fe ₂ O ₃	2—4	—
CaO свободная	14—22	—
MgO свободная	1—2	до 4,5
CaSO ₄ + K ₂ SO ₄	7—10	до 5
CaCO ₃	2—4	—
CaS + FeS	0,2	—
Стекло и инертные минералы	50—52	—

Примечание: минералогический состав циклонной сланцевой золы приведен по данным Е. А. Галибиной (Процессы минералообразования, происходящие при нагревании неорганической части кукурсита и твердении сланцевых зол, диссертация, 1956, ИССМ АН ЭССР, Таллин) и Х. Я. Мяндетса (Основные факторы, определяющие вяжущие свойства золы горючего сланца-кукурсита, диссертация, 1959, ИССМ АН ЭССР, Таллин), а состав портланд-цемента, по данным В. Н. Юнга [1] и ГОСТ 970-41.

что объясняется образованием в сланцезольных бетонах пресыщенных в отношении этих соединений растворов. Составы подготовленных растворов и действительное содержание в них растворенных компонентов приведены в таблице 2.

Арматурные стальные стержни диаметром 8 мм и длиной 80 мм помещались в открытые стеклянные цилиндры и заливались раствором, уровень которого находился на 60 мм выше конца стержня и поддерживался на этой высоте систематическим доливанием дистиллированной воды. Проникавшая в раствор углекислота частично кар-

Таблица 2

Растворимость CaO и SO₃

№ раствора	Содержание анионов				Отвешено при изготовлении раствора	Перешло в раствор *				Количество вещества, перешедшего в раствор, в % от отвешенного	
						в граммах на литр					
	OH'	SO ₄ '	Cl'	S''	CaO	SO ₃	CaO	SO ₃	CaO	SO ₃	
1	+	-	-	-	1,0992	-	0,2980	-	27	--	
2	+	+	+	+	2,6550	2,1978	0,9899	1,1087	37	50	
3	+	+	+	-	2,6550	2,1978	0,9718	1,2122	37	55	
4	+	+	-	+	2,6550	2,1978	0,6812	0,6065	26	28	
5	+	-	+	+	1,0992	-	0,3890	-	35	-	
6	+	+	-	-	2,6550	2,1978	0,6122	0,6129	23	28	
7	+	-	+	-	1,0992	-	0,4008	-	36	-	
8	+	-	-	+	1,0992	-	0,3024	-	28	-	

* Анализ выполнен химиком Х. Раудоя.

бонизовала находящуюся в нем известь, однако, как показали измерения, величина рН снижалась к концу опыта всего лишь на одну единицу — с 12 до 11.

Испытаниям подвергались две серии образцов, из которых первые выдерживались в растворах в течение 304, а вторые — 448 суток. Определение степени коррозионных повреждений стержней после испытаний (табл. 3) показало, что образцы, находившиеся в растворе, не содержащем ионов SO₄' , Cl' и S'' , остались неповрежденными. В растворах, содержащих только по одному из агрессивных ионов, наименьшая коррозия наблюдалась в присутствии S'' . В присутствии ионов SO₄' она была в 25, а при наличии ионов Cl' в 40 раз интенсивнее, чем в первом случае. Количество коррозионных потерь при совместном воздействии всех вместе взятых ионов оказалось меньше суммы потерь, вызываемых отдельными ионами.

Так как проведенные с растворами опыты подтвердили наше предположение о связи коррозионных процессов арматуры со специфическими особенностями состава

Таблица 3

Скорость коррозии арматуры в искусственных растворах, в граммах на м² в год

№ раствора	Присутствие ионов в растворе				№ партии		Средняя скорость
	OH'	SO ₄ '	Cl'	S''	I после 304 дней	II после 448 дней	
1	+	-	-	-	0	0	0
2	+	+	+	+	84,52	46,01	65
3	+	+	+	-	124,73	103,66	114
4	+	+	-	+	120,59	81,07	101
5	+	-	+	+	136,61	125,21	131
6	+	+	-	-	107,10	80,34	94
7	+	-	+	-	127,80	192,66	160
8	+	-	-	+	-	4,41	4

сланцевых зол, была сделана попытка искусственного удаления из них тех или иных агрессивных ионов методом экстрагирования. К сожалению, эти попытки не увенчались успехом. Поэтому было решено провести новую серию опытов с образцами, изготовленными из портланд-цемента, содержащего добавки агрессивных ионов, введенных в состав различных соединений (K_2SO_4 , KCl , $Na_2S \cdot 9H_2O$) в количествах, отвечавших их содержанию в сланцевой золе (табл. 4).

Таблица 4
Процентное содержание SO_3 , Cl и S в
портланд-цементных смесях и
сланцевой золе

№ смеси	Вид вяжущего	Содержание, %		
		SO_3	Cl	S
1	Портланд-цемент	2,21	—	—
2	то же	5,98	0,25	0,42
3	„	6,11	0,25	—
4	„	6,01	—	0,43
5	„	—	0,26	0,46
6	„	6,13	—	—
7	„	—	0,27	—
8	„	—	—	0,46
9	Сланцевая зола	5,15	0,27	0,48

(Максимальное содержание SO_3 в сланцевых золах 6%)

Арматурные стержни закладывались в пенобетонные образцы, изготовленные из смеси портланд-цемента и песка, с удельной поверхностью от 2500 до 2800 cm^2/g , взятых в отношении 1 : 1, при водовязущем отношении 0,42. Гидротермальная обработка проводилась по режиму, предусмотренному для сланцезольных бетонов*: 6 часов предварительного пропаривания при 80° С и запаривание в автоклаве при 10 атм в течение 10 часов. Подъем и спуск давления по 3 часа. Объемный вес полученного бетона в сухом состоянии был около 800 kg/m^3 . Испытаниям подвергались две серии образцов.

Образцы хранились во влажном воздухе, часть из них по истечении 6, 7 и 12 месяцев разрушалась для осмотра арматуры. Обследование состояния поверхности стержней показало, что все они, в том числе и находившиеся в бетоне, не содержащем добавок агрессивных ионов**, были на 95—100% охвачены коррозией, однако величины потерь в весе и средняя глубина коррозии были различные (табл. 5).

Менее поврежденными оказались стержни, находившиеся в бетоне, содержащем ионы сульфидной серы, потери были в полтора, при добавке ионов сульфатной серы в три, а в присутствии ионов хлора в два раза больше, чем в «чистом» портланд-цементном бетоне.

Потери веса стержней, помещенных в портланд-цементный бетон, содержащий ионы SO_4^{2-} , Cl^- и S^{2-} , и стержней, находившихся в сланцезольном бетоне, были практически одинаковые: в пять с половиной раз больше, чем в портланд-цементном бетоне, не содержащем добавок.

* Временные указания по производству строительных деталей из неармированного автоклавного сланцезольного ячеистого бетона (пенокукермит и газокукермит), ИССМ АН ЭССР, Таллин, 1959.

** Как видно из табл. 4, в портланд-цементе содержалось 2,2% SO_3 .

Таблица 5

Потери в весе арматуры в портланд-цементном бетоне с различными добавками

№ смени	Добавки			Время твердения								Средние относи- тельные потери в весе	
				6 месяцев I серия	7 месяцев II серия	12 месяцев I серия	12 месяцев II серия	Потери в весе					
	SO ₄ [*]	Cl'	S''	абсолютная, г/м ²	относи- тельная	абсолютная, г/м ²	относи- тельная	абсолютная, г/м ²	относи- тельная	абсолютная, г/м ²	относи- тельная		абсолютная, г/м ²
1	—	—	—	99	1	105	1	189	1	177	1	1,00	
2	+	+	+	479	4,8	687	6,5	1083	5,7	800	4,5	5,40	
3	+	+	—	556	5,6	440	4,2	955	5,1	599	3,4	4,57	
4	+	—	+	327	3,3	551	5,2	573	3,0	849	4,8	4,07	
5	—	+	+	209	2,2	373	3,6	463	2,5	542	3,1	2,85	
6	+	—	—	231	2,3	461	4,4	490	2,6	719	4,1	3,35	
7	—	+	—	226	2,2	203	1,9	435	2,3	317	1,8	2,05	
8	—	—	+	65	0,7	192	1,8	272	1,4	365	2,1	1,50	
9*	—	—	—	606	6,1	587	5,6	895	4,7	1055	6,0	5,60	

* Сланцезольный бетон.

Анализируя возможность влияния на процессы коррозии различий в химическом составе исследуемых вяжущих и различий, обуславливаемых спецификой процессов гидратации, мы пришли к выводу, что они не могли привести к существенным изменениям характера и скорости коррозии. Так, например, связывание ионов сульфата и хлора с образованием слабо растворимых гидросульфо- и гидрохлор-алюминатов кальция могло изменять составы водных растворов, возникающих в камне. Однако при почти одинаковых количествах реакционно способного алюминия в том и другом вяжущем должно привести к одинаковым последствиям. Равным образом, различия величины pH водных растворов в бетонах (в портланд-цементном 9, 6, в сланцезольном 8, 9) не приводят к различиям в скорости коррозии арматуры, так как оба эти значения лежат в той области, где незначительные изменения величины pH практически не влияют на степень растворимости окисной пленки железа, образующейся на поверхности металла [5].

Третья серия испытаний была проведена с целью выяснения степени увеличения коррозионных повреждений арматуры в бетоне, содержащем еще большее количество агрессивных ионов из золы электрофильтров Прибалтийской ГРЭС. Эта зола содержит по сравнению с циклонной золой (табл. 6) в два раза больше щелочей и сульфидов, в пять раз больше хлора и на 50% больше сульфатов.

Осмотр арматуры, уложенной в образцы из ячеистых бетонов, изготовленных из золы электрофильтров по технологии, описанной на странице 224, показал, как и следовало ожидать, что по истечении 6 месяцев величина коррозионных потерь (табл. 7) была в полтора раза больше, чем в стержнях, находившихся в образцах, изготовленных из циклонной сланцевой золы. Однако относительное увеличение интенсивности коррозионных процессов не находилось в прямой зависимости от повышения количества агрессивных ионов в пенобетоне. Таким образом, проведенные опыты показали, что причиной повышенной скорости коррозии арматуры в сланцезольных бетонах по сравнению с другими известными бетонами следует считать наличие в составе водных растворов сланцезольных бетонов таких агрессивных ионов, как ионы сульфата и хлора.

Что касается влияния иона серы на коррозию арматуры, то, как показали исследования, оно незначительно.

Таблица 6

Химический состав
зола электрофильтров *

Компоненты	Количество, %
SiO ₂	34,79
Al ₂ O ₃	9,46
Fe ₂ O ₃ + FeO	4,88
CaO	29,47
MgO	1,20
K ₂ O + Na ₂ O	6,46
SO ₃	7,43
S	0,81
Cl	1,60
П.п.п.	5,08
Итого	101,18

* Анализ проведен химиком Х. Раудоя.

Таблица 7

Скорость коррозии арматуры в ячеистом бетоне
на базе различных зол

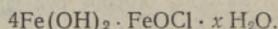
Условия хранения	Зола из электрофильтров		Циклонная зола
	Глубина коррозии, мм	Скорость коррозии, г/м ² в год	
В комнатных условиях	0,0081	127,56	88,12
Во влажном воздухе	0,0970	1530,14	1030,14

Влияние присутствующих в растворах ионов хлора и сульфата на коррозию арматуры в сланцевольных бетонах состоит в том, что они разрушают защитную пленку гидрата закиси железа Fe(OH)₂ и тем самым способствуют диффузии кислорода воздуха к поверхности катода и, следовательно, протеканию реакции восстановления кислорода с образованием иона гидроксила (реакция кислородной деполяризации).

Разрушающее действие иона хлора на защитную пленку железа, по нашему мнению, состоит в том, что ион хлора, адсорбируясь поверхностью пленки на анодных участках, замещает ион гидроксила в молекуле Fe(OH)₂, образуя растворимое хлористое соединение FeOHCl по реакции

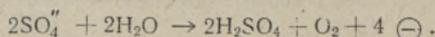


Исходя из представлений Файткнехта и Келлера [6], можно предположить и несколько другой механизм разрушения окисной пленки железа, при котором происходит образование растворимого, комплексного соединения вида

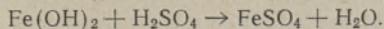


Если в первом случае хлор действует непосредственно на первичные продукты коррозии Fe(OH)₂, образуя растворимое хлористое соединение, то в последнем случае разрушение окисной пленки железа происходит в момент образования комплексного соединения.

Разрушающее действие иона сульфата на защитную пленку железа, по нашему мнению, состоит в следующем. Образуя высокую концентрацию на анодных участках, ионы сульфата в результате реакции взаимодействия с водой могут дать

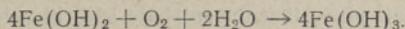


Серная кислота, действуя на основание $F(OH)_2$, образует продукты реакции нейтрализации



Сульфат железа, обладая высокой степенью диссоциации в водном растворе, образует ионы железа и сульфата. При этом ион железа восстанавливается до чистого железа за счет «свободных» электронов основной реакции, осажаясь на поверхности и в толще защитной пленки закисного железа в области анодного участка.

Активный кислород, полученный в результате основной реакции, вступая во взаимодействие с новыми порциями $Fe(OH)_2$, окисляет железо до трехвалентного, образуя рыхлые, проницаемые для кислорода воздуха продукты коррозии железа — гидрат окиси железа



На основании изложенного мы приходим к выводу, что ионы хлора и сульфата разрушают окисную пленку железа и тем самым способствуют развитию более интенсивной коррозии арматуры в сланцезольных бетонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Юнг и др., Технология вяжущих веществ, М., 1952.
2. В. С. Артаманов, Защитные свойства цементов, Цемент, № 2, 1955.
3. A. Baumel, H. Engell, Korrosion von Stahl im Beton, Arch. Eisenhüttenwesen, Nr. 7, 1959.
4. Н. Л. Дилакторский и Х. Я. Мяндрметс, Об изменении состава жидкой фазы сланцезольного камня в начальный период его отвердевания, Изв. АН ЭССР, сер. техн. и физ.-матем. наук, т. V, № 3, 1956.
5. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, М., 1946.
6. V. N. Feitknecht and G. Keller, The dark green hydroxyl compound of iron, Z. anorg. Chem., № 262, 1950.

Институт строительства и строительных материалов
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
17. VIII 1961

ARMATUURI KORROSIONI PÕHJUSED PÕLEVKIVITUHKBETONIS

L. Oit,

N. Dilaktorski,
geoloogia-mineraloogia doktor

A. Beltšenko

Resümee

Katseandmete põhjal näidatakse, et põlevkivituhas leiduvad sulfaatsed ja kloriidised ühendid mõjutavad armatuurile tekkiva kaitsekihi lõhkumise teel armatuuri korrosiooni protsessi põlevkivituhkbetoonis ja suurendavad neis, võrreldes teiste betoonidega, armatuuri korrosiooni.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Ehituse ja Ehitusmaterjalide
Instituut

Saabus toimetusse
17. VIII 1961

REASONS OF CORROSION OF REINFORCEMENTS IN OIL-SHALE ASH CONCRETE

L. Oit, N. Dilaktorski, A. Belchenko

Summary

In oil-shale ash concretes, reinforcements are apt to corrode to a greater extent than in Portland cement concretes. The authors of the present article have attempted to elucidate the factors causing the heightened extent of corrosion. For that purpose, a study is made of the effect of S^{2-} , Cl^{-} and SO_4^{2-} compounds found in oil-shale ashes, jointly and individually, both in solutions corresponding in their composition to the liquid phase at the normal hardening of oil-shale ash concrete, and in Portland foam concrete, in which the chemical composition has been approached to the chemical composition of oil-shale ash by an addition of chlorine and sulphur (sulphate as well as sulphide).

The results of experiments prove that the sulphate and chloride compounds occurring in oil-shale ash, by cracking the protective layer formed on reinforcements, further the process of corrosion in oil-shale ash concrete and bring about in them a heightened corrosion of reinforcements, in comparison with other kinds of concretes.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Building and Building-Materials*

Received
Aug. 17th, 1961