

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет інженерно-технологічний
Кафедра будівництва та професійної освіти

Пояснювальна записка
до кваліфікаційної роботи

на тему: **«Дослідження ефективності**

інгібіторів корозії в бетоні»

КРМ.192 БЦмд_21 ПЗ

Виконав: здобувач вищої освіти
за освітньо-професійною програмою
«Технології будівельних конструкцій,
виробів і матеріалів» спеціальності 192
«Будівництво та цивільна інженерія»
ступеня вищої освіти магістр групи
192БЦмд_21
Гулак Олег Степанович
Керівник: Біда С.В.

Полтава 2025 року

ВСТУП

Більшість залізобетонних конструкцій будівель та споруд експлуатується в агресивному навколишньому середовищі. Це стосується промислових будівель особливо з хімічним виробництвом, відкритих середовищ, морських прибережних споруд тощо. Дія агресивного середовища викликає корозію бетону та арматури залізобетонних конструкцій і, як наслідок, зменшує їх несучу здатність та експлуатаційну придатність. Це впливає на вимоги до їх проектування та прогнозування надійного ресурсу безпечної експлуатації.

Потенційне пошкодження залізобетонних конструкцій частіш за все пов'язано з корозією арматури в умовах практично неагресивного або слабоагресивного середовища, тому потрібно не збільшувати стійкість бетону, а підвищувати його здатність тривало захищати арматуру. Найбільш ефективним способом захисту є використання добавок – інгібіторів корозії металу. У випадку дії середовищ, що містять хлориди, добавки дозволяють істотно знизити проникність бетону і підвищити його пасивуючу здатність, тобто забезпечити пасивацію арматури при значно більшому вмісті хлоридів в бетоні. Цим способом можливо вирішити задачу довготривалої експлуатації залізобетонних конструкцій на підприємствах хімічної промисловості, в морських гідротехнічних спорудах, тваринних комплексах.

В теперішній час вивчені основні властивості великої кількості добавок, маючих здатність сповільнювати корозію арматури в бетонах, виявлена їх відносна ефективність, розроблені способи введення як індивідуальних так і комплексних добавок, розробляється технологія їх виготовлення як у вигляді сухих сумішей, вишуковуються відходи хімічної промисловості, дозволяючи розширити сировинну базу виготовлення добавок – інгібіторів.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Основні поняття про корозію металів

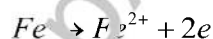
Корозією металів називають самовільне руйнування металевих матеріалів внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з оточуючим середовищем. Арматурна сталь, що застосовується для виготовлення залізобетону являє собою твердий розчин заліза з вуглецем з домішками деяких елементів.

В зв'язку з цим при зануренні арматурної сталі у розчин електроліту внаслідок наявності в ній фізичних неоднорідностей на її поверхні виникає безліч мікроелементів, що складаються із анодів та катодів, що займають певну площу.

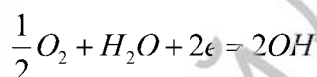
Окрім мікроелементів в арматурній сталі можуть в залізобетонній конструкції утворюватись пари неоднакової аерації, неоднакової щільності, пари різниці напруг. Можуть з'являтися і макроелементи, у яких анод та катод віддалені один від одного на великій відстані.

Різниця потенціалів між анодом та катодом з урахуванням омичного опору внутрішнього ланцюга елемента визначає швидкість корозійного процесу.

Анодний процес на поверхні арматурної сталі за її корозії в бетоні з відповідністю з загальновідомими положеннями теорії корозії металів [1, 2] являє собою реакцію окислення заліза (перехід іонів двовалентності заліза в водний розчин з вивільненням двох електронів):



Дослідженнями встановлено, що катодна реакція в процесі корозії арматурної сталі в бетоні за наявності сильного лужного середовища протікає з кисневою деполаризацією. Відбувається відновлення кисню з перетворенням його в присутності води в іон гідроксиду:



Розрахунки показують, що найбільш термодинамічно стійкими продуктами корозії в лужних середовищах є: Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; $Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_3$.

Корозія арматурної сталі в бетоні електрохімічна за характером та залежить як від властивостей арматурної сталі, так і від властивостей та структури бетону, а також від характеру оточуючого середовища, в якій працює конструкція [3, 4].

В [5] відзначається складність визначення процесу корозії арматури залізобетонних конструкцій через велику кількість параметрів, що впливають на розвиток руйнування.

Корозійна стійкість арматури при впливі агресивних середовищ на конструкцію в значній мірі визначається проникливістю бетону.

Найбільша площа ураження арматури визначається в найменш щільному бетоні [6, 7].

Проникливість бетону обумовлена його структурою, показниками якої є величина пористості, форма та характер розподілу пор по розмірам. Загальний об'єм пор, що доступний для заповнення рідиною, відкрита пористість, визначають відношенням між об'ємами агресивного середовища та цементним каменем в бетоні. Наявність «нескрізнних» пор, що визначається частиною об'єму бетону, здатність пропускати іони, характеризує його проникливість для іонів електроліту після заповнення всього об'єму пор агресивним розчином та враховує опосередковано структуру цементного каменю, оскільки не враховує об'єм, що займає зв'язаною водою. Через це оцінку можливих корозійних процесів на арматурі може характеризувати транспортна властивість бетону – його порова структура. [8, 9].

На дефекти в бетоні, як одну із причин корозії арматури, звернуто увагу в [10]. Погане ущільнення бетону, утворення тріщин призводить до вимивання з пор та щільні компонентів та бетон втрачає свої захисні властивості по відношенню до арматури.

Вологий стан бетону чинить вирішальний вплив на швидкість корозії арматури залізобетонній конструкції [11]. Бетон може мати різноманітні щільності та вологість, від чого залежить такі його властивості: омичний опір, дифузійна проникливість і т.д. При відносній вологості повітря більше 80% корозія арматури в бетоні обмежена катодним процесом, тобто швидкістю надходження кисню до поверхні арматури [12].

Іншою поширеною причиною корозії арматури в бетоні є активізуюча дія деяких аніонів (Cl^- , SO_4^{2-}), що пов'язана з пористістю бетону. В лужних електролітах іони адсорбуються на поверхні арматури, що чинить опір адсорбції гідроксил-іону та призводить до порушення пасивного стану сталі [13]. Корозія сталі в присутності хлоридів обумовлена місцевими руйнуваннями захисної плівки на поверхні металу. При наявності хлоридів замість лужного розчину замість щільного захисного слою гідроксиду заліза утворюється хлористе залізо, що не утворює захисної плівки. Руйнування захисної плівки на окремих ділянках обумовлює появу корозійних пар, в яких активна ділячка є анодом, а ділянка, що має захисну плівку – катодом.

Хлориди як правило, спричиняють виразкову корозію сталі в бетоні.

Випадки є концентраторами напруг, які в високоміцних сталях з пониженою пластичністю поступово релаксують, що призводить до прискорення корозії та часто катастрофічної втрати пластичності та міцності цих сталей за високих розтягуючих напруг. Випадки обвалення таких конструкцій через корозію арматури, спричиненої хлоридами, описані в [13].

Відомо, що загальна корозія напруженого металу може протікати швидше, ніж ненапруженого. Вважається, що вплив напруг нижче межі текучості на корозію сталі незначний, оскільки при цьому електрохімічний стан поверхні змінюється мало. Помітний вплив напруг на рівні межі текучості та вище пов'язано з руйнуванням природних захисних оксидних плівок.

1.2. Типи корозійних руйнувань арматури в бетоні та існуючі методи їх оцінки

Корозійні руйнування арматури в бетоні залежать від механізму протікання процесу та виду агресивного середовища [14, 15].

Звичайна (суцільна) корозія охоплює всю поверхню металу та може бути рівномірною та нерівномірною. Місцева корозія охоплює окремі ділянки поверхні металу. Місцева корозія може призводити до появи виразок, що мають вигляд раковин. Корозія завжди характеризується тим, що досить глибокі ураження локалізуються на обмеженій площі, а діаметр уражень приблизно дорівнює глибині проникнення.

Так правило, місцеві типи корозій та нерівномірна суцільна корозія при вагомій різниці швидкостей корозії на окремих ділянках являє досить велику небезпеку, ніж суцільна рівномірна корозія.

Якщо руйнування зосереджено в окремих точках (діаметр ураження менше за глибину проникнення), то це точкова (піттингова) корозія.

Стан піттингової корозії арматури спостерігається при порушенні пасивності її поверхні хлорид-іонами. Вони можуть потрапляти в бетон різними шляхами і якщо їх вміст перевищує визначений рівень, викликати піттингову корозію сталі. Такий корозійний стан характеризується появою гальванічних пар з великими пасивними поверхнями сталі, що діють як катод, та маленькими анодними виразками, в середині яких підтримується висока концентрація хлориду та низьке значення рН.

До вибіркової корозії відносять міжкристалічну корозію. Вона характеризується вибічковими руйнуваннями по межі кристалів (зерен) металу. Цей вид корозії особливо небезпечний тим, що метал зтрачає міцність та деформативні властивості без суттєвої зміни зовнішнього вигляду поверхні. До міжкристалічної корозії має схильність високоміцна арматура.

Для оцінки корозійної стійкості арматури в бетоні найбільш часто застосовують показник зміни маси, який обраховується по формулі:

$$K_m = \frac{m_0 - m}{S \tau}$$

де m_0 - маса зразка металу до занурення в корозійне середовище;

S – поверхня корозійного металу;

τ - тривалість знаходження металу в корозійному середовищі.

При електрохімічній корозії між швидкістю корозії, що визначається по зміні маси та струмовим показником корозії, існує наступна залежність:

$$i = K_m \frac{F}{A} \cdot 26,8 \cdot 10^{-4}$$

де n – валентність іона металу, що переходить в розчин;

A – атомна маса металу;

26,8 – стала Фарадея, А ч.

Глибинний показник корозії (проникнення корозії) K_L являє собою глибину (середню або максимальну) корозійного руйнування за одиницю часу (наприклад, мм/год).

$$K_L = K_m \cdot 10^3 / \rho_m$$

де ρ_m - щільність металу.

Швидкість корозії, що визначається одним із вище розглянутих кількісних показників, є її середньою швидкістю за час τ .

Відносно нерівномірної суцільної та особливо місцевої корозії ваговий показник недостатньо ефективно оцінює пошкодження арматури. Більше того, для виразкової, гнітінгової корозії цей показник взагалі не придатний, оскільки він не враховує локального характеру руйнування металу, а отже не дозволяє отримати достовірну оцінку його довговічності.

При оцінці впливу нерівномірної корозії на міцність арматури врахування геометричного зменшення перерізу має першочергове значення.

Такій оцінці частіш за все служить або середня глибина проникнення корозії, або максимальна глибина корозійного ураження.

Але такий підхід не дозволяє судити про розподіл всіх корозійних вражень на арматурі. Як вихід з положення при оцінці корозійних уражень металів в умовах нерівномірної корозії розробляються більш удосконалені методи. Углиг Г. для характеристики піттингової корозії, пропонує використати піттинг-фактор. По величині цей фактор являє собою відношення глибини найбільш глибокого піттинга до середньої швидкості корозії, що визначається по втраті маси вразка та виражений в мм/год. За рівномірної корозії піттинг-фактор дорівнює 1.

Враховуючи ймовірнісний характер піттингової корозії запропоновано корозійну стійкість металів, що схильні до піттингу, оцінювати по щільності розташування піттингів та їх глибині.

Для кількісної оцінки корозійної стійкості арматури іноді застосовують використання будь-якої властивості або характеристики металу, які істотно та закономірно змінюються при корозії. Таким чином, междискристаллическу корозію можна оцінити по відносній зміні механічних (міцнісних) або фізичних (електрична провідність) властивостей.

Зміна маси арматури може бути пов'язаною зі зміною її перетину. За відомої швидкості рівномірної корозії такі підрахунки можуть бути з легкістю підраховані за формулою:

$$\Delta S = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%$$

де ΔS - втрата площі перетину арматурою у %

A_0, A - початкова та кінцева площа перетину, відповідно.

Але поверхня арматури далеко не завжди може піддаватися рівномірній атаці агресивного середовища – загальній корозії. Часто процес буває зосереджений на окремих, незначних ділянках, і руйнування має локальний характер. В цьому випадку величина корозійних втрат, тобто кількість продуктів корозії, що утворились, не може слугувати мірою безпеки корозії.

На основі [17] встановлено, що для оцінки кінетики рівномірного зносу сталевих стрижнів в залізобетоні можливо прийняти наступну функцію:

$$h_k = k\sqrt{t},$$

де h_k - глибина проникнення корозії, мм;

k – емпіричний коефіцієнт;

t – термін служби будівлі, роки.

Значення k прийнято рівним: для неагресивних середовищ – 0,075; для слабо агресивних середовищ – 0,15-0,2; для середньо агресивних середовищ – 0,5.

В праці запропонована наступна залежність, що описує розвиток корозійних вражень арматури залізобетонних конструкцій:

$$\Phi = \Phi_0(1 - 0,25\sqrt{kt}),$$

де Φ_0 - початкова площа перетину арматури;

k – коефіцієнт агресивності середовища по відношенню до арматури.

В праці [17] приведена залежність, що дозволяє визначити глибину корозії арматури по закінченню пасивуючої дії захисного шару бетону:

$$\delta = \Delta(\tau - \tau_{ab}) + (\tau_{ab} - \tau_0)e^{-(\tau - \tau_0)/(\tau_{ab} - \tau_0)},$$

де Δ - швидкість корозії арматури сталі, для слабо-, середньо- та сильно агресивного середовища відповідно 0,17; 0,25; 0,34 мм/год;

τ_{ab} - час повного руйнування захисного шару бетону;

τ_0 - час карбонізації захисного шару бетону;

τ - час експлуатації.

Важкість розрахунку по цій формулі складається з необхідності визначення великої кількості змінних параметрів.

В праці встановлена залежність ступеня корозії робочої арматури від ширини розкриття поздовжніх тріщин, що описується рівнянням

$$\Delta c = 1,22 + 0,099a_T + 0,02a_T^2$$

Рівняння регресії отримано методом найменших квадратів за результатами обстежень плит покриття. Величина теоретичного кореляційного відношення 0,96 дозволила зробити висновок про тісний зв'язок між досліджуваними параметрами.

Пропонується для бетону будівельних конструкцій, що експлуатуються в складних агресивних умовах, багато параметрична оцінка корозійного стану, що дозволяє вибрати його параметри, забезпечуючи стійкість, що вимагається.

Але слід визнати, що номенклатура параметрів (структурні, хімічні) ускладнюють використання цього метода.

Китайськими вченими була зроблена спроба розрахувати довговічність залізобетонної конструкції з врахуванням корозійних процесів на арматурі. Модель враховує час до пасивації та корозії арматури, а також руйнування зв'язків між бетоном та арматурою.

Математична модель корозії арматури в бетоні, що описана в праці, була виведена на основі дифузійних рівнянь із балансу маси, балансу електричного заряду, енергетичного балансу, з урахуванням нерівності ентропії.

Запропонована модель дозволяє на стадії проектування визначити розрахунковий корозійний знос металевих гнучких зв'язків в трьохшарових панелях:

$$\Delta = T_{\phi} \cdot K_{\phi} + (T - T_{\phi}) \cdot (\tau_k \cdot K_k + \tau_a \cdot K_a),$$

де Δ - корозійний знос гнучких зв'язків за експлуатаційний період, мм;

T - проектний термін експлуатації панелей;

T_{ϕ} - час до настання вологісного режиму панелі, роки,

K_{ϕ}, K_k, K_a - швидкість корозії зв'язків для різних умов випробувань, відповідно при постійній фазовій плівці на поверхні, при осіданні конденсату на поверхні, при тривалому дослідженні в кліматичній камері;

τ_a - період часу, коли вологість теплоізоляції відповідає сорбційній вологості за $w=75-100\%$, частка року.

Розглядаючи корозію маловуглецевої арматурної сталі з напруженням в експлуатації нижче межі текучості, в якості міри накопичуваних пошкоджень в праці прийнято пониження площі поперечного перетину арматури, внаслідок її корозії, визначається в вигляді наступного співвідношення:

$$D = \frac{A_{so} - A_{so} \lambda(t)}{A_o - A_{sq}},$$

де A_{so} - площа поперечного перетину до початку корозії;

A_{sq} - площа поперечного перетину арматури, необхідна для сприйняття навантажень, що діють на конструкцію в період її експлуатації;

$\lambda(t)$ - ступінь уражень корозією площі поперечного перетину арматури з будь-який момент часу:

$$\lambda(t) = \frac{A_{so} - A_s(t)}{A_{so}},$$

$A_s(t)$ - площа перетину арматури, ураженої корозією в будь-який момент часу.

Ступінь ураження арматури корозією, що булється по результатам експериментальних досліджень являє собою криву, що викликає складіші аналітичного характеру при її використанні.

В запропоновано метод визначення швидкості корозії арматури залізобетонних конструкцій, що базується на використанні потенціодинамічних поляризаційних характеристиках та узагальненого закону Фарадея:

$$K = \frac{M \square I}{z \square p \square F},$$

де K - характеристика лінійної швидкості корозії металу перпендикулярно поверхні;

M - молекулярна вага металу;

z, v – кількість молекул, речовини та електронів в рівнянні реакції корозії;

F – стала Фарадея;

i – щільність струму;

ρ – щільність металу

По збудованим знодним поляризаційним кривим знаходять значення щільності струму при потенціалі $E=249\text{ мВ}$ (при цьому потенціалі сталь в бетоні знаходиться в пасивному стані)

Враховуючи те, що атмосферна корозія металу в нейтральних та лужних середовищах відбувається з кисневою деполізацією, в працях зроблено теоретичний аналіз стану арматури залізобетонного елемента в цих умовах. В якості базової прийнята модель корозії арматурного стержня в півпросторі, що заповнений бетоном дифузійному контролі процесу та односторонньому фронті потрапляння деполізатору (кисню) до поверхні арматури скрізь бетон.

$$i = F \cdot D \cdot C_{\text{O}_2} (r^2 - 1) / [M_k \cdot r (1 + a^2 - 2a \cos \theta) \ln a],$$

де i – щільність корозійного струму;

$$a = (h + \sqrt{h^2 + r^2}) / r,$$

θ – полярна координата;

h – відстань від поверхні бетонного елемента до центра перетину арматурного стрижня;

r – радіус арматурного стрижня;

D – коефіцієнт дифузії кисня; F – число Фарадея.

1.3. Електрохімічні аспекти захисту металів інгібіторами корозії

Корозія сталі в розчинах електролітів у більшості випадків розвивається по електрохімічному механізму, який характеризується наявністю анодних і катодних реакцій і супроводжується появою електричного струму. На поверхні сталі в нейтральних і лужних

середовищах відбувається анодна реакція (перехід іона заліза в розчин) і катодна (асиміляція вивільненого електрона деполаризатором, у вказаних середовищах найчастіше киснем). І. Д. Томашов і Г. П. Чернова приводять наступне рівняння швидкості електрохімічної корозії:

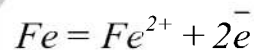
$$S = K[(E_K^0 - E_A^0) / (R_K + P_A + R)],$$

де K – переводний коефіцієнт

$E_K^0 - E_A^0$ – різниця потенціалів рівноважного катодного деполаризуючого процесу E_K^0 і анодної реакції розчинення металу E_A^0 ; R_K і P_A – відповідно катодна і анодна поляризація, тобто ступінь гальмування цих процесів; R – загальний омичний опір системи.

Анодна і катодна поляризація оцінюється як величина зміни потенціалу при одиничній зміні щільності струму в системі. Аналізуючи приведені рівняння стосовно умов корозії сталевих арматур у бетоні, необхідно розглянути вплив приведених в ньому параметрів на швидкість корозії.

Потенціал анодної реакції

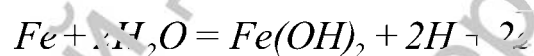


виражається рівнянням

$$E_A^0 = -0,44 + 0,0295 \lg [Fe^{2+}].$$

Якщо прийняти згідно логарифм активності іонів Fe^{2+} при значеннях $pH = 12,5$ і 9 рівними відповідно — $11,73$ і — $4,73$, то потенціали вказаної анодної реакції будуть рівні — $0,4631$ і — $0,4571$ В.

Потенціал анодної реакції

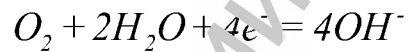


може бути розрахований за рівнянням

$$E_A^0 = -0,047 - 0,0591 \cdot pH$$

і при $pH = 12,5$ і 9 дорівнюють відповідно — $0,7857$ і — $0,5789$ В. Перша з приведених анодних реакцій відрізняється в кислих середовищах, друга — в нейтральних і лужних.

Потенціал основної катодної реакції на поверхні сталі в нейтральних і лужних середовищах



розраховується за рівнянням

$$E_K^0 = 1,228 - 0,0591 \cdot pH + 0,148 P_{O_2}$$

Для умови $pH = 12,5$ і 9 і $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-1}$ МПа значення потенціалу реакції дорівнюють відповідно $+0,389$ і $+0,5958$ В. У бетоні, насиченому водою, при інтенсивному розвитку анодного процесу парціальний тиск кисню різко знижується. Внаслідок дифузійного обмеження величина катодного струму може зменшитися на три порядки величини. Якщо прийняти, що $P_{O_2} = 2,1$ Па, то потенціали катодної реакції при $pH = 12,5$ і 9 будуть дорівнювати відповідно $-0,055$ і $-0,1518$ В.

Анодні реакції мають низькі негативні значення, а катодна в лужному середовищі — позитивні значення. Вимірюваний потенціал знаходиться у вказаному інтервалі значень. У разі гальмування анодних процесів потенціал сталі зміщується у бік значень потенціалу катодного процесу, тобто у бік позитивних значень, і навпаки, у відсутність пасивності потенціал сталі більше негативний. Внаслідок уповільнення катодного процесу, у тому числі внаслідок обмеження дифузії кисню супроводжується зменшенням потенціалу в область негативних значень. Збільшення анодної і катодної поляризації, як і омичного опору системи зменшує швидкість корозії сталі.

Омічний опір має істотне значення для процесу корозії сталі у бетоні. Якщо в умовах корозії сталі в об'ємі електроліту омічний опір дуже малий, то електричний опір бетону як корозійного середовища змінюється в межах від сотень до мільйонів Ом в залежності від його

вологості. Необхідно також враховувати, що анодна поляризація сталі у бетоні може викликатися як обмеженням електрохімічного процесу переходу іонів металу в розчин, так і дифузійним обмеженням – уповільненим відведенням продуктів реакції в об'єм бетону.

Застосування інгібіторів анодної і катодної дії може, не змінюючи характеру реакції на поверхні сталі у бетоні, змінювати анодну і катодну поляризацію і таким чином впливати на швидкість розвитку корозії.

По Г. В. Акімову потенціал електроду $E_{\text{общ}}$ визначається співвідношенням

$$E_{\text{общ}} = E_K^0 - P_K \frac{E_K^0 - E_A^0}{P} = E_A^0 + P_A \frac{E_K^0 - E_A^0}{P},$$

де P – поляризація електрода; $E_K^0 - E_A^0$ – різниця потенціалів рівноважного катодного деполяризуючого процесу E_K^0 і анодної реакції розчинення металу E_A^0 ; P_K і P_A – відповідно катодна і анодна поляризація, тобто ступінь гальмування цих процесів.

Розглянемо ефекти дії інгібіторів на прикладі аналізу типової анодної поляризаційної кривої сталі в пасивуючому середовищі. При використанні інгібіторів анодної дії внаслідок гальмування анодного процесу стаціонарний потенціал зміщується в область позитивних значень. При зміщенні потенціалу до значення, що не досягає потенціалу повної пасивації $E_{\text{пп}}$, щільність корозійного струму збільшується і швидкість корозії збільшується. Захисний ефект отримують у разі зміщення потенціалу в область повної пасивації при додаванні в агресивне середовище інгібітору. Аналогічний ефект виникає при використанні інгібітору, прискорюючого катодний процес такою мірою, що стаціонарний потенціал опиняється в області повної пасивації. Однак цей спосіб здійснення лише в умовах додавання інгібітору в корозійне середовище по мірі його зитрачання. Дія

інгібітору, що уповільнює катодний процес, зводиться до того, що стаціонарний потенціал наближається до значення потенціалу анодної реакції і швидкість корозії зменшується.

Діаграми, що дозволяють аналізувати корозійну поведінку металу в присутності інгібіторів анодної, катодної і змішаної дії (рис. 1.1), показують зміну потенціалу системи і корозійного струму при введенні інгібітору. У системі, де здійснюється виняткове анодне обмеження (Іа), введення інгібітору анодної дії не змінює потенціал системи, але знижує корозійний струм. Якщо ж корозія контролюється виключно катодним процесом (ІІ б), то застосування інгібітору катодної дії також не змінює загального потенціалу системи, але зменшує корозійний струм. Легко уявити, що речовини, що збільшують катодний струм, у разі змішаного и катодного контролю збільшили б корозійний струм.

Рис. 1.1.

1.4. Класифікація інгібіторів корозії металів

Під терміном «інгібітори» розуміють речовини, які гальмують корозію металу незалежно від того, на протікання якої реакції вони впливають. Інгібітори, які сповільнюють анодну реакцію, називаються пасиваторами. Ю. Р. Еванс ділить інгібітори на анодні, катодні і змішаної дії. По хімічній природі інгібітори можуть бути неорганічними і органічними, неорганічні впливають головним чином на анодний процес і застосовуються в нейтральних електролітах, органічні — в першу чергу змінюють кінетику катодних процесів, але впливають і на анодну реакцію, застосовуються вони переважно в кислих середовищах.

У нейтральних середовищах найефективніше сповільнюють корозію металу пасиватори.

Європейська федерація корозії підрозділяє інгібітори на три класи: поверхнево-активні (ПАІ), плівкові (ПІ) і мембранні (МІ).

ПАІ застосовують переважно в кислих і лужних водних розчинах. Вони уповільнюють перехід іона через геліогольцівську частину подвійного шару, а також стадію передачі електрона. Блокування поверхні металу відбувається внаслідок адсорбції або комплексоутворення: молекулярна і хемосорбція. У присутності складної плівки ПАІ сорбують слабо і захисна дія їх зменшується.

ПІ гальмують стадію підведення і відведення реагуючих речовин. Вони можуть змінювати заряд поверхні електрода і величину потенціалу в дифузійній частині подвійного електричного шару або механічно гальмувати стадію транспортування. Інгібітори цього класу діють тільки в розбавлених електролітах, сорбуються на чистих металевих поверхнях і не перешкоджають транспортуванню кисню.

МІ чинять сповільнюючу дію на тих же стадіях, що ПАІ і ПІ і створюють значному омичному опору. У нейтральних і лужних

середовищах вони створюють пористу мембрану з молекулярних шарів, що утворюються при взаємодії неорганічних або органічних іонів з окисленим шаром металу або продуктами корозії, і у присутності хлоридів не перешкоджають корозії.

1.5. Механізм пасивації заліза в розчинах інгібіторів

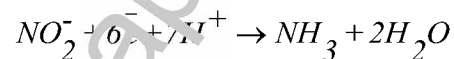
Н. Д. Томащов и Г. П. Чернова визначають пасивність металу як стан підвищеної корозійної стійкості, викликаний гальмуванням анодного процесу. У пасивному стані швидкість розчинення металу невелика. Іони металу, що перейшли в розчин, утворюють кисневі комплекси, які створюють плівку, що володіє високою захисною дією. Активуючу дію іонів хлору І. Л. Розенфельд пояснює тим, що в структурі оксидної плівки є дефекти. У цих місцях починають сорбувати хлорид-іони і замість пасивуючого оксиду утворюється добре розчинний хлорид, що викликає пітингову корозію. Корозія запобігається, якщо в розчині є у необхідній кількості іони, здатні витіснити хлорид-іони з поверхні металу. Визначальну роль в цьому процесі грає конкуруюча сорбція іонів.

Багато авторів вважають, що пасивна оксидна плівка має змінний склад по перебізу, зовнішні її шари містять більше кисню внутрішні — менше. Є також немало доказів сорбційного механізму пасивації металу. І. Л. Розенфельд вказує, що окрім активуючої дії аніонів, наприклад хлоридів, вони безпосередньо беруть участь в елементарних актах розчинення металу з утворенням проміжних комплексів металу з аніонами. Ці комплекси полегшують перехід іонів атомів з кристалічної решітки в розчин унаслідок послаблення зв'язку між іонами.

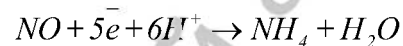
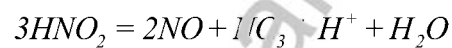
І. Л. Розенфельд намітив наступні шляхи зменшення корозії металів за допомогою інгібіторів: підвищення поляризації анодного процесу (анодні інгібітори-пасиватори); збільшення поляризації обох

електродних процесів (змішані інгібітори); збільшення окислювально-відновного потенціалу системи (інгібітори, прискорюючі катодний процес); збільшення поляризації катодного процесу (катодні інгібітори); зменшення окислювально-відновного потенціалу системи (катодні інгібітори).

Класичним пасиватором є нітрит натрію. Він уповільнює анодний процес, але не бере участь у катодному процесі, оскільки окислення його по реакції



починається лише при потенціалах нижче $(-0,6) - (-0,7)$ В по відношенню до водного електроду порівняння. У кислих середовищах нітрит натрію неефективний, оскільки утворює азотисту кислоту, яка розкладається:



Оксиди азоту як катодний деполаризатор прискорюють корозію металу.

Іон натрію адсорбується на металі, зменшує вільну енергію системи і перешкоджає переходу іонів металу в розчин. Іони MnO_2 , OH^- , Cr_4^{2-} здатні витіснити з поверхні металу адсорбовані сульфат-іони і пасивувати сталь. Хромати зальмують анодну реакцію, але також в невеликій мірі уповільнюють катодну реакцію, що зв'язане з утворенням плівки гідроксиду хрому або основного хромату при знижених потенціалах (інгібітори змішаного типу). При малому вмісті (близько 0,1 г/л) хроматів швидкість розчинення сталі може різко збільшитися.

Коли корозія частково контролюється швидкістю катодної реакції, а інгібітор пригнічує анодний процес лише завдяки зменшенню активної частини електроду, то інтенсивність корозії на цій частині збільшується, а анодний інгібітор стає небезпечним; у та-

кому випадку надійний захист арматури можливий при достатній концентрації інгібітору.

Електрохімічний аспект питання про можливість прискорення корозії при малому дозуванні інгібітору в бетоні ще недостатньо вивчений.

І. Л. Розенфельд показав, що група NO_2^- , введена до складу органічної сполуки (нітрит дициклогексиламіну, пітробензоат гексаметиленаміну), здатна відношуватися з великою швидкістю, що збільшує ефективність катодного процесу. Такі інгібітори можуть застосовуватися для захисту деяких кольорових металів. При цьому реалізується пасивація металу за рахунок великої щільності катодного струму. Ефективність таких інгібіторів підвищується, якщо вони доповнюються органічними аніонами або катіонами, що добре адсорбуються поверхнею металу, що підвищує щільність катодного струму до значень, необхідних для пасивації металу.

Вочевидь такі інгібітори хороші в разі компенсації їх інтенсивного вжитку, інакше їх дія буде короткочасною.

Інший механізм захисної дії спостерігається у присутності NaOH , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 , NaBO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Учасінок гідролізу цих з'єднань утворюється луг і слабка кислота, в результаті чого збільшується, що сприяє пасивації металу. Певну пасивуючу дію надають і аніони, які утворюють слаботорозчинні з'єднання на поверхні металу. І. Л. Розенфельд [31] вважає, що в 0,1 Н Na_2SO_4 додавання NaOH спочатку прискорює корозію сталі, але потім із збільшенням вмісту NaOH швидкість корозії різко сповільнюється. Наприклад, при відношенні $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaOH} = 1$ потенціал сталі на 1,7 В вище, ніж у відсутності NaOH . Пасивуючою дією лугів із складу цементного каменя пояснюється висока захисна дія бетону по відношенню до сталевих арматур, незважаючи на те, що для регулювання термінів схоплювання в нього додається до 5 % гіпсу. Присутність названих

інгібіторів у водному розчині стабілізує значення рН, оскільки витрата при утворенні оксидної плівки кількість іонів OH^- автоматично поповнюється за рахунок гідролізу. У середовищі цементного каменю дія цих інгібіторів декілька інше. З іонами Ca^{2+} із складу цементного каменю аніони F^- , HPO_4^- , CO_3^{2-} , BO_3^- утворюють малорозчинні з'єднання, а в рідкій фазі виходить концентрований розчин NaOH , що в перший період збільшує пасивуючу дію цементного каменю. Проте в подальшому можливе вимивання лугу з бетону і зниження пасивуючої дії.

Інгібітори катодної дії можуть утворювати при протіканні катодної реакції продукти, сповільнюючі катодний процес; утворювати адсорбційний або фазовий шар, що затруднює доступ деполяризатора до поверхні металу; хімічно зв'язувати деполяризатор за рахунок хімічної реакції.

Вважається, що інгібітори катодної дії не викликають небезпечної локалізації розчинення металу, проте не створюють і певного його захисту. Можна вважати, що в цементних системах ці інгібітори мало ефективні. Інгібітори, які створюють в електроліті нерозчинні осаді в лужному середовищі прикатонової зони (наприклад, солі цинку), при введенні в середовище бетону утворюватимуть ці осаді у всьому його об'ємі, не локалізуючись на сталевій арматурі. Катодні інгібітори, що захищають сталь за адсорбційним механізмом, були б ефективні в бетоні, якби вдалося знайти речовини, що не сорбувалися б цементним каменем, але що добре адсорбуються сталлю. Розраховувати на повне скріплення інгібітором деполяризатора (кисню) також важко, оскільки дифузійна проникність повітряно-волого бетону для кисню досить велика. А проектні терміни служби залізобетону складають десятки років, тобто створити в бетоні достатній на такі терміни запас речовини, зв'язуючої кисень, навряд можливе. Звичайно, можуть бути

особливі випадки уповільнення доступу кисню в бетон нанесенням спеціальних покриттів, облицювань і так далі.

І. Л. Розенфельд відзначив, що під час переходу металу з пасивний стан індивідуальні властивості інгібіторів як би зникають, повний пасивний стан у присутності всіх вивчених інгібіторів набуває приблизно при однакових значеннях потенціалу (+0,2 — -0,25 В). Передбачається, що в цьому випадку це реакції

$2Fe_3O_4 + H_2O \rightarrow 3g \times Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$ утворюється оксид $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, що володіє високою захисною дією. Утворення оксидної плівки зменшує активну поверхню сталі. При постійній величині катодного струму щільність його на ділянках, що не пасивують, збільшується, і залізо переходить в пасивний стан.

Адсорбційна теорія пасивування інгібіторами виходить з того, що на поверхні металу утворюється сорбційна плівка пасивуючих іонів, які викликають десорбцію молекул води, уповільнюють ідратацію металу і переводять його в пасивний стан. Було повідомлено результати вивчення стійкості пасивних плівок на м'якій вуглецевій сталі, обробленій розчинами інгібіторів при різній температурі. Стійкість плівок вони оцінювали за тривалість часу збереження потенціалу запасивованого заліза після перенесення зразка в розчин без інгібітору. Досліди показали, що при підвищенні температури до 80 — 100°C і концентрації інгібіторів тривалість захисної дії пасивних плівок збільшилася з 8 хв. до 55 — 180 діб. Добрі результати були отримані при послідовній обробці сталі хроматами, нітритами і бензоатами, нітритами. Насичення киснем збільшує захисні властивості плівки, утвореної в розчині бензоату, а насичення азотом — плівки, утвореної в розчині нітрит-хромату.

Н. Сатон і Т. Моде відзначили, що в нейтральних і лужних розчинах борату кількість заліза в плівці не залежить від рН розчину, тоді як товщина плівки зростає з підвищенням рН, що пов'язане із

збільшенням кількості зв'язаної води. Внутрішній шар плівки складається з Fe_2O_3 , а зовнішній з $\text{Fe}(\text{OH})_3$, товщина якого залежить від рН. Було відмічено також, що органічні інгібітори корозії витісняють з поверхні металу адсорбовану воду і при достатній концентрації займають її місце. При недостатній кількості інгібітору агресивне середовище викликає корозію в центрах, що звільнилися.

К. Хосокава встановив, що лігносульфонати натрію є інгібіторами корозії чорних металів в 0,6 М розчинах NaCl при рН = 5. Товщина захисної плівки збільшується з часом, через 24 год. швидкість корозії зменшується на 2/3.

1.6. Характеристики інгібіторів корозії аг. матури

Неорганічні інгібітори

До неорганічних інгібіторів, які широко застосовуються для захисту від корозії, відносяться нітрити, хромати, фосфати, борасти, силікати, вольфрамати, ванадати.

Ефективний інгібітор у водних розчинах — нітрит натрію. Для придушення корозії заліза в 0,05%-му розчині NaCl досить 0,03% NaNO_2 . Інгібуюча дія підвищених кількостей NaNO_2 зберігається аж до 10 %-вої концентрації NaCl . Ефективність NaNO_2 збільшується із збільшенням рН. При рН < 6 ефективність NaNO_2 сильно знижується. На думку І. Л. Рогосфельда, NaNO_2 є анодним інгібітором, потенціал сталі в його присутності зміщується у бік позитивних значень. Недостатня кількість інгібітору може викликати прискорену корозію сталі, навпаки, при концентрації NaNO_2 , рівній 1,5 — 5 г/л в електроліті складу 3,1Н NaCl + 0,53 г/л Na_2CO_3 + 0,42 г/л NaHCO_3 при рН = 9 залізо сильно поляризувалося, що забезпечувало надійний захист від корозії. Прискорення корозії при недостатній кількості інгібітору пояснюється тим, що анодна реакція в цьому випадку протікає на великій поверхні, що залишається в активному стані при великій

площі катода, в результаті дійсної швидкості корозії може зростати на два порядки величин.

З підвищенням температури швидкість корозії при недостатній кількості інгібітору безперервно зростає. Захисні властивості нітриту натрію сильніше проявляються сульфат-іонами, ніж хлорид-іонами. Відповідно захисна концентрація нітрит-іонів у присутності сульфат-іонів вища, ніж у присутності хлорид-іонів. Повний захист досягається при відношенні концентрації інгібітору до хлористого натрію більше 0,7, якщо оксидна плівка видалена, і 0,4, якщо оксидна плівка є. Попередня витримка сталі в хлоридах виключає захисну дію інгібітору навіть при співвідношенні 0,7—2. В цьому випадку адсорбція інгібітору стає досить складною. У розчині, де одночасно присутні нітрити і хлориди, переважно адсорбується нітрит-іон. За наявності в розчині хлоридів і сульфатів захисна концентрація нітриту натрію досягається, якщо його кількість буде не менше загальної кількості хлоридів і сульфатів. Пасивуючу дію нітрит-іонів пов'язують з виникненням на поверхні заліза оксидної плівки з Fe_2O_3 . Споживання нітрит-іонів в процесі корозії не вважається доведеним, оскільки іони амонію в розчині не виявляються.

Хромати по Брегману Д. І. — найбільш ефективні інгібітори в системах баштового охолодження води. Присутність їх сприяє інтенсивнішому зростанню оксидної плівки на поверхні заліза. Це пов'язано не лише з окислюючою дією, але і із специфічною дією хроматів, оскільки не всі хороші окислювачі — хороші інгібітори. Японські учені показали, що попередня обробка металу концентрованим розчином хрому дозволяє понизити в подальшому захисну концентрацію інгібітору.

Підвищення захисної дії хроматів при умові попередньої обробки металу інгібітором відзначає і І. Л. Розенфельд. Із збільшенням вмісту хлориду в агресивному середовищі потрібна більша захисна

концентрація інгібітору. Є відомості, що при недостатній кількості інгібітору виникає інтенсивна локальна корозія, крім того, хромати токсичні. У лужних середовищах біхромати перетворюються на хромати. По І. Л. Розенфельду, залежність захисної концентрації хроматів від концентрації сульфату натрію в логарифмічних координатах лінійна і найбільшою пасивуючою дією володіє хромат дициклогексиламіну і циклогексиламіну, а хромати калію і гуанідину діють слабкіше.

Як інгібітори в даний час застосовують орто-, піро-, трифосфати, тетраполіфосфати і ін. Фосфати утворюють захисну плівку із склоподібного фосфату, яка надалі зберігається при порожній концентрації фосфату в середовищі. Фосфати схильні переходити в ортофосфати, які в присутстві іонів кальцію вигадують осад. Захисна дія фосфатів слабкіша за дію хроматів, проте вони не отруйні. Недостатня кількість фосфатів может стимулювати корозію сталі. Вважається, що ортофосфати є анодними, а поліфосфати — катодними інгібіторами. У присутності ортофосфату і кисню утворюються оксиди заліза, але виявляється і фосфат заліза, збільшення рН приводить до зменшення кількості фосфату в плівці. Присутність поліфосфатів підсилює захисну дію карбонатної плівки, що утворюється у присутності CO_2 і іонів кальцію.

З фосфатів Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 найбільшою пасивуючою дією володіє тринатрійфосфат, а однозаміщений фосфат NaH_2PO_4 при підвищених концентраціях може бути стимулятором корозії. Захисна дія цих фосфатів знаходиться в глибокій залежності від рН утворюваних ними розчинів. Поліфосфат складу $(\text{NaPO}_3)_6$ — гексаметафосфат — отримують термічною дегідратацією NaH_2PO_4 і застосовують для захисту сталі в морській воді. Для електроліту, що містить 25 г/л NaCl , буде потрібно 0,21 г/л гексаметафосфату і 0,5 г/л солей кальцію в перерахунку на кальцій. Гексаметафосфат може утворювати з іонами

кальцію розчинні комплекси, що використовується для запобігання випаданню осадів. При надлишку іонів кальцію утворюється труднорозчинні з'єднання $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. Гексаметафосфат натрію і метатриполіфосфат $\text{Na}_6\text{P}_3\text{O}_{10}$, взаємодіючи з солями кальцію, утворюють розчинні комплекси $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_6\text{P}_3\text{O}_{10} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{CaP}_6\text{O}_{18} + 2\text{Na}^+$

Силікати натрію змінного складу $n\text{Na}_2\text{O} \times m\text{SiO}_2$ в середовищах з високою концентрацією солей швидко коагулюють і випадають в осад, в цих умовах вони неефективні і можуть успішно застосовуватися лише при малій концентрації (100–500 мг/л) солей в розчинах. При недостатній концентрації інгібітору швидкість корозії сталі зростає. Силікати оказують вплив на анодний і катодний процеси. У зв'язку з невисокою ефективністю в сольових середовищах застосування їх як засіб захисту сталевих арматур в бетоні навряд чи доцільно.

Борат — тетраборат натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (бура), перборат натрію $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, борат натрію Na_2BO_3 володіють великою буферною ємкістю і є інгібіторами анодної дії. При недостатній концентрації вони прискорюють корозію і часті застосовуються в суміші з іншими інгібіторами.

Менібдати і вольфрамати менш ефективні в порівнянні з хроматами, крім того вони дорогі. Відомі суміші інгібіторів: нітриг-хроматна, фосфатно-хромово, нітрит-борат, хроматно-содова та інші. Добавка цинку у вигляді водорозчинної сульфатної солі підсилює захисну дію фосфатно-хромової суміші. Механізм дії таких інгібіторів вивчений недостатньо. Проте при використанні сумішей один з інгібіторів утворює захисну плівку, а інший сприяє гальмуванню корозії в дефектах плівки. Бура в цих сумішах сприяє стабілізації величини рН, але одночасно є і пасиватором.

Брегман Д. І. вказав, що як інгібітор корозії заліза в системах багенового охолодження може використовуватися карбонат кальцію, який в лужному середовищі здатний утворювати на металі щільну

плівку. Сама по собі ця плівка не володіє достатньою захисною дією, проте вона підсилює захисну дію інших інгібіторів. Можна вважати, що аналогічним чином може діяти карбонатна плівка на поверхні сталі в бетоні після його карбонізації вуглекислим газом повітря.

Певною захисною дією володіє силікат натрію, при $pH > 6$ найкращі результати отримані при співвідношенні $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,22$. Присутність кальцію підвищує захисну дію силікату. При недостатній кількості інгібітору розвивається інтенсивна пітингова корозія. Дані, характеризуючі захисні властивості інгібіторів, приведені в таблицю 1.1.

Таблиця 1.1.

Захисні концентрації хромату, нітриту і гексаметафосфату натрію для сталі в розчині $NaCl$

C_{NaCl} , мг/л	C_{max} , мг/л			
	Na_2CrO_4	$NaNO_2$	$(NaPC_3)_6 + Ca$	
			$(NaPO_3)_6$	Ca

Кращими захисними властивостями по відношенню до сталі у водному середовищі, що містить сульфат натрію, володіють хромати (натрію, калію, літію), фосфати, нітрити, молібдати, силікати, що мають мінімальну захисну концентрацію.

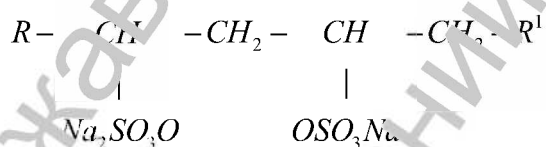
Органічні інгібітори

Органічні інгібітори корозії — речовини рослинного і тваринного походження (агар-агар, желатин, декстрини, тваринний клей, крохмаль і ін.), органічні речовини, що містять полярні групи (аміни і їх солі), альдегіди, гетероциклічні і інші з'єднання, — використовуються головним чином в кислих середовищах. За механізмом дії багато хто з них відноситься до катодних інгібіторів.

Е. І. Жданова і Н. Г. Ключников вивчали захисну дію деяких
аніоно-активних ПАВ для сталі в нейтральних середовищах.

Гравіметричним методом вони встановили, що найбільшою мірою корозію сповільнювали алізаринове масло і сульфоолеїн СК, тоді як сульфанол, диспергатор (марка не вказана), ДС-РАС, не володіли сильною захисною дією. При недостатній концентрації ПАВ не викликали виразкової корозії. Їх захисна дія була тим вищою, чим легше вони сорбували на залізі. Наприклад, при концентрації 0,005 моль/л міра заповнення поверхні для алізаринового масла складала 0,8, а для сульфанола при концентрації 0,02 моль/л лише 0,34. Хороша адсорбційна здатність алізаринового масла пояснена властивим йому нерозгалуженим ланцюгом неполярних радикалів, сприяючих найбільш щільному блокуванню поверхні металу. Сульфанол, що має розгалужений алкільний ланцюг, здатний екранувати поверхню лише частково, ефективність його як інгібітору значно нижче. Крім того, захисна дія інгібітору посилюється з підвищенням змочуючої здатності ПАВ.

Електрохімічні дослідження показали, що алкілсульфати загальної формули



істотно уповільнюють катодний і анодний процеси на поверхні сталі в 0,01 Н розчині Na_2SO_4 . Сповільнення обох процесів при введенні в розчин 0,5% активного для аніона ПАВ більше, ніж при введенні 0,5% NaNO_2 або 0,5% $\text{NaNCs} + 0,5\%$ ПАВ. Як добавки в бетон органічні інгібітори застосовують мало через високу вартість і дефіцитність, а також в череді випадків недостатньої ефективності в цементних системах унаслідок інтенсивної сорбції мінералами цементу.

Органічні леткі інгібітори, створюючи певний тиск пари в атмосфері, адсорбуються на поверхні металу і гальмують розвиток корозії. До інгібіторів такого роду відносять аміни жирного і циклічного ряду, оброблені вуглекислим газом або азотною і азотистою кислотами, солі амінів і аміноспиртів, а також морфолін і дициклогексиламін, здатні утворювати на поверхні металу гідрофобну плівку. Застосовують і нітрит дициклогексиламіну. Для просочення пакувального паперу використовують бензоат натрію. Сорбція летких інгібіторів відбувається, якщо на поверхні металу є оксидна або гідроксидна плівка, особливо утворена при фосфатуванні. Робилися спроби використовувати леткі інгібітори для антикорозійного захисту сталевих арматур при транспортуванні.

1.7. Аналіз методів дослідження інгібіторів корозії сталі і бетону

Інгібітори можуть дати позитивний ефект, якщо вони використовуються відповідно до механізмів їх дії і з точним врахуванням особливостей корозійного середовища, можливості рідкої фази бетону, можливості скріплення мінералами цементного каменя, що гідратують, окислення, винесення добре розчинних з'єднань з бетону при обмиванні його поверхні водою і технологічних розчинами, використання інгібітору в ході електролітичних процесів на поверхні сталі і в більшості випадків неможливості введення додаткової кількості інгібітору. Слід враховувати також проникненість бетону для кисню. У бетонних конструкціях кисень проникає досить легко, отже інгібітори, працюючи за принципом скріплення катодного деполяризатора — кисню, в більшості випадків непридатні. Абсолютно недопустиме механічне перенесення позитивного досвіду з одних умов вживання інгібітору в інші.

На стадії лабораторних випробувань інгібітору важливо створити умови, відповідні умовам його роботи в бетоні, і в той же час

максимально прискорити дослідження шляхом роздільного вивчення пасивуючої дії інгібітору в бетоні, його дифузії в бетоні, проникнення агресивних компонентів середовища в бетон. Паралельно можуть вирішуватися питання, зв'язані з впливом інгібіторів на технологічні і будівельно-технічні властивості бетону.

Лабораторні дослідження повинні завершуватися натурними випробуваннями, в яких всі чинники діють одночасно. На завершальній стадії досліджень вирішуються питання використання інгібіторів у виробничих умовах: можливість попереднього змішування компонентів комплексних інгібіторів, послідовність введення в бетон, необхідні концентрації, устаткування, особливості технологічних режимів приготування бетонної суміші, формування виробів, умови тверднення. Оцінюється економічна ефективність використання інгібіторів. Котра може зіставлятися з техніко-економічними показниками інших методів антикорозійного захисту залізобетонних конструкцій.

Для дослідження і вибору інгібіторів корозії сталі, необхідних для даних умов експлуатації залізобетонних конструкцій, використовують спеціально розроблені методи. При цьому можуть бути поставлені наступні завдання: оцінка відносної ефективності інгібіторів на стадії попереднього відбору; визначення захисної дії бетону з добавками — інгібіторами і відсутність агресивних середовищ і в агресивних середовищах; визначення механізму, характеру і швидкості корозії сталевих арматур в бетоні з інгібіторами, у тому числі в бетоні з тріщинами.

Для досліджень інгібіторів в лабораторних умовах придатні методи гравіметричні (вивчення швидкості корозії сталевих арматур в бетоні), виміри глибини і площі корозійних виразок сталі, електрохімічні.

Електрохімічні методи досліджень. Процес корозії сталі в бетоні має електрохімічну природу, що дозволяє широко застосовувати електрохімічні

методи дослідження корозії металів. Ці методи дозволяють вимірювати величину стаціонарного потенціалу сталі в часі, ємності і опору подвійного електричного шару під впливом змін властивостей бетону, агресивного середовища і інших чинників, отримувати анодні і катодні поляризаційні криві «потенціал — струм» (потенціостатичні криві) і «струм — потенціал» (гальваностатичні криві). При здобутті цих кривих послідовно подають на сталь певні значення потенціалу або струму і для кожного заданого значення обчислюють відповідно струм або потенціал. Для здобуття рівноважного значення струму (потенціалу) доводиться тривалий час утримувати зразок при заданому значенні потенціалу (струму). У багатьох випадках поляризаційні криві знімають в динамічному режимі, змінюючи потенціал (струм) по лінійному загому в часі і визначаючи його, не чекаючи встановлення постійного значення. При такому методі отримують потенціодинамічні криві, що дозволяє різко прискорити випробування.

П. Пегин і І. Шевальє, знімаючи анодні поляризаційні криві на сталі, зануреній в насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$, відзначили, що із збільшенням строку зберігання сталі в розчині струми пасивації збільшуються. У міру утворення шару оксидів схильність сталі до корозії зростає. З цього виходить, що в електрохімічних випробуваннях необхідно враховувати чинник часу.

Електрохімічними методами можливо вивчати пасивуючу дію бетону, механізм залишкової дії бетону. Проте вживання електрохімічних методів не виключає прямих корозійних випробувань прискорених і тривалих, які у всіх випадках залишаються обов'язковими.

Метод виміру стаціонарних потенціалів. Потенціал розділу «метал—електроліт» подвійного електричного шару, що утворюється на кордоні, не можна виміряти безпосередньо. Зазвичай вимірюють різницю потенціалів поверхні досліджуваного зразка і спеціального електроду порівняння: катодельного, хлорсрібного, мідносульфатного. При цьому під величиною стаціонарного потенціалу розуміють його значення, яке встановлюється

мимоволі під впливом факторів зовнішнього середовища і залежить від властивостей металу і якості обробки поверхні. Методика виміру стаціонарного потенціалу сталі в бетоні принципово не відрізняється від виміру потенціалу сталі в електроліті. Схема установки для виміру приведена на рис. 1.7. Як потенціометр застосовують прилади з великим вхідним опором (на менше 10^8 — 10^9 Ом). Перелік і характеристики приладів. Необхідно відзначити, що електричний опір між випробовуваним електродом і електродом порівняння має бути мінімальним.

Величина стаціонарного потенціалу є результуючою від потенціалів анодних і катодних реакцій, одночасно протікаючих на поверхні метала. Зміна інтенсивності будь-якої з них позначається на значенні стаціонарного потенціалу, наприклад, насичення бетону водою уповільнює подведення кисню до поверхні сталі в бетоні, затримує катодну реакцію і зміщує значення стаціонарного потенціалу у бік значень потенціалу анодних реакцій, тобто поглиблює його [Помилка! Джерело посилання не знайдено.]. Таким чином, значення стаціонарного потенціалу частково не може служити однозначною характеристикою стану сталі в бетоні. Тим не менш є спроби дати критерії оцінки цих вимірів.

За даними Р. Ф. Стретфула, сталь в бетоні з хлоридами залишалася пасивною, якщо потенціал по відношенню до насиченого каломельного електроду був вищий $-0,22$ В, і кородувала, якщо потенціал був нижчий $-0,27$ В. При значеннях потенціалу між $-0,22$ і $-0,27$ В сталь може бути активною або пасивною. При потенціалі нижче $-0,45$ У близько 60 % залізобетонних блоків мали тріщини унаслідок корозії арматури, при значеннях потенціалу від $-0,27$ до $-0,45$ В сталь кородувала, але тріщин не було. У зразках з тріщинами мінімальний потенціал селі дорівнював $-0,59$ В. Максимальним є значення потенціалу, при якому виявляли утворення корозії, рівне $-0,91$ В.

Клієтермес І. С., обстежуючи стан залізобетонних настилів мостів, відзначив, що настили були у хорошому стані, якщо 90 % вимірів потенціалів дали результат більш, ніж $-0,22$ В по відношенню до насиченого каломельного електроду, і в іншому, якщо потенціал був нижчий $-0,32$ В. Ван Давер І. Р. привів наступні критерії: якщо потенціал сталевих арматур в залізобетонних конструкціях по відношенню до мідносульфатного електроду нижче $-0,35$ В, то вірогідність корозії арматури складає 95%. При потенціалах від $-0,2$ до $-0,35$ В вірогідність корозії рівна 50 %, при потенціалі вище $-0,2$ В вірогідність пасивності сталі - 95%.

Такі критерії можуть бути прийняті при вимірах, що виконуються на сталі в бетоні котрий виготовлено на звичайних природних щільних заповнювачах і портландцементі у повітряно-вологодому стані. При насиченні бетону водою, використанні незвичайних заповнювачів (золи, шлаків) і в ряді інших випадків можливість використання цих критеріїв має бути доведена. З врахуванням сказаного метод виміру стаціонарних потенціалів сталі в бетоні може бути використаний при спостереженнях за кінетикою зміни захисних властивостей бетону під дією агресивного середовища, а також як допоміжний при знятті поляризаційних кривих і інших електрохімічних вимірах. Для підвищення чутливості методу доцільно переріз закладених в бетон зразків — дротів приймати мінімальним. В цьому випадку розвиток анодного процесу на якій-небудь ділянці зразка енергійніше зміщує стаціонарний потенціал у бік потенціалу анодної реакції і дозволяє надійніше визначити момент початку розвитку корозійного процесу.

Метод зняття поляризаційних кривих. У лабораторних дослідженнях цей метод застосовується найбільш широко. Він призначений для швидкого визначення пасивуючої дії бетону по відношенню до сталевих арматур і може використовуватися для оцінки ефективності добавок — інігіторів в бетоні, у тому числі при дії агресивних середовищ.

Метод зняття поляризаційних кривих заснований на тому, що при зануренні сталевого електроду у воду або розчин електроліту деяка кількість іонів заліза переходить в розчин (анодний процес). Відповідна кількість електронів залишається в металі. Утворюється подвійний електричний шар із стрибком потенціалу на границі «метал — рідина», який перешкоджає розчиненню метала.

За рахунок відновлення кисню або іонів водню (катодний процес) рівновага в подвійному шарі порушується, і знов іони заліза переходять в розчин. В цілому, швидкість розчинення сталі визначається тим процесом, який протікає з найбільшим гальмуванням, найчастіше анодним. Судити про міру гальмування анодного процесу можна по анодним поляризаційним кривим, що виражають залежність щільності струму від потенціалу. При знятті поляризаційних кривих випробовуваний електрод, що занурений в електроліт або знаходиться в бетоні, включають в електричний ланцюг і, змінюючи величину потенціалу спостерігають за зміною струму в ланцюзі (потенціостатичний метод) або навпаки — змінюючи величину струму, спостерігають за зміною потенціалу (гальваностатичний метод). По двох параметрах будують поляризаційну криву. За наявності сильної поляризації електрода, тобто коли "великій зміні потенціалу відповідає невелика зміна щільності струму, сталь знаходиться в пасивному стані. При слабкій поляризації сталь знаходиться в активному стані і здатна інтенсивно кородувати.

Для потенціодинамічного методу використовують потенціостат марок П-5611, П-5827, П-5827М, міліамперметр М-82, термостат лабораторний, міст змінного струму Р-568, для гальваностатичного методу — змінні опори на 1—3 мОм (магазин опорів Г-33, потенціометр для радіоприймача або телевізора і так далі), міліамперметр М-82, потенціометр з вхідним опором не менше 1 мОм і

діапазоном вимірювання від $+1,2$ до $-1,2$ В з ціною поділки 5 мВ (ЛП-58, ВК-7-9 і т. д.), міст змінного струму Р-568.

Схеми установок для зняття поляризаційних кривих показані на рис. 1.9. Електрохімічна комірка складається із скляного стакану, в який опущений зразок і додатковий циліндровий електрод з платини або неіржавіючої сталі. Електрод порівняння (каломельний або хлорсрібний) поміщають в окремий стакан з насиченим розчином хлористого калію. Стакани сполучають між собою електролітичним ключем у вигляді П-образної скляної трубки діаметром 3—5 мм з краном. Трубку заповнюють розчином KCl з додаванням агар-агару, який не дозволяє розчину витікати з трубки.

Зразки призми перерізом 30×30 або 40×40 мм і завдовжки 90—150 мм готують з досліджуваної бетонної суміші. Умови їх твердіння повинні відповідати умовам тверднення бетону реальних конструкцій. Кількість зразків-близнят для випробувань не менше 6. По осі бетонного зразка розташовують електрод з арматурної сталі діаметром 3—5 мм. Довжину електроду підбирають так, щоб товщина захисного шару до торця електроду і до його бічної поверхні була однаковою. Поверхню електроду заздалегідь очищають від іржі тонкою шкіркою і знежирюють розчинником.

Перед зняттям поляризаційних кривих зразки насичують водою. Для цього їх витримують у воді, протягом 3 діб. Зразки з бетону щільної структури насичують водою у вакуумі або кип'яченням. Потім торець зразка сколюють, оголюють стержень на довжині близько 1—2 см, і місце стику сталі з бетоном покривають лакофарбним покриттям.

Підготовлений зразок встановлюють в електрохімічну комірку і визначають величину стаціонарного потенціалу. При знятті поляризаційної кривої потенціодинамічним методом за допомогою потенціостата в автоматичному режимі поляризують зразок із

швидкістю 6—7,2 В/ч, вимірюючи величину струму через кожних 50—100 мВ зміни потенціалу або записуючи криву на стрічку самописця.

При гальваностатичному методі стаціонарні потенціали вимірюють у відсутності накладеного струму, потім окремими рівнями накладають струм щільністю 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 300 і 500 мкА/см².

Після накладення кожного різного струму вимірюють потенціал кілька разів з затримкою 5 хв. Наступний рівень струму накладають якщо протягом 5 хв величина потенціалу змінилася не більше ніж на 10%. Поляризацію продовжують до встановлення потенціалу + 1000 мВ по насиченому каломельному електроду для електродів, що добре поляризуються, або струму щільністю 500 мкА/см² при слабкій поляризації.

Після зняття поляризаційної кривої за допомогою моста змінного струму вимірюють опір між робочим і допоміжним електродами.

Результати випробувань оформляють у вигляді графіків в координатах: по осі абсцис — щільність струму в мкА/см², по осі ординат — потенціал в мВ. При побудові кривої з величини потенціалу необхідно відняти поправку на омичний опір, яка дорівнює твору величини опору на величину току. Якщо електрохімічна комірка має опір менше 500 Ом, поправку на омичний опір можна не робити.

Метод зняття анодних поляризаційних кривих придатний для оцінки пасивуючої дії бетону у момент випробувань, проте він не дає інформації про тривалість пасивуючої дії і швидкості корозії сталі в бетоні. Ці дані можуть бути отримані прямими корозійними випробуваннями. Катодні поляризаційні криві сталі в бетоні не знімають, оскільки насичення бетону водою уповільнює доступ кисню до сталі і процес переходить в область дифузійного обмеження. Такі висновки були б доцільні, якщо катодні поляризаційні криві знімати в бетоні без насичення його водою або розчинами. Проте в цьому

випадку велика труднощі викликає високий електричний опір бетону. Виключення омичної складової може бути досягнуто при імпульсному методі поляризації, коли потенціал сталі вимірюють в момент між двома включеннями струму. Спроби застосувати метод імпульсної поляризації для сталі в бетоні не отримали доки належного розвитку через відсутність серійного імпульсного гальваностата.

РОЗДІЛ 2

МЕТА РОБОТИ ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета роботи:

Дослідити захисну дію інгібітору корозії арматури в бетоні за умови роботи в агресивному середовищі.

Об'єкт дослідження:

Інгібітор корозії арматури: нітрил натрію (NaNO_2).

Предмет дослідження:

Дія інгібітору на корозійні враження арматури в бетоні при впливі агресивного середовища.

Задачі дослідження:

Дослідити захисну дію інгібітору на корозію арматури в бетоні гравіметричним методом та методом оцінки глибинних корозійних уражень.

РОЗДІЛ 3

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Корозійні випробування сталі в бетоні з добавками — інгібіторами гравіметричними методами виконують на армочних зразках розміром, см: $7 \times 7 \times 14$, $10 \times 10 \times 20$, $15 \times 15 \times 45$ і ін. Зразки виготовляють з бетону заданої щільності з товщиною захисного шару арматури 10, 15, 20, 25 мм. Можна приймати і іншу товщину захисного шару, наприклад, при вивченні кінетики просування углуб бетону зони, в якій під дією агресивного середовища захисна дія втрачається, арматурні стержні встановлюють через кожних 3 мм по глибині зразка.

Кількість зразків на кожну експериментальну крапку має бути не менше трьох, проте краще мати шість паралельних зразків, що дозволяє виконувати статистичну обробку результатів. Для виготовлення сталевих зразків застосовується холоднокатаний арматурний дріт класу В-І діаметром 4—5 мм. Для випробувань вибирається дріт, що не має, нарізок, насічок і плям іржі.

Довжину стержнів призначають так, щоб товщина захисного шару від кінців стержня до торців бетонного зразка була не менша, ніж до робочій грані. Після нарізки стержнів гострі кромки на їх кінцях закругляють на точильному камені, поверхню очищують тонкою шкуркою і знежирюють розчинником. Перед укладанням в бетон стержні зважують з точністю $\pm 0,01$ г. Після зважування на стержень надівають бирку з картону з порядковим номером стержня. При укладанні стержня у форму бирку знімають, а в робочому журналі вказують маркування і номер бетонного зразка, місце розташування стержня, товщину захисного шару. Для маркування стержнів можна застосовувати пластмасові бирки, що закладаються в бетон. Маркування стержнів, що вибивається клеймом на поверхні металу, не рекомендується, оскільки на ділянках з дефектами поверхні корозія

розвивається особливо інтенсивно, внаслідок чого маркування часто втрачається.

Умови випробувань вибирають залежно від поставленого завдання. Прискорені порівняльні випробування проводять в режимі змінного зволоження водою або агресивними розчинами і висушування. При необхідності здобуття розрахункових даних і складання прогнозу корозійних поразок умови випробувань призначають наближеними до реальних.

Слід зауважувати, що насичення бетонних зразків водою або агресивними розчинами різко сповільнюють корозію сталеві арматури зважаючи на обмеження дифузії кисню. З цієї причини випробування сталі в бетоні при повному зануренні арматурних бетонних зразків в розчин не мають сенсу.

У висушеному бетоні сталь також не кородує. У зв'язку з цим при використанні режиму періодичного зволоження і висушування в корозійних випробуваннях сталеві арматури в бетоні доцільно попередньо отримати діаграму «час — вологість бетону». При призначенні тривалості періодів сушки і зволоження виключити періоди часу, протягом яких, судячи по діаграмі бетон виявляється повністю висушеним або повністю насиченим водою або розчином.

Загальна тривалість прискорених випробувань може дорівнювати 3, 6, 12, 24 міс., тривалих—1, 3, 7 років і більш. Залежно від мети і умов випробувань тривалість їх може варіюватися.

Після деякого індукційного періоду швидкість корозії досягає максимуму а потім зменшується.

У зв'язку з цим екстраполяція швидкості корозії встановленої в прискорених випробуваннях на пізніші терміни дасть завищені результати корозійних втрат. Крім того, в цілі терміни можуть з'явитися нові чинники, середовища, що істотно змінюють швидкість, наприклад зміна вологості, температури, розкриття тріщин в бетоні.

В цілому тривалість випробувань має бути такою, яка дозволила б визначити швидкість корозії в терміни, сумісні з проектним терміном експлуатації конструкції.

Після закінчення корозійних випробувань ретельно описують стан бетонних зразків, при необхідності беруть пошарово проби бетону на хімічний аналіз, визначають товщину нейтралізованого шару.

Сталеві стрижні витягують з бетону, описують стан поверхні сталі (зовнішній вигляд, площа корозійного ураження). Площу корозійного ураження поверхні сталі визначають перекладом контурів корозійних плям на кальку або фотографуванням розгортки зразка на спеціальному приладі і визначенням площі корозії планіметром. З достатньою точністю площу корозії можна визначити виміром довжини прокородуваних ділянок по чотирьох утворюючим сторонам: загальну довжину таких ділянок ділять на загальну довжину утворюючих, умножають на 100 і отримують результат в %.

Занурюючи зразки в спеціальний розчин, наприклад 10 %-вий розчин соляної кислоти з додаванням 1 % уротрепину, розчиняють продукти корозії, потім промивають зразки у воді, короточасним зануренням в насичений розчин нітриту натрію пасивують сталь, висихують в сушильній шафі і зважують. Корозійні втрати виражають в $\text{кг}/\text{м}^2$, а швидкість корозії в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. При невеликих корозійних поразках (потемніння поверхні, наліт іржі) слід враховувати втрати металу при видаленні іржі в травильному розчині. Для цього одночасно з випробовуваними в травильний розчин занурюють додаткові зразки, що не мають корозійного ураження маси, що служать для визначення втрати сталі. Отриманий результат використовують як поправку до результатів корозійних випробувань основних стрижнів.

Глибину корозійного ураження вимірюють за допомогою штатива, обладнаного індикатором годинного типу з ціною ділення 0,01 мм або 0,002 мм. Глибина корозійних виразок визначається як різниця відліків

при положенні голки індикатора на неущкодженій поверхні і в найбільш глибокій частині корозійної виразки. Після 10 вимірів знаходять середнє і максимальне значення. Для детальнішої інформації виміри виконують профілографом, а потім роблять статистичну обробку результатів.

При використанні профілографа зручніше застосовувати сталеві зразки у вигляді пластин. Якщо глибина корозійного ураження не перевищує 50 мкм, слідє використовувати подвійний мікроскоп Лінніка, використовуваний зазвичай для оцінки чистоти механічної обробки поверхні.

РОЗДІЛ 4

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Нітрит натрію (натрій азотистокий), — NaNO_2 , використовується як поліпшувач забарвлення і консервант у харчовій промисловості у виробках з м'яса та риби. Харчова добавка E250. Очищений нітрит натрію являє собою білий або злегка жовтуватий кристалічний порошок. Добре розчинний у воді і гігроскопічний. Чистий нітрит натрію не гігроскопічний. На повітрі повільно доокисляється до нітрату натрію NaNO_3 . Є сильним відновником.

Основні властивості	

Отримання.

Нітрит натрію NaNO_2 є сіллю азотистої кислоти і виходить зазвичай з оксидів азоту по реакції:

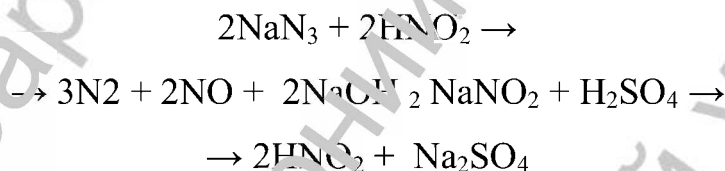


У хімічному синтезі:

Нітрит натрію застосовується для утворення діазо-амінних сполук. Ці сполуки застосовуються в синтезі як джерело аміногруп при реакціях з

«ядром» з'єднання, за рахунок відносно більш легкого виділення азотних груп N_2 .

У лабораторних умовах нітрит натрію також використовується для деактивації надлишку аміду натрію.



Нітрит натрію в хімічних реакціях виявляє окислювально-відновну подвійність, відновлюючись до оксиду азоту (II) або окислюючись до нітрату.

Наприклад, він при подальшому нагріванні розкладається, утворюючи оксид натрію, оксид азоту (II) і кисень (проміжним з'єднанням є, наприклад, Na_2O_2). Ймовірно, цей процес допоміг не зникнути екіпажу першої діючої субмарини Корнетія Дреббеля, оскільки оксид натрію поглинає CO_2 .



Будівництво і виробництво:

Нітрит натрію у вигляді порошку або водного розчину використовується як протиморозна добавка до бетонів у виробництві будівельних виробів і конструкцій, в якості інгібітору атмосферної корозії, в органічному синтезі і для інших цілей в хімічній, металургійній, медичній, целюлозно-паперовій та інших галузях промисловості.

У будівництві нітрит натрію рекомендований до використання в якості протиморозної добавки при зведенні монолітних бетонних і залізобетонних конструкцій, монолітних частин збірно-монолітних конструкцій, замонолічування стиків збірних конструкцій при сталій середньодобовій температурі навколишнього повітря або ґрунту нижче 5°C і мінімальної добової температури нижче 3°C , а також при виготовленні збірних бетонних та залізобетонних конструкцій в зимовий час в умовах будівельного майданчика.

Він також використовується при виробництві діазо-барвників, нітросполук та інших органічних сполук. Використовується в фарбуванні трафаретним і прямим методом текстилю з натуральних і вибілених натуральних волокон.

Використовується при обробці поверхні металу при фосфатуванні і для зняття шару олею. Використовується у виробництві каучуків. Використовується для приготування речовини газогенеруючої добавки у виробництві вибухових речовин.

У даній дипломній роботі у якості в'язучого застосовувався **портландцемент** ПЦ І-500-Н, що відповідає вимогам [18]. Істинна густина цементу становить 3,0-3,2 г/см³, насипна густина - приблизно 1300 кг/м³. Тонкість помелу портландцементу становить 270 м²/кг.

В лабораторних умовах виготовлено зразки 4x4x16 см для визначення марки цементу [19]. Попередньо проведено перевірку консистенції цементного розчину. Розплив конуса з В/Ц=0,39 становив 108 мм, що є не менше 106 мм задовольняє вимоги [20].

Випробування міцності на згин проведено на зразках балочках розміром 4x4x16 см та міцності на стиск половинок балочок у віці 2, 7, 28 діб, що зберігались у ванні з питною водою. Результати випробувань наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Результати випробувань балочок на стиск та згин

2 доби	7 діб	28 діб
Границя міцності на згин, МПа		
3,83	4,15	7,3
Границя міцності при стиску, МПа		
22,3	33,5	51,3

Дрібним заповнювачем був кварцовий пісок з модулем крупності $M_{кр}=1$, насипною густиною $\rho=1,42 \text{ г/см}^3$ та вологістю $W=0\%$. Основні характеристики піску визначати відповідно до [21]

Результати визначення модуля крупності кварцового піску занесені до таблиці 2.1.

Таблиця 4.2 Зерновий склад піску

Показник	Одиниця виміру	Розміри отворів сит, мм					Пройшло крізь сита
		2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Часткові залишки							
Часткові залишки							
Повні залишки							

В якості **крупного заповнювача** використано щебінь фракції 10-20, насипною густиною $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ та вологістю $W=0\%$. Основні характеристики щебеню визначати відповідно до вимог. Результати визначення зернового складу щебеню занесені до таблиці 2.2.

Таблиця 4.3 Зерновий склад щебеню

Показник	Одиниця виміру	Розміри отворів сит, мм				Пройшло крізь сита
		5	7,5	10	12,5	

$1,25D=12,5$, $D=10$, $0,5(D+d)=7,5$, $d=5$

Метал – вуглецева сталь товщиною 3 мм марки Ст3сп, питома вага $7,85 \text{ г/см}^3$. **Вода** бралася питна, що відповідає ДСТУ Б В. 2.7-273:2011.

РОЗДІЛ 5

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводилися в лабораторних умовах. Випробування проводили на бетонних зразках.

Рис. 5.1 Зразок бетонного кубика 20x20x20мм

Розрахунок складу бетону

Для розрахунку складу важкого бетону були використані наступні дані: задану середню міцність бетону на стиск (марку бетону) $R_b=300$, необхідну легкоукладальність бетонної суміші, яку характеризують осадкою конуса (ОК = 4 см), а також характеристику вихідних матеріалів: вид і активність цементу $R_{ц}=500$ насипну частину складових

Витрату води (водопотребу бетонної суміші), $л/м^3$, орієнтовно визначають, виходячи з даної легкоукладальності бетонної суміші, яка складена з урахуванням виду та крупності зерен заповнювача.

$$B = 190 \frac{л}{м^3}$$

Витрату цементу на $1м^3$ бетонної суміші обчислюють за вже відомими водоцементним відношенням та витратою води.

Витрату заповнювачів (піску, щебеню або гравію), кг/м³ бетону обчислюють, виходячи з двох умов:

1. Сума абсолютних об'ємів всіх компонентів ущільненої бетонної суміші дорівнює 1 м³:

$$C/\rho_c + B/\rho_b + P/\rho_p + Ш/\rho_{ш} = 1,$$

де C , B , P , $Ш$ – витрата цементу, води, піску і щебеню (гравію), кг/м³,
 ρ_c , ρ_b , ρ_p , $\rho_{ш}$ – дійсна густина цих матеріалів, кг/м³;
 C/ρ_c , B/ρ_b , P/ρ_p , $Ш/\rho_{ш}$ – абсолютні об'єми матеріалів, м³.

2. Цементно-піщаний розчин заповнює порожнечи в крупному заповнювачі з деяким розсуванням зерен, тобто

$$C/\rho_c + B/\rho_b + P/\rho_p = \alpha \cdot V_{п.ш} \cdot \frac{Ш}{\rho_{ш}},$$

де $V_{п.ш}$ – пористість щебеню (гравію) у пухконасипному стані, виражена в долях одиниці;

α – коефіцієнт розсуву зерен щебеню, який приймається за таблицею.

Розв'язавши спільно ці дві рівності, отримаємо вираз для визначення витрати щебеню (гравію), у кг чистого м³ бетонної суміші:

$$\dot{B} = \frac{1}{\alpha \cdot V_{п.ш} / \rho_{ш} + 1 / \rho_{ш}} = \frac{1}{1,390,475 / 1400 + 1 / 2670} = 1180,25$$

Після визначення витрати щебеню розраховують витрату піску, кг/м³, як різницю між проектним об'ємом бетонної суміші та сумою абсолютних об'ємів цементу, води та крупного заповнювача:

Визначивши витрату компонентів C , B , P , $Ш$ на 1 м³ бетонної суміші, обчислюють її розрахункову густину $\rho_{см} = C + B + P + Ш$, кг/м³, та коефіцієнт виходу бетону діленням об'єму бетонної суміші в ущільненому стані (1 м³) на суму об'ємів сухих складових, витрачених на її виготовлення:

,

де $V_u + V_n + V_{uc}$ – об'єм сухих складових, витрачених на виготовлення 1 м³ бетонної суміші, м³; ρ_{nc} , ρ_n , ρ_{nu} – насипна густина сухих матеріалів, кг/м³

Для важких бетонів значення коефіцієнта виходу як правило знаходиться у проміжку 0,6...0,75.

Результати розрахунків зведені в таблицю .

Таблиця 5.1 Витрата матеріалів

Матеріали	Витрата на 1000 л б.с.

Далі проводилися розрахунки на необхідний об'єм суміші для формування експериментальних зразків.

В середину зразків занурювалися сталеві пластини, попередньо очищені та відшліфовані. Захисний шар бетону складав 1 см. Перед занурюванням пластини були зважені на вагах ElectronicDigitalScaleBL-01, що відповідають гирогам.

Таблиця 5.2 Початкові маси металевих пластин

Відсоток інгібітору, %	№ зразка	Початкова маса, m ₁ , г

Зразки були занурені на половину в розчин 3% NaCl через те, що насичення бетонних зразків агресивними розчинами різко сповільнюють корозію сталевих арматур зважаючи на обмеження дифузії кисню і з цієї причини випробування сталі в бетоні при повному зануренні армованих бетонних зразків в розчин не мають сенсу, а у висушеному бетоні сталь також не кородує. Періодично зразки доставалися.

Рис. 5.2 Зразки, занурені в агресивне середовище (3% розчин NaCl)

Випробування тривали 2,5 місяця. За зовнішнім виглядом бетонні зразки мали на поверхні залишки солі.

Рис. 5.3 Зразок, витягнутий із розчину

Наступним кроком, було витягування пластин із зразків. Для цього проводили руйнування бетонних кубиків. Пластини мали корозійні враження локалізовані, тобто не по всій поверхні металу.

Рис. 5.

Після цього пластини потрібно очистити їх було занурено в розчин ортофосфорної кислоти, розчинено продукти корозії, потім промити сразки у воді. Після цієї процедури пл. зважували для отримання кінцевої маси і втрати металу. Ці дані занесені в табл. 5.3

Таблиця 5.3. Вплив дії агресивного середовища на втрату маси металу бетонного зразка в залежності від відсотку інгібітору

%, відсоток інгібітору	№ зразка	Початкова маса, m_1 , г	Кінцева маса, m_2 , г	Δm	$m_{\text{ср}}$

Рис. 5.5 Вплив інгібітору нітрату натрія на корозію арматури в бетоні

Для виявлення впливу структурних характеристик бетонного покриття на характер та величину корозійних уражень металу був використан метод зняття профілографом по лінійним traversам. Знімання профільних точок здійснювалось через кожні 0,2мм лінійним переміщенням індикатора годинникового типу з ціною поділки 0,01мм, який був вмонтований в спеціальну установку, що дозволяє пересувати індикатор з фіксацією через кожні 0,2мм. Кінець вимірювального штоку індикатора був обладнаний голкою.

Рис. 5.

Рис. 5.7 Схема прилада для зняття профілограм

8 - зразок

Таблиця 5.4 Результати зняття профілограф на металевих зразках без додавання інгібітору в бетон (зразок №1)

№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійно го враження h, мм	№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійно го враження h, мм
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

Таблиця 5.5 Результати зняття профілограф на металевих зразках без додавання інгібітору в бетон (зразок №2)

№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм	№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

Рис. 5.8 Графік розподілу глибин корозійних уражень металу
(зразок №1)

Рис. 5.9 Графік розподілу глибин корозійних уражень металу
(зразок №2)

Таблиця 5.6 Результати зняття профілограф на металевих зразках з додаванням 1% інгібітору в бетон (зразок №7)

№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм	№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

Таблиця 5.7 Результати зняття профілограф на металевих зразках з додаванням 1% інгібітору в бетон (зразок №8)

№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм	№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

Рис. 5.10

Рис. 5.10

[illegible][illegible]

[illegible][illegible]

Рис. 5.11 Графік розподілу глибин корозійних уражень металу
(зразок №13)

Рис. 5.12 Графік розподілу глибин корозійних уражень металу
(зразок №14)

Таблиця 5.10 Результати зчиття профілограф на металевих зразках з додаванням 4% інгібітору в бетон (зразок №19)

№					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

Таблиця 5.11 Результати зчиття профілограф на металевих зразках з додаванням 4% інгібітору в бетон (зразок №20)

№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм	№	Крок переміщення індикатора l, мм	Глибина корозійного враження h, мм
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					

Рис. 5.13 Графік розподілу глибин корозійних уражень металу (зразок №19)

Рис. 5.14 Гістограма розподілу глибини корозійних уражень металу
(зразок №20)

Статистична обробка

містить вичерпний набір аналітичних процедур в галузі вивчення бізнесу, видобутку даних, науки і готемислового виробництва, дозволяє будувати різні графіки, ефективно керувати даними і розробляти власні програми. За допомогою цієї програми були розроблені такі дані:

Таблиця 5.12 Глибини корозійного ураження сталі в бетоні

№ зразка						
1						
2						
7						
8						
13						
14						
19						
20						

Рисунок 5.15 Діаграма розмаху глибини корозійних уражень

і інгібітору зменчується дисперсія $S(x)$ параметра «глибина корозійних виразок», тобто на ураженій ділянці корозія стає більш рівномірною

РОЗДІЛ 6

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ У ГАЛУЗІ ОХОРОНИ ПРАЦІ, ЇХ ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Охорона праці — це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та лікувально-профілактичних заходів і засобів, спрямованих на збереження здоров'я та працездатності людини в процесі праці [Помилка! Джерело посилання не знайдене].

Умови праці — сукупність факторів виробничого середовища і трудового процесу, які впливають на здоров'я і працездатність людини в процесі її професійної діяльності.

Шкідливий виробничий фактор — виробничий фактор, вплив якого може призвести до погіршення стану здоров'я, зниження працездатності працівника.

Небезпечний виробничий фактор — виробничий фактор, дія якого за певних умов може призвести до травм або іншого раптового погіршення здоров'я працівника.

Небезпечні та шкідливі фактори за природою дії поділяються на такі групи: фізичні, хімічні, біологічні та психофізіологічні.

До фізичних небезпечних та шкідливих виробничих факторів належать: рухомі машини та механізми; пересувні частини виробничого устаткування; підвищена запиленість та загазованість повітря робочої зони; підвищена чи понижена температура поверхонь устаткування, матеріалів чи повітря робочої зони; підвищений рівень шуму, вібрацій, інфразвукових коливань, ультразвуку, іонізуючих випромінювань, статичної електрики, електромагнітних випромінювань, ультрафіолетової чи інфрачервоної радіації; підвищені чи понижені барометричний тиск, вологість, іонізація та рухомість повітря; небезпечне значення напруги в електричному колі; підвищена напруженість електричного чи магнітного полів; відсутність чи

нестача природного світла; недостатня освітленість робочої зони; підвищена яскравість світла; пряме та відбите випромінювання, що створює засліплюючу дію.

До хімічних небезпечних та шкідливих виробничих факторів належать хімічні речовини, які за характером дії на організм людини поділяються на загальнотоксичні, подразнюючі, сенситизуючі, канцерогенні, мутагенні, такі, що впливають на репродуктивну функцію.

До біологічних небезпечних та шкідливих виробничих факторів належать патогенні мікроорганізми (бактерії, віруси, мікроскопічні гриби та ін.) та продукти їх життєдіяльності, а також макроорганізми (рослини та тварини).

До психофізіологічних небезпечних та шкідливих виробничих факторів належать фізичні (статичні та динамічні) і нервово-психічні перевантаження (розумове перенапруження, перенапруження органів чуття, монотонність праці, емоційні перевантаження).

Один і той же небезпечний і шкідливий виробничий фактор за природою своєї дії може належати одночасно до різних груп.

Дія окремих несприятливих факторів виробничого середовища може призвести до виробничої травми — порушення анатомічної цілісності організму людини або його функцій внаслідок впливу виробничих факторів.

Виробничі травми класифікують:

- за видом травмуючого агента — механічні, термічні, хімічні, променеві, електричні, комбіновані та ін.;
- за виробничими матеріальними причинами (носіями) травми — рухомі частини обладнання, готова продукція, відходи виробництва;
- за локалізацією травм — травми очей, голови, рук, ніг, тулуба;
- за ступенем тяжкості пошкоджень — легкі, тяжкі, смертельні;
- за технологічними операціями — гантажно-розвантажувальні роботи, перевезення вантажів та ін.

Часто травма є наслідком нещасного випадку. Нещасний випадок на виробництві — раптовий вплив на працівника небезпечного виробничого фактора чи середовища, внаслідок яких заподіяна шкода здоров'ю або наступила смерть.

Наслідком дії несприятливих виробничих факторів може бути і професійне захворювання — патологічний стан людини, обумовлений роботою і пов'язаний з надмірним напруженням організму або несприятливою дією шкідливих виробничих факторів.

Діагноз професійного захворювання ставиться у кожному випадку з урахуванням характеристики умов праці, тривалості роботи працюючого за даною професією, професійного „маршруту” робітника, даних попередніх періодичних медичних оглядів, результатів гігієніко-лабораторних та діагностичних досліджень. Цей діагноз встановлюється лише тоді, коли саме умови праці зумовили розвиток даного захворювання, тобто є його безумовною причиною.

Окрім професійних, на виробництві зрештою відокремлюють групу, так званих, виробничих обумовлених захворювань — захворювань, перебіг яких ускладнюється умовами праці, а частота їх перевищує частоту подібних у працівників, які не зазнають впливу певних професійних шкідливих факторів.

Р. Законі України „Про охорону праці” (ст. 4) задекларовані основні принципи державної політики в галузі охорони праці:

- пріоритет життя і здоров'я працівників по відношенню до результатів виробничої діяльності підприємства;
- повна відповідальність роботодавця за створення безпечних і нешкідливих умов праці;
- обов'язковий соціальний захист працівників, повне відшкодування шкоди особам, які потерпіли від нещасних випадків на виробництві і професійних захворювань.

— використання економічних методів управління охороною праці, проведення політики пільгового оподаткування, що сприяє створенню безпечних і нешкідливих умов праці;

— комплексне розв'язання завдань охорони праці на основі національних програм з цих питань та з урахуванням інших напрямків економічної та соціальної політики, досягнень в галузі науки і техніки та охорони навколишнього середовища;

— встановлення єдиних нормативів з охорони праці для всіх підприємств, незалежно від форм власності і видів їх діяльності;

— здійснення навчання населення, професійної підготовки і підвищення кваліфікації працівників з охорони праці;

— співробітництво і проведення консультацій між роботодавцями та профспілками (представниками трудових колективів) при прийнятті рішень з охорони праці;

— міжнародне співробітництво в галузі охорони праці, використання світового досвіду організації роботи щодо покращення умов і підвищення безпеки праці [12].

Техніка безпеки при роботі з хімічними речовинами

Хімічні речовини, що застосовуються в лабораторних і виробничих умовах, можна розділити на три групи:

- 1) отруйні,
- 2) вогнебезпечні та вибухонебезпечні,
- 3) викликають хімічні опіки.

Окрему групу утворюють речовини, що випромінюють заряджені частинки.

Такий поділ дещо умовний, оскільки одна і та ж речовина може проявляти себе по-різному.

Горючі гази, пари легкозаймистих рідин і горючий пил за певних умов утворюють вибухонебезпечні суміші з повітрям. Розмежовують нижній і верхній концентраційні межі вибуховості, поза якими суміші не є

вибухонебезпечними. Ці межі змінюються залежно від потужності і характеристики джерела займання, температури і тиску суміші, напрямку поширення полум'я, змісту інертних речовин.

У цьому розділі наведено основні відомості про токсичність і вогнебезпечності найбільш уживаних хімічних речовин, а також основні заходи з охорони праці та надання першої допомоги.

Забезпечення нормальних умов у лабораторних і виробничих приміщеннях передбачається для усунення шкідливих газів, а також підтримки певної температури і вологості повітря.

Повітрообмін в приміщеннях передбачається для усунення шкідливих газів, а також підтримки певної температури і вологості повітря. У випадку виділення отруйних газів об'єм свіжого повітря, що подається в приміщення, залежить від кількості виділяються в одиницю часу шкідливих газів і гранично допустимих концентрацій (див. д. 1). При підтримці певної температури і вологості в приміщенні повітрообмін залежить від кількості виділяючи в одиницю часу тепла і вологи.

В якості засобів індивідуального захисту крім зазначених у п. 5 протигазів, захисних окулярів, різного типу масок і екранів застосовуються також гумові рукавички, фартухи та ін.

У лабораторних і виробничих приміщеннях повинна бути аптечка з ліками та медичними засобами для надання першої допомоги.

При виконанні робіт з виготовлення і використання хімічних добавок необхідно дотримуватися правил техніки безпеки згідно ДБН А.3.2-2-2009

Нітрит натрію, нітрит калію, ННК І ННХК повинні зберігатися на індивідуальному складі. Забороняється їх зберігати в одному приміщенні з кислотами.

Забороняється палити і вести роботи з відкритим полум'ям(газова зварка, газовий різак та ін.) в приміщенні, де зберігається кристалічний нітрит натрію. Горючі продукти, просочені розчином цієї солі, легко

займаються і важко піддаються гасінню. Для гасіння не можна застосовувати воду, а потрібно користуватися вогнегасником або піском.

У відділеннях приготування розчинів добавок і бетонної суміші, особливо при застосуванні нітриту натрію, нітриду кальцію, нітрит-нітриду кальцію або нітрит-нітрат-хлориду кальцію, необхідно передбачати місцеву вентиляцію.

На ємностях передбачених для зберігання чи приготування розчинів нітриту натрію, повинен бути попереджувальний напис «Огрута».

При укладанні бетонної суміші особливу увагу потрібно звертати на відповідний технічний стан електроприладів і дротів діючим правилам техніки безпеки внаслідок підвищеної електропровідності бетонної суміші з добавками прискорювачами твердіння.

Робітників зайнятих приготуванням розчинів добавок, необхідно спеціально інструктувати і забезпечувати гумовими чоботами та перчатками, а також захисти окулярами.

Забороняється приймати їжу в приміщеннях, де зберігаються чи готуються розчини добавок. Необхідно остерігатися потрадання розчинів добавок, особливо нітриту натрію, на шкіру і їжу.

До роботи по приготуванню водних розчинів добавок не можна допускати осіб, які мають ураження рук і обличчя, а нітриту натрію, окрім того, осіб молодших 18 років.

РОЗДІЛ 7

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДОСЛІДЖЕНЬ

По отриманим результатам можна зробити висновок, що:

- проводячи дослідження гравіметричним методом втрата маси металу в

введенні його до складу бетону зменшує корозійні виразки (про це свідчать діаграми корозійних уражень зразків та статистична обробка даних).

Наведені дані дозволяють зробити висновок, що:

- найкращі результати захисту металу від корозії в бетоні при дії агресивного середовища (хлориду) показує інгібітор (нітрит натрію) в кількості 4% від маси цементу.

Отже, при підвищенні концентрації інгібітору зменшується кількість глибоких корозійних виразок, що дає можливість в подальшому підвищити довговічність залізобетонної конструкції і безпечність її експлуатації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шилук П. С. Бетони і будівельні розчини: підручник Київ: Основа, 2016. – 568 с.
2. Виробництво залізобетонних конструкцій і виробів: довідник / під заг. Редакцією Гоца В. І. К.: Основа, 2019. – 464 с.
3. Валовой О. І., Валовой М. О., & Міянко, Б. Г. Захист металевих будівельних конструкцій від корозії (Doctoral dissertation, Криворізький національний університет), (2022).
4. Brown R., Durability of reinforced concrete structures, New Zealand concrete construction, - 1989. - №9, - p.2-10.
5. Butler G. 3-rd European Symposium on Corrosion Inhibitors. 14 – 17 Sept., 1970, Univers., Degli Studi Di Ferrara, 1971.
6. Fisher H. Mechanismen der korrosionsinhibition im vergleich zu inhibitionsmechanismen anderer Elektrodenreaktionen. – «Werkstoffe und Korrosion», 1974, 25, № 10, S. 706-711.
7. Kliethermes J.C. Repair of Spalling Bridge Decks. Highway Research Record, 1972.
8. Knjfel D. Carbonatisierung von Beton // Bautenschutz Bausanierung, Sonderheft (1983). S.58-63
9. Liu Xila, Miao Shuke / Гумугуниенсюэбао- China Civ. Eng. J.- 1990. – 23, №4. с.69-78.
10. Okamoto Y.G., Nagayomo N., Mitani J.J. Eletrochem Soc Japan, 24, 69, 1956.
11. Opis elektrodyfuzyjne procesu korozji zbrojenia w zbrojenie / Zybura Adam // Arch. inż. bud. – 1989. – 35, №4, с.63-79.
12. Pedain P., Chevalier J. – L. Essai d'appréciation de la corrosion metallique dans un milieu de type beton polue par du chlorure. – «Corrosion», 1971, 188-193,
13. Przyczynowa analiza zjawiska korozji w betonowych konstrukcjach mostowych / Bottryk Michał// Ochr. koroz. – 1990. – 33, №8, с. 223-226

14. Stratfull R.F. Half-cell potentials and the corrosion of steel in concrete. USA California, 1973.
15. Van Daveer I.R. Techniques of Evaluating Reinforced Concrete Bridge Decks. I.A.C.I., 1975.
16. Washter A. Industrial ing. Chemical, 37, № 7 1945, pp. 749 – 751.
17. Бондар Л.В., Бондар В.О. Аналіз існуючих методів захисту арматури залізобетонних конструкцій. Дод. 5.07.95 в ДНТБ України, №1673. Ук95.-14с.
18. ДСТУ 2651:2005. Сталь згнєцева звичайної якості. Марки.
19. ДСТУ Б В.2.6-145:2010. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії загальні технічні вимоги.
20. ДСТУ Б В.2.7-112:2002 «Цементи. Загальні технічні умови».
21. ДСТУ Б В 2.7-115:2009 «Бетони. Правила підбора складу».
22. Охорона праці. Інструкція з охорони праці при експлуатації електроустановок до 1000В в установках та закладах освіти.