

УДК 691.328

С. А. КАРПУШЕНКОВ, Л. С. КАРПУШЕНКОВА, Г. Л. ЩУКИН,
А. Л. БЕЛАНОВИЧ, Д. В. СВИРИДОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Разработана комплексная методика экспрессной оценки эффективности ингибирующего действия добавок, вводимых в бетон для длительной защиты стальной арматуры от коррозии. Методика включает циклические испытания содержащих добавки образцов в течение 3–6 месяцев в коррозионной среде хлористого натрия и оценку ингибирующего действия этих добавок путем регистрации анодных поляризационных кривых, характеризующих поведение в коррозионной среде электродов из арматурной стали в бетоне. Методика моделирования долговременного действия на железобетон коррозионной среды и электрохимической оценки роли ингибирующих добавок испытана на примере ранее разработанных авторами антикоррозионных составов на основе МЭА, ДМАЭ и ЦГА и известного состава — аналога MCI-2020 М.

The method for express assessment of the efficiency of the inhibiting action displayed by anticorrosive agents introduced into concrete for prolonged protection of steel reinforcement is developed. The method includes cyclic tests of the samples containing inhibiting additives in the corrosive media of sodium chloride, and the evaluation of the inhibiting action of these additives by registration of anodic polarization curves which characterize the behavior of electrodes made of the reinforcing steel in concrete. The method of simulation of prolonged corrosion of the reinforced concrete and electrochemical evaluation of the inhibiting additives effect has been proved on the example of early developed by the authors corrosion protection compositions and their trade analogue.

Ключевые слова: коррозия, бетон, стальная арматура, ингибирующие добавки, электрохимический метод.

Key words: corrosion, concrete, steel reinforcement, inhibiting additives, electrochemical method.

Одной из приоритетных задач современного материаловедения является поиск высокоэффективных и экологически безопасных мигрирующих ингибиторов коррозии для армирующих наполнителей вяжущих материалов строительного назначения.

На сегодняшний день экспериментально доказано, что коррозия армирующих наполнителей железобетонных конструкций связана в первую очередь с изменением кислотности поровой жидкости бетона в процессе эксплуата-

ции. В начальный момент времени находящаяся в порах бетона жидкость имеет рН 11–13, и в этих условиях стальная арматура находится в пассивированном состоянии.

С течением времени в результате эксплуатации происходит постепенное изменение состава поровой жидкости бетона, вследствие вымывания щелочных составляющих (в первую очередь, гидроксида кальция) и замены их на нейтральные (прежде всего, растворимые хлориды, традиционно широко используемые в качестве антигололедных реагентов), приводящее к снижению рН до значений 7–9. Понижение рН поровой жидкости бетона и появление в пористой структуре последнего активаторов коррозии (растворимых хлоридов) приводит к интенсификации коррозионных процессов стальной арматуры бетонных конструкций, в результате чего наблюдается отслаивание бетона от поверхности арматуры, нарушение целостности железобетонной конструкции и ее окончательное разрушение.

Сегодня в качестве пассиваторов коррозии железобетонных конструкций лидирующее положение заняли ингибирующие составы, основными действующими компонентами которых являются различные аминсоединения. Механизм антикоррозионного действия аминсоединений заключается в их способности к миграции по поровому пространству бетонной конструкции непосредственно к стальной арматуре и обеспечению высокоэффективного замедления коррозионных процессов в местах возникновения очагов коррозии на ее поверхности [1–3].

Традиционно ингибитор коррозии принято вводить в бетон с водой затворения во время изготовления бетонной смеси для обеспечения пассивации стальной арматуры уже на начальных этапах эксплуатации конструкционного материала. Согласно последним исследованиям [1, 2, 5, 6] использование современных ингибиторов коррозии позволяет увеличить долговечность железобетонных конструкций в среднем на 20–40 лет.

С целью поиска новых ингибирующих добавок, а также оптимизации составов уже известных ингибирующих смесей исследователи используют как ускоренные [4, 5], так и долгосрочные методы коррозионного исследования [2, 6]. Поскольку долгосрочное тестирование предполагает длительный период времени испытаний (как правило, не менее двух лет) и требует обеспечения непрерывного мониторинга исследуемого процесса, а также использования среды, приближенной к естественным условиям эксплуатации конструкционного материала (например, среды морского побережья) [6], то в последнее время все большую популярность приобретают ускоренные методики коррозионных исследований. В основу последних положено электрохимическое изучение процесса коррозии [4, 7, 8], что позволяет в значительной мере упростить контроль за ходом коррозионного процесса и сократить время эксперимента. Основной причиной относительно редкого использования ускоренных коррозионных испытаний является не до конца разработанная методология их применения, которая позволила бы не только оценить ингибирующее дей-

ствие той или иной добавки, но и спрогнозировать ее действие на продолжительный промежуток времени эксплуатации железобетонных конструкций в реальных условиях.

Ранее авторами были предложены антикоррозионные составы на основе моноэтаноламина, диметиламиноэтанола и циклогексиламина, не уступающие зарубежным аналогам, а также проведены предварительные исследования пассивирующего действия разработанных составов с использованием традиционных долговременных методик испытаний [9, 10]. Такое исследование позволило на начальном этапе отобрать наиболее перспективные ингибиторы, а также оценить перспективность их долговременного использования.

Цель настоящего исследования состояла в разработке методики экспрессной оценки эффективности ингибирующего действия целенаправленно подобранных антикоррозионных составов и оценке возможности прогнозирования эксплуатационных характеристик ингибирующих добавок с помощью разработанной методики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Предложенная методика экспрессной оценки эффективности ингибиторов коррозии стальной арматуры в железобетонных конструкциях состояла из следующих основных стадий:

- изготовление бетонных образцов со стержнями из арматурной стали с добавлением ингибиторов коррозии;
- сушка полученных образцов в течение 28 суток при комнатной температуре до достижения необходимой прочности бетонного образца;
- циклическая выдержка исследуемых образцов в коррозионной среде в течение 3 и 6 месяцев, для чего образцы погружали на одну неделю в 3 % раствор NaCl, а затем их извлекали и оставляли на одну неделю на воздухе; затем цикл снова повторяли;
- электрохимическое исследование процесса коррозии железобетонных конструкций после их затвердевания, а также после их циклической выдержки в среде активатора коррозии, в процессе которого сопоставляли коррозионную устойчивость исследуемых образцов, содержащих ингибиторы, с образцами без добавления ингибиторов.

Электрохимические исследования проводили с использованием традиционной методики [11]. Использовали два типа электрохимических ячеек объемом 100 и 500 см³ (рис. 1). Электрохимическую ячейку первого типа применяли для первоначального определения ингибирующего действия антикоррозионных составов, а ячейку второго типа — для определения пассивирующих свойств антикоррозионных составов после циклических испытаний, моделирующих долговременную эксплуатацию железобетонных изделий.

В качестве рабочего электрода использовали модельные железобетонные конструкции, изготовленные из цементно-песчаной смеси (с добавлением и

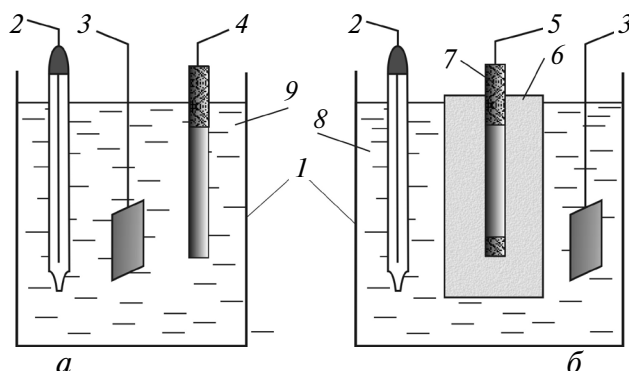


Рис. 1. Схема электрохимических ячеек для изучения пассивирующего действия ингибирующих составов с использованием в качестве среды раствора, моделирующего экстракт бетона (а), и раствора хлорида натрия (б):

- 1 – стеклянный стакан; 2 – насыщенный хлорсеребряный электрод; 3 – платиновый электрод; 4, 5 – стержень из арматурной стали; 6 – бетонный цилиндр; 7 – защитный лак; 8 – водный 3 % раствор NaCl; 9 – водный раствор экстракта из бетона с добавлением 0,1 % NaCl

без ингибирующего состава) и стержни из арматурной стали в виде цилиндра с площадью рабочей поверхности 1 см^2 . В качестве электрода сравнения был взят насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый электрод.

В качестве среды в электрохимической ячейке (рис. 1, а) использовали раствор, имитирующий поровую жидкость в бетоне (представляющий собой водный экстракт с pH 12,5, выделенный из массы песчано-цементной смеси водой согласно методике [4]), который дополнительно содержал 0,1 % NaCl, а также исследуемый ингибитор коррозии. Добавку пассиватора вводили в количестве, соответствующем 2 г индивидуального активного вещества ингибитора на 100 г раствора. В случае второй ячейки (рис. 1, б) средой служил 3 % водный раствор NaCl.

Поляризационные кривые регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с в диапазоне от минус 0,5 до плюс 1,0 В. Испытания проводили при температуре 20°C , колебания температуры не превышали $\pm 2^\circ\text{C}$. Поляризационные измерения проводили не ранее чем через 10 мин после погружения электродов в рабочую среду.

Перед исследованием бетонных образцов их предварительно выдерживали в течение 24 ч в 3 % растворе NaCl для насыщения пор бетона коррозионной средой и установления постоянной электропроводности, необходимой для электрохимических измерений.

Составы используемых ингибиторов коррозии, описанные нами ранее [8–10, 12], приведены в таблице. В качестве основных действующих агентов пассивирующих смесей выступали моноэтаноламин (МЭА), диметиламиноэтанол (ДМАЭ) и циклогексиламин (ЦГА). Аминосоединения были дополне-

ны добавками различной природы, которые, как показали ранее выполненные исследования, вступают в реакцию с аминспиртами и образуют соединения сложного состава, характеризующиеся меньшей способностью вымываться из структуры бетона, что в результате приводит к синергическому эффекту пассивирующего действия.

Полученные результаты антикоррозионной активности исследуемых смесей сравнивали с результатами пассивирующего действия коммерческого состава МСІ 2020 М (Cortec, США), приготовленного, как и в случае исследуемых смесей, на основе аминсоединений.

Составы смесей ингибиторов коррозии стальной арматуры железобетонных конструкций

№ состава	Компоненты состава, %						
	Аминспирт	ЦГА	Бензойная кислота	Бензоат натрия	Бура	NaNO ₂	Вода
1	МЭА – 7,0	1,0	6,0	6,0	–	–	80,0
2	ДМАЭ – 7,0	1,0	6,0	6,0	–	–	80,0
3	МЭА – 7,0	1,0	5,0	5,0	2,0	–	80,0
4	ДМАЭ – 7,0	1,0	5,0	5,0	2,0	–	80,0
5	МЭА – 4,0 ДМАЭ – 3,0	1,0	5,0	5,0	2,0	–	80,0
6	МЭА – 7,0	1,0	5,0	4,5	2,0	0,5	80,0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты электрохимического исследования коррозионной стабильности стальной арматуры, представленные на рис. 2, демонстрируют ярко выраженную антикоррозионную активность исследуемых пассивирующих составов. Действительно, потенциодинамические кривые, соответствующие процессу анодного окисления стали в агрессивной среде, без добавления пассиваторов примерно на 0,3–0,8 В сдвинуты в область меньших потенциалов, чем кривые, соответствующие процессу анодного окисления металла в присутствии пассиваторов. Примечательным является тот факт, что в случае отсутствия пассивирующей добавки окисление стали начинается уже при потенциале ~ 0 В, в то время как присутствие пассиватора существенно замедляет процесс коррозии.

Из данных электрохимического эксперимента (см. рис. 2) следует, что наибольшую пассивационную активность склонны проявлять ингибирующие составы № 3 и № 6, в то время как коммерческий состав МСІ-2020М показал существенно худшие результаты. При этом следует отметить общую тенденцию: антикоррозионные составы, содержащие в качестве действующего агента МЭА, как правило, способствуют предотвращению коррозионных процессов на поверхности стальной арматуры более эффективно, чем составы с ДМАЭ. Интересно, что пассиватор, содержащий смесь МЭА и ДМАЭ, продемонстри-

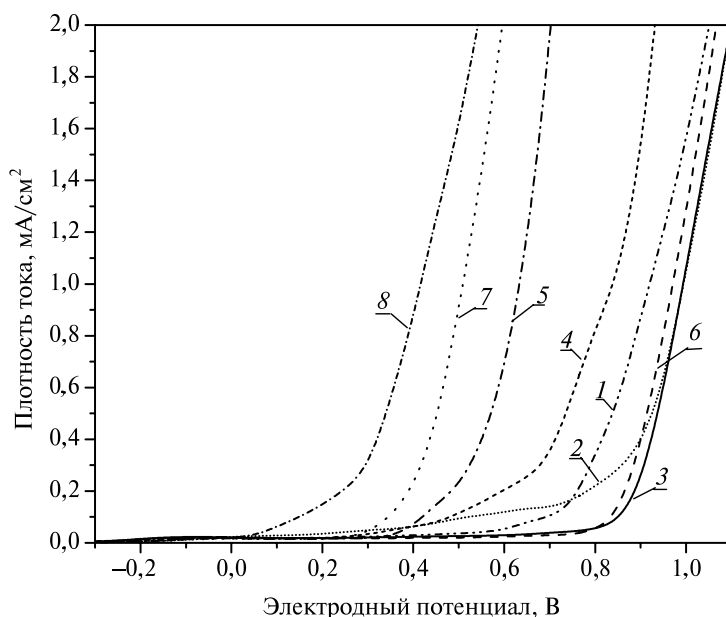


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, характеризующие коррозионное поведение стальной арматуры в среде водного раствора, моделирующего экстракт бетона и содержащего либо не содержащего ингибитор коррозии: номера 1–6 соответствуют номерам составов в таблице; 7 – с добавкой MCI-2020 M; 8 – без ингибитора

ровал наименьшую эффективность. Введение в пассивирующую смесь нитрита натрия на начальных этапах коррозии не обеспечивает дополнительно синергического эффекта, а добавка буры, наоборот, способствует усилению пассивирующего действия основного компонента антикоррозионной смеси (см. потенциодинамические кривые для образцов № 1 и № 3).

Поскольку пассиваторы № 3 и № 6 показали наиболее выраженную способность к ингибированию коррозии стальной арматуры, последующие циклические испытания были выполнены с применением именно этих пассиваторов. Полученные данные, как и ранее полученные в предыдущем исследовании [9, 10], сравнивали с пассивирующей способностью состава MCI 2020 M.

Как свидетельствуют данные циклического электрохимического исследования (рис. 3), с увеличением времени испытаний интенсивность протекания коррозии стальной арматуры железобетона в значительной мере возрастает. При этом примечательным оказывается тот факт, что скорость коррозии металла, т. е. плотность анодного тока в среде, не содержащей пассиваторов, возрастает по мере увеличения длительности испытаний, а кривая *I* с течением времени вырождается в практически прямолинейную зависимость. В при-

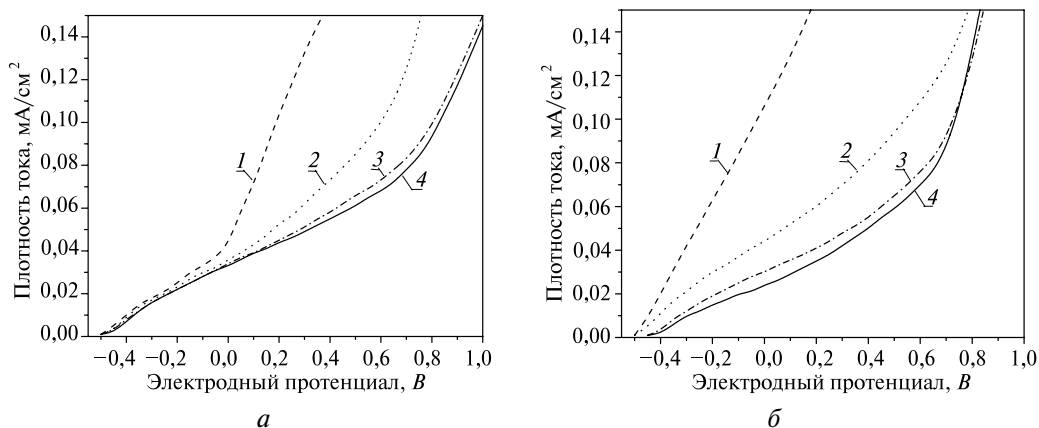


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые, характеризующие поведение погруженных в коррозионную среду электродов из арматурной стали в бетоне, прошедших циклические испытания в течение трех (а) и шести (б) месяцев:

1 – без ингибитора; 2, 3, 4 – с ингибиторами МСИ-2020 М, № 3 и № 6 (см. таблицу) соответственно

сутствии в агрессивной среде ингибиторов интенсивность протекания коррозии оказывается существенно ниже: анодные потенциодинамические кривые сдвинуты в область положительных потенциалов, а плотность анодного тока меньше. При этом, как наблюдалось и при изучении коррозионного поведения стальной арматуры (см. рис. 2), наилучшие защитные свойства демонстрируют разработанные авторами составы № 3 и № 6. Примечательным оказался тот факт, что в случае использования этих пассивирующих составов (в отличие от коммерческого состава МСИ 2020 М) скорость коррозии стальной арматуры заметно снижается при увеличении длительности испытаний. Последнее свидетельствует не только о протекании диффузии, но и прочной адсорбции компонентов пассивирующих добавок на дефектах поверхности стальной арматуры, способных выступать в роли потенциальных очагов коррозии.

Результаты испытаний, проведенных с использованием предложенной авторами методики, в полной мере согласуются с данными, полученными при стандартных долговременных испытаниях [9], что указывает на перспективность применения разработанного электрохимического метода для ускоренной оценки эффективности действия пассиваторов железобетонных конструкционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана комплексная методика экспрессной оценки эффективности ингибирующего действия добавок, вводимых в бетон для длительной защиты стальной арматуры от коррозии в процессе эксплуатации. Методика включает циклические испытания содержащих добавки образцов в течение 3–6 месяцев

в коррозионной среде хлористого натрия и последующую оценку ингибирующего действия этих добавок с использованием электрохимических измерений путем регистрации анодных поляризационных кривых, характеризующих поведение электродов из арматурной стали в бетоне.

Данная методика моделирует условия долговременного действия на железобетон агрессивной коррозионной среды и позволяет в значительно более короткий срок адекватно оценить эффективность новых ингибирующих добавок для защиты стальной арматуры в железобетоне от коррозии, что и было продемонстрировано на примере ранее разработанных авторами антикоррозионных составов на основе МЭА, ДМАЭ и ЦГА в сравнении с уже известным составом — аналогом МСИ-2020 М.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Wombacher F., Maeder U., Marazzani B.* // Cement and Concrete Composites. 2004. Vol. 26. P. 209–216.
2. *Holloway L., Naim K., Forsyth M.* // Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34. P. 1435–1440.
3. *Jamil H. T., Shiriri A., Boulif R.* [et al.] // Cement and Concrete Composites. 2005. Vol. 27. P. 671–678.
4. *Jamil H. E., Montemor M. F., Boulif R.* [et al.] // Electrochimica Acta. 2003. Vol. 48. P. 3509–3518.
5. *Mechmeche L. B., Dhouibi L., Ouezdou M. B.* [et al.] // Cement and Concrete Composites. 2008. Vol. 30. P. 167–173.
6. *Malik A. U., Andijani I., Al-Moaili F., Ozair G.* // Cement and Concrete Composites. 2004. Vol. 26. P. 235–242.
7. *Jamil H. E., Shrirri A., Boulif R.* [et al.] // Electrochimica Acta. 2004. Vol. 49. P. 2753–2760.
8. Пат. 16080 РБ, МПК⁶ С 23F 11/00 / *Шукин Г. Л., Беланович А. Л., Карпушенков С. А.* [и др.]; заявитель Белорус. гос. ун-т; заявл. 25.02.2011; опубл. 30.10.2011.
9. *Леонович С. Н., Свиридов Д. В., Карпушенков С. А.* [и др.] // Строительные материалы. 2012. № 1. С. 34–36.
10. Заявка на получение патента РБ – № а 20121608 от 23.11.2012 / *Карпушенков С. А., Свиридов Д. В., Карпушенкова Л. С.* [и др.]; заявитель Белорус. гос. ун-т.
11. СТБ 1168-99. Бетоны. Метод контроля коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне и защитных свойств бетона.
12. Пат. 5916483 США, МПК С 09К 300; С04В 902; С04В 702; С04В 1400 / *Burge T. A., Mader U.*; заявитель Sika AG; заявл. 21.10.1996; опубл. 29.06.1999.

Поступила в редакцию 09.02.2013.