

Er 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 59 1955

И. Я. РИВЛИН
КАНД ХИМ НАУК

КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА, АРМИРОВАННОГО В СИЛИКАЛЬЦИТЕ

P20072

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН 1955

ВВЕДЕНИЕ

Изучение коррозии железа, армированного в силикальците, имеет большое значение для расширения производства и ассортимента армированных строительных деталей, изготовляемых из силикальцитной массы, т. е. из дезинтегрированной по способу И. А. Хинта [1] известково-песчаной смеси.

В силикальцитной массе, которая после запаривания в автоклаве представляет собой монолит из песчинок, цементированных гидросиликатом кальция [2], отсутствуют компоненты, способные к химическому взаимодействию с железом.

Учитывая это, следует признать, что коррозия арматурного железа в силикальците будет носить электрохимический характер и может возникать с момента появления на поверхности арматуры пленки влаги, насыщенной продуктами гидролиза силикальцитной массы. А потому все причины, способствующие возникновению на этой поверхности участков с различным потенциалом, очевидно, будут благоприятствовать увеличению скорости коррозии.

Указанные теоретические соображения согласуются с практическими наблюдениями ряда авторов над коррозией арматуры в цементе и бетоне [3], [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Важнейшим фактором, от которого зависит скорость электрохимической коррозии, является водородный показатель среды [5].

Нами были проделаны с помощью водородного электрода измерения водородного показателя в силикальцитной массе до формования изделия и запаривания его в автоклаве и после этого.

Для измерений использовалась порция раствора, полученного взмучиванием навески силикальцита в бидестилляте с последующим выстаиванием в течение трех суток. Водородный показатель силикальцитной массы до запаривания оказался равным 12,27. Эта величина близко соответствует значению pH в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$, рассчитанному на основании его произведения растворимости. После формования изделий и запаривания их в автоклаве, водородный показатель значительно снижается, составляя для силикальцитной массы с активностью 16% CaO величину 9,51, а при меньшей активности (10% CaO) — $pH = 9,21$.

Это снижение водородного показателя, повидимому, обусловлено связыванием части извести в процессе запаривания в гидросиликат [2], которое при применении дезинтегрированных смесей протекает особенно полно [1].

Полученные во втором случае величины водородного показателя относятся к той области значений его, которая лежит от $pH=4$ до $pH=9,6$, где по данным ряда авторов [5], скорость коррозии железа не зависит от водородного показателя среды и довольно значительна при обычной температуре (20°C).

Другим фактором, от которого в сильной степени должен зависеть процесс коррозии железа, армированного в силикальците будет та скорость, с которой может на нем образоваться пленка влаги. В целях рассмотрения этого фактора нами был изучен характер протекания процессов водопоглощения и водоотдачи силикальцитными образцами во времени. Были испытаны пять различных образцов, изготовленных обычным способом из силикальцитных масс с разной активностью и удельной поверхностью. Измерения водопоглощения производились по способу, принятому по ГОСТу для силикатного кирпича [7], с той лишь разницей, что взвешивание образцов производилось после их высушивания фильтровальной бумагой сперва через сутки, а потом через трое суток в течение почти полутора месяцев. По истечении этого времени образец оставался подвешенным на воздухе и снова периодически взвешивался.

Результаты этих наблюдений представлены на рис. 1. Все образцы большую часть влаги (от 9,5% до 13% к весу воздушно-сухого образца) поглощают в течение первых же суток, и в дальнейшем это количество сперва

незначительно увеличивается, а затем практически не изменяется. Столь же быстро, как видно из рисунка, протекает и процесс водоотдачи. После первых же суток остается только 2—3% влаги, которую образец теряет в течение последующих двух-трех суток.

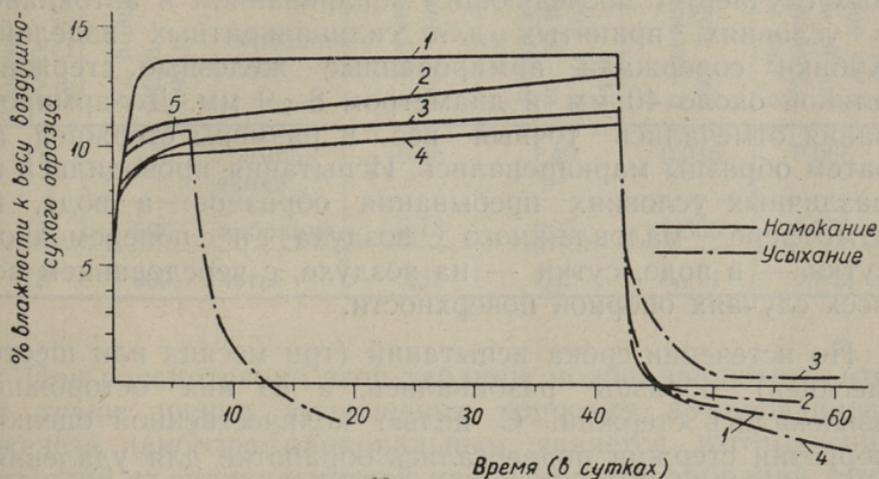


Рис. 1. Водопоглощаемость и водоотдача силикальцитными образцами: 1. активность 17%, уд. поверхность $700 \text{ см}^2/\text{г}$, 2. активность 10%, уд. поверхность $200 \text{ см}^2/\text{г}$, 3. активность 16%, уд. поверхность $400 \text{ см}^2/\text{г}$, 4. активность 10%, уд. поверхность $400 \text{ см}^2/\text{г}$, 5. активность 16%, уд. поверхность $330 \text{ см}^2/\text{г}$.

Эти наблюдения позволяют заключить, что при выпадении атмосферных осадков или просто при повышенной относительной влажности воздуха влага весьма скоро проникает до железа, армированного в силикальците, а после появления на нем пленки влаги начнется коррозия.

Вместе с тем, развитию коррозионного процесса благоприятствует и способность силикальцита быстро терять поглощенную воду, так как при этом освобождаются его поры и по ним к железу будет проникать кислород воздуха. Это приведет к увеличению скорости его деполяризации, которая в данном случае, повидимому, будет в конечном счете определять скорость всего коррозионного процесса.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозионным испытаниям подвергались образцы в виде кубиков, длиной ребра в 7 см, изготовленных из силикальцитной массы по методу литья (кроме специальных случаев) с последующим запариванием в автоклаве в условиях, принятых для силикальцитных изделий. Кубики содержали армированные железные стержни длиной около 40 мм и диаметром 8—9 мм. До армирования отмечались точный вес и размеры стержней, а затем образцы маркировались. Испытания проводились в различных условиях пребывания образцов: в воде, в атмосфере маловлажного воздуха и попеременно: сутки — в воде, сутки — на воздухе, с чередованием во всех случаях опорной поверхности.

По истечении срока испытаний (три месяца или шесть месяцев) образцы разбивались, и из них осторожно извлекались стержни. С целью количественной оценки коррозии стержни подвергались обработке для удаления продуктов коррозии сперва путем простой отмывки водой, а затем нагреванием на водяной бане в растворе 10% лимоннокислого или виннокислого аммония (по рецептуре Г. В. Акимова [5]). После такой очистки стержни опять обмывались водой, осушались фильтровальной бумагой и по охлаждению взвешивались.

Показателем коррозии служила потеря в весе металла в граммах, рассчитанная на один квадратный метр поверхности, в день. Эта величина пересчитывалась также на общепринятое, для выражения коррозии, значение проницаемости, т. е. потерю (в весе) в толщине разрушаемого металла в мм/год, по формуле $P = \frac{k}{\delta \cdot 1000}$, где P — проницаемость в мм/год, k — потеря в весе в г/м² и δ — удельный вес железа.

Результаты, проведенных коррозионных испытаний, после их количественной оценки были сведены в ряд таблиц, представленных ниже.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие зависимость коррозии железной арматуры от способа изготовления образца из силикальцитной массы и от условий.

Таблица 1.

Характеристика силикальцит. массы		Способ изготовления образцов	Потеря в весе г/м ² в день		Проницаемость мм/год	
Актив-ность % СаО	Уд. поверх-ность см ² /г		6 месяцев под водой	6 мес. попеременно в воде и на воздухе	6 месяцев под водой	6 мес. попеременно в воде и на воздухе
17	730	трамбование	0,35	1,40	0,016	0,066
15	600	вибрация	0,18	1,26	0,008	0,059
15	600	литьё	0,32	1,32	0,014	0,062

При рассмотрении этой таблицы можно заключить, что с точки зрения уменьшения коррозии армированного железа наиболее рациональным является изготовление изделий из силикальцитной массы методом вибрации. Это, вероятно, связано с тем, что вибрирование допускает формование изделий с меньшей влажностью, а благодаря этому уменьшается возможность возникновения трещин в защитном слое силикальцита после запаривания. Некоторое увеличение коррозии при трамбовании, по нашему мнению, объясняется тем, что при применении этого метода на поверхности железа, например, вследствие удара или толчка, легко могут возникнуть участки, отличные по своему физическому состоянию от других, а это приведет к созданию дополнительных анодных участков, на которых будет происходить разрушение металла.

Данные этой же таблицы показывают резкое увеличение скорости коррозии при попеременном пребывании образца в воде и на воздухе, т. е. в условиях, которые представляют собой сильное ужесточение естественного переменного намочания и высыхания. Последнее может иметь место при применении армированной детали в местах с высокой относительной влажностью, например, банях, погребах, прачечных и т. п.

Эти условия особенно агрессивны, повидимому, в силу того, что при этом на арматуре быстро образуется плен-

ка влаги, с появлением которой начинается процесс коррозии, а при высыхании увеличивается доступ кислорода к металлу, вследствие чего скорость деполяризации кислорода возрастет, а вместе с тем увеличится и скорость коррозии, как указывалось ранее. Если образец с армированным железом все время погружен в воду, то из-за недостаточного доступа кислорода скорость его деполяризации, а потому и коррозия армированного железа, будет мала. Эти заключения подтверждаются результатами всех испытаний, проводившихся при разных условиях (таблицы 1, 2 и 4).

Зависимость коррозии железа, армированного в силикальцитной массе, от ее первоначальных свойств: активности (т. е. содержания СаО в процентах) и удельной поверхности, охарактеризована данными таблиц 2 и 3.

Соответствующие испытания проводились в течение шести месяцев с образцами, изготовленными по методу литья.

Т а б л и ц а 2.

Характеристика силикальцит. массы		Потеря в весе г/м ² в день		Проницаемость мм/год	
Активность % СаО	Уд. по-поверх-ность см ² /г	6 мес. под водой	6 мес. попеременно в воде и на воздухе	6 мес. под водой	6 мес. попеременно в воде и на воздухе
7	600	0,31	1,28	0,015	0,060
11	600	—	1,37	—	0,064
15	600	0,36	1,32	0,017	0,062

Результаты испытаний, приведенные в таблице 2, не обнаруживают какой-либо закономерной зависимости между скоростью коррозии арматурного железа и активностью силикальцитной массы, заключающей его. Нам кажется это вполне естественным, поскольку все значения водородных показателей силикальцитных масс с раз-

ной активностью после запаривания в автоклаве лежат в этой области величин pH , где скорость коррозии железа не зависит от водородного показателя среды, как это было найдено в настоящей работе.

В таблице 3 сравниваются данные коррозионных испытаний для двух образцов, изготовленных из разных силикальцитных масс, удельные поверхности которых сильно отличались, а активности — незначительно. На основании вышеизложенных наблюдений и выводов можно было полагать, что это небольшое различие в активностях существенно не отразится на результатах испытаний, проводившихся в течение шести месяцев в условиях попеременного пребывания образцов в воде и на воздухе.

Таблица 3.

Характеристика силикальцитной массы		Потеря в весе г/м ² в день	Проницаемость мм/год
Активность % СаО	Уд. поверхность см ² /г		
13	300	1,08	0,051
11	600	1,37	0,064

Данные таблицы 3 показывают, что коррозия железа, армированного в силикальцитной массе, увеличивается с ростом удельной поверхности последней. Очевидно, это является следствием изменения водопоглощаемости образцов, изготовленных из силикальцитных масс с разной удельной поверхностью.

Выяснению вопроса о влиянии толщины защитного слоя из силикальцитной массы на коррозию железной арматуры, имеющего немаловажное производственное значение, были посвящены специальные трехмесячные испытания, которые проводились в трех условиях: в воде, в атмосфере маловлажного воздуха и попеременно в воде и на воздухе. Все образцы были изготовлены из одной и той же силикальцитной массы с активностью 16% СаО и удельной поверхностью 600 см²/г.

Таблица 4.

№ образца	Толщина защитного слоя силикальцит. массы	Потеря в весе г/м ² в день			Проницаемость мм/год		
		3 мес. на воздухе	3 мес. в воде	3 мес. попеременно в воде и на воздухе	3 мес. на воздухе	3 мес. в воде	3 мес. попеременно в воде и на воздухе
1	1 см	0,24	0,25	1,41	0,011	0,012	0,069
2	2 см	0,22	0,33	1,59	0,010	0,016	0,077
3	3 см	0,21	0,18	1,59	0,010	0,008	0,077

Результаты этого испытания (данные таблицы 4) с полным основанием позволяют заключить, что коррозия железной арматуры практически не зависит от толщины защитного слоя силикальцитной массы. Это особенно наглядно видно из цифр, характеризующих коррозию за три месяца пребывания образца в маловлажном воздухе. В этих условиях скорость коррозии весьма незначительна, очевидно, в связи с тем, что в таких условиях поверхность армированного железа длительное время не покрывается пленкой влаги, при отсутствии которой коррозия не начинается [5], [7].

Располагая результатами коррозионных испытаний с разной продолжительностью — 3 месяца и 6 месяцев, мы в таблице 5 сопоставили их для двух образцов с одинаковой толщиной защитного слоя силикальцита и его удельной поверхностью (600 см²/г), а также с близкими величинами активности: первый содержал 16% СаО, а второй — 15% СаО.

Таблица 5.

№ образца	Продолжительность испытаний	В воде		Попеременно в воде и на воздухе	
		Потеря в весе г/м ² в день	Проницаемость мм/год	Потеря в весе г/м ² в день	Проницаемость мм/год
1	3 месяца	0,33	0,016	1,59	0,077
2	6 месяцев	0,36	0,017	1,32	0,062

Это сопоставление показывает, что при разных условиях испытаний образцов с армированным железом, скорость коррозии последнего неодинаково изменяется.

В наиболее агрессивных условиях попеременного намокания и высыхания, скорость коррозии арматуры с течением времени уменьшается, по нашему мнению, благодаря образованию на поверхности железа защитной пленки окисла, которая тормозит развитие процесса коррозии [5], [7]. При пребывании образца в воде, ввиду недостаточного доступа кислорода, такая защитная пленка по крайней мере в течение шести месяцев не образуется и коррозия с практически одинаковой весьма малой скоростью идет дальше.

Среди всех результатов коррозионных испытаний наибольшей величиной отличается скорость коррозии железа, армированного в силикальците с первоначальной активностью 16% СаО и удельной поверхностью 600 см²/г, в условиях трехмесячного попеременного намокания и высыхания. Она составляла — 1,59 г/м² в день или в пересчете на проницаемость — 0,078 мм/год. Принимая во внимание, что по современной шкале коррозионной стойкости металлов [8], проницаемостью, меньшей, чем 0,1 мм/год, характеризуются вполне коррозионноустойчивые материалы, мы могли бы на этом основании отнести железо в нашем случае к этой категории материалов. Однако такое заключение было бы преждевременным, так как следует учитывать, что коррозия арматуры обладает своими особенностями.

Образование продуктов коррозии, обладающих значительно большим объемом, чем сам металл, из которого они образовались, может привести к растрескиванию строительной детали, заключающей арматуру, и, в конечном счете, к потере ею эксплуатационных качеств. В силу этих соображений надо признать, что для окончательных выводов о возможности широкого применения армированных силикальцитных строительных деталей желательное проведение однотипных с описанными коррозионных испытаний для таких же образцов с армированным железом, изготовленных из портландцемента.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность И. Л. Хинту за ценные советы и помощь при организации коррозионных испытаний.

ВЫВОДЫ

1. Проведены измерения водородного показателя в силикальцитной массе до и после запаривания в автоклаве. После запаривания pH силикальцитной массы снижается приблизительно на 3 единицы и лежит в области независимости скорости коррозии железа от водородного показателя среды.

2. Изучен характер протекания процессов водопоглощения и водоотдачи силикальцитными изделиями во времени, показывающий способность силикальцита быстро поглощать и быстро отдавать воду.

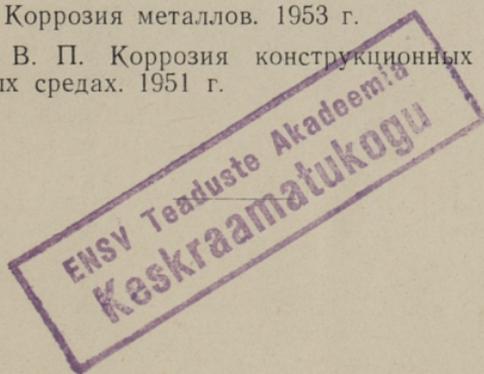
3. Выполнена серия коррозионных испытаний с образцами из силикальцита, содержащими армированные железные стержни. Испытания получили количественную оценку путем определения потери веса железа после удаления с его поверхности продуктов коррозии.

4. На основании результатов коррозионных испытаний установлена зависимость скорости коррозии армированного железа от способа изготовления изделий, условий их применения, первоначальной активности и удельной поверхности силикальцитной массы, толщины защитного слоя из этой массы и от времени.

5. Предложено объяснение полученных результатов, исходя из электро-химического характера коррозии железа, армированного в силикальците.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хинт И. А. Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий. Таллин. 1952 г.
2. Волженский А. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклаве. Известия Академии архитектуры СССР. 1944 г.
3. Борок М. М. Сцепление арматуры с бетоном на портландцементе. Киев. 1947 г.
4. Москвин В. М. Строит. пром. 12, 15, (1951).
5. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.-Л. 1945.
6. ГОСТ 379-41.
7. Кинд В. В. Коррозия металлов. 1953 г.
8. Бахвалов В. П. Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах. 1951 г.



ОГЛАВЛЕНИЕ.

	стр.
Введение	3
Экспериментальная часть	3
Коррозионные испытания, результаты и их обсуждение	6
Выводы	12
Литература	13

Редактор Э. Раннак.

Технический редактор

М. Аардма.

Корректор Н. Круглова.

*

Сдано в набор 27 XII 1955. Подписано к печати 25 I 1955. Тираж 800. Бумага 54×84 1/16. Печатных листов 1. По формату 60×92 печатных листов 0,82. Учетно-издательских листов 0,5. МВ-00884. Типография «Коммунист», Таллин, ул. Пикк 2. Заказ № 7057.

Цена 35 коп.