

CERCETAREA INFLUENȚEI COROZIUNII LICHIDELOR ȘI GAZELOR AGRESIVE ASUPRA CARACTERISTICILOR CONSTRUCȚIILOR DIN BETON ARMAT

CROITORU Gheorghe, dr. inginer,
Ministerul Dezvoltării
Regionale și Construcțiilor, RM,
e-mail: ghe.croitoru@mail.ru

Rezumat

În lucrarea prezentă se încearcă să se explice atât fenomenele, care apar în interiorul unui beton corodat, cât și să se prezinte rezultatele obținute în urma încercărilor pe diverse probe de beton, atât înainte de acțiunea corozivă cât și după aceasta.

Protecția betonului contra coroziunii induse de lichidele și gazele agresive și de agenții de poluare din masa acestuia constituie un domeniu complex și delicat în vederea stabilirii unor cauze probabile ale coroziunii.

Stabilirea factorilor, care determină coroziunea betonului, implică o cunoaștere amănunțită a substanțelor de reacție și a modului de reacție al acestora. Menținerea îndelungată a armăturii, la acțiunea mediului coroziv asupra construcției din beton armat, este determinată de procesele neutralizării betonului sau acumulării în el a ionilor - stimulatori de coroziune a oțelului.

Cuvinte cheie: beton corodat, protecția betonului, substanțe de reacție, procese de neutralizare, stimulatori de coroziune a oțelului.

Резюме

В настоящей статье предпринята попытка объяснить явления, которые возникают внутри корродированного бетона и представить результаты испытаний на различных образцах бетона, как до агрессивного воздействия, так и после.

Защита бетона от коррозии, вызванной агрессивными жидкостями и газами, и загрязняющими веществами в массе своей, представляет собой сложную и деликатную область, с тем, чтобы установить возможные причины коррозии.

Установление факторов, определяющих коррозию бетона, предполагает глубокое знание реакционных веществ, а также их реакции. Длительное содержание арматуры, при коррозионном воздействии на конструкции из монолитного железобетона, определено конкретными процессами нейтрализации или накопления ионов в нем - стимуляторы коррозии стали.

Ключевые слова: корродированный бетон, защита бетона, реакционные вещества, процессы нейтрализации, стимуляторы коррозии стали.

Abstract

In the present paper attempts to explain both phenomena occurring within a corroded concrete and to present the results of tests on various samples of concrete from the corrosive effects both before and after.

Concrete protection against corrosion caused by aggressive liquids and gases and pollutants in its mass is a complex and delicate in order to establish possible causes of corrosion.

Determining the factors that determine concrete corrosion involves a thorough knowledge of the reaction substances and how their reaction. Maintaining long

reinforcement, to environmental corrosive action on the construction of reinforced concrete, it is determined by the concrete reaction substances or ion accumulation in it - stimulators corrosion of steel.

Keywords: corroded concrete, concrete protection, reaction substances, reaction substances, stimulators corrosion of steel.

INTRODUCERE

Protecția betonului contra deteriorării beneficiază în momentul de față de un interes în creștere, datorită utilizării sale pe scară largă ca material de construcție și din cauza necesității de reducere a pierderilor considerabile provocate de deteriorările chimice ale structurilor. Familiarizarea cu măsurile de protecție a betonului și aplicarea corectă a acestora, cât și înțelegerea fenomenului de coroziune este, prin urmare, o problemă extrem de importantă.

Protecția betonului contra coroziunii induse de lichidele și gazele agresive și de agenții de poluare din masa acestuia constituie un domeniu complex și delicat în vederea stabilirii unor cauze probabile ale coroziunii.

Stabilirea factorilor, care determină coroziunea betonului implică o cunoaștere amănunțită a substanțelor de reacție și a modului de reacție al acestora. În literatura de specialitate discuția se limitează doar la problemele particulare ale

coroziunii și apare nevoia tot mai mare de instrucțiuni clare și precise pentru acest domeniu, care să ofere soluții practice și la îndemâna oricui.

Menținerea îndelungată a armăturii la acțiunea mediului coroziv asupra construcției din beton armat este determinată de procesele neutralizării betonului sau acumulării în el a ionilor - stimulatori de coroziune a oțelului.

Este cunoscut [1], că în construcțiile de grosimi mici, la densitatea insuficientă a betonului, spălarea calciului de apa infiltrată duce la coroziunea considerabilă a betonului (tipul I de coroziune) [2], iar starea armăturii nu determină durabilitatea construcției în întregime.

La infiltrarea prin beton a apelor acide (tipul II de coroziune) are loc dizolvarea ne semnificativă a calciului din beton.

Apele mineralizate provoacă coroziunea betonului de tipul III, însă, dacă apa conține mulți ioni de clor, atunci pătrunderea lor spre suprafața oțelului poate provoca coroziunea lui mai repede decât va fi distrus betonul din stratul de protecție.

În această lucrare se încearcă să se explice atât fenomenele, care apar în interiorul unui beton corodat, cât și să se prezinte rezultatele obținute în urma încercărilor pe diverse

probe de beton, atât înainte de acțiunea corozivă cât și după aceasta.

PREOCUPĂRI PRIVIND COROZIUNEA BETONULUI

În general, se consideră, că betonul este un mediu de protecție ideal pentru oțel, însă, utilizarea sărurilor și creșterea concentrației de dioxid de carbon din mediul de viață modern din cauza poluării, duc în mod implicit la corodarea armăturilor din interiorul betonului. Lipsa unei protecții și degradarea materialelor va duce, în cele din urmă, la cedarea elementelor din beton armat. Această problemă a căpătat proporții alarmante în unele colțuri ale lumii.

Având în vedere importanța costurilor cauzate de coroziunea construcțiilor din beton armat, este extrem de important, ca toate metodele posibile aplicabile pentru controlul coroziunii în structurile din beton existente, să fie dezvoltate astfel, încât, acestea să nu se deterioreze prematur. La fel de importantă este și dezvoltarea unor metode pentru a evita această problemă costisitoare, care poate să apară în absolut toate structurile din beton armat, care urmează să fie realizate pe viitor.

În general, deteriorarea cauzată de coroziune este în mod normal împărțită în două perioade de timp:

- perioada de inițiere;
- perioada de propagare, conform figurii nr. 1.

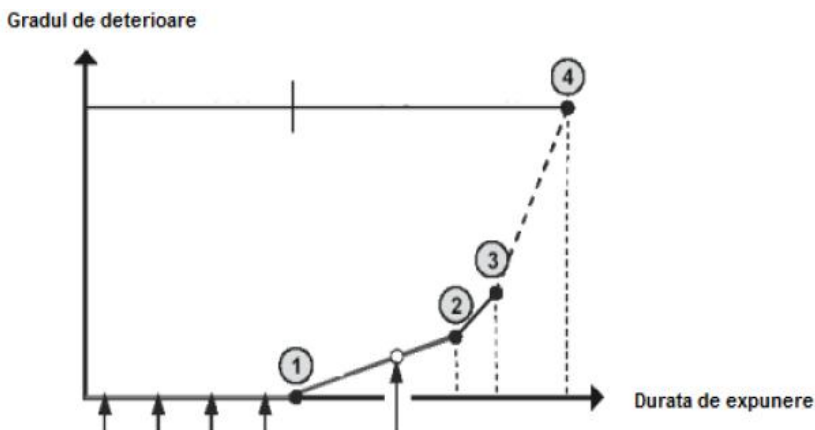


Figura 1. Gradul de deteriorare al betonului și evoluția în funcție de timp.

Conform graficului din figura 1 se pot enunța următoarele concluzii:

- zona 1 – reprezintă momentul depasivării oțelului;
- zona 2 - reprezintă momentul formării fisurilor în elementul din beton armat;
- zona 3 – reprezintă momentul în care stratul de acoperire al betonului este expulzat.
- zona 4 – cedarea structurii din cauza reducerii ariei de armare din cauza coroziunii.

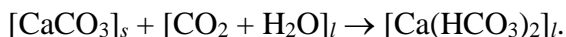
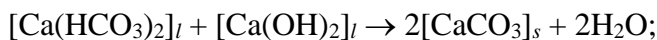
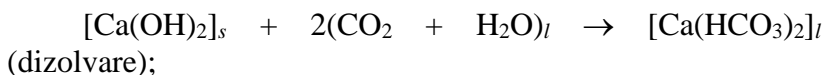
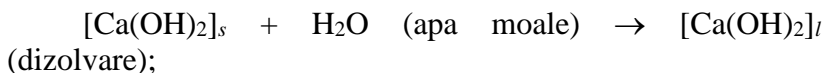
Perioada de inițiere este definită ca perioada, în care armătura se depasivează datorită prezenței sărurilor sau a clorurilor și a carbonatării. În momentul, în care betonul din zona armăturii este carbonatat sau conține o cantitate critică de cloruri libere, armătura se depasivează și poate să apară efectul de coroziune. Această stare limită reprezintă începutul perioadei de propagare. În perioada de propagare armătura se corodează și implicit apar fisuri în piatra de ciment, care duc la deteriorarea betonului. Are loc coroziunea de tip expansiv, care provoacă fisuri de-a lungul armăturii și, ulterior, se poate produce exfolierea acoperirii cu beton. În cele din urmă, pierderea unei porțiuni din armătură poate conduce la reducerea capacității portante a elementului.

Principalii factori, care influențează apariția coroziunii de tip I, sunt:

- apele lipsite de duritate sau cu duritate foarte mică, ape din ploaie, din topirea zăpezii sau chiar din râuri (apele moi). Aceste ape dizolvă o parte din produșii de hidratare ai cimentului cum ar fi hidroxidul de calciu Ca(OH)_2 , urmată de cea a unor hidrosilicați și hidroalumiinați de calciu. În urma acestui proces, compuşii rezultați vor fi levigați cu ușurință;

- apele cu dioxid de carbon (CO_2). Acestea reacționează ca acid carbonic cu hidroxidul de calciu prezent în piatra de

ciment, produsul de reacție rezultat fiind carbonatul acid de calciu solubil. În urma spălării acestuia vor rezulta pori și capilare în piatra de ciment, prin intermediul cărora se va dizolva hidroxidul de calciu din interiorul pietrei de ciment, care, la rândul său, va reacționa cu carbonatul acid din soluție, rezultând carbonat de calciu greu solubil. Reacția continuă sub influența CO₂, carbonatul fiind transformat în carbonat acid solubil, care distruge treptat piatra de ciment. Aceste interacțiuni se pot reda prin intermediul reacțiilor:



- soluțiile de săruri de amoniu (fără sulfat de amoniu) și unele soluții de acizi organici, reacționând cu hidroxidul de calciu, conduc la săruri solubile de calciu și, astfel, creează pori în structura pietrei de ciment. La fel acționează și apa rezultată din topirea zăpezilor. În plus, prezența unor săruri, care nu reacționează direct cu componenții betonului, dar

schimbă concentrația ionică a soluției, mărește procesul de coroziune.

REZULTATE EXPERIMENTALE INTERPRETĂRI

Pentru cercetări s-au folosit probe din beton armat sub formă de grinzi armate la partea inferioară cu două bare din oțel beton A400 de diametrul \varnothing 10mm.

Determinarea influenței lichidelor și a gazelor agresive asupra vitezei de coroziune a oțelului în zona fisurilor s-a realizat în camere termohidrostatice la temperatura de 50°C, la o concentrație mai mare a oxigenului și a dioxidului de carbon decât în atmosferă.

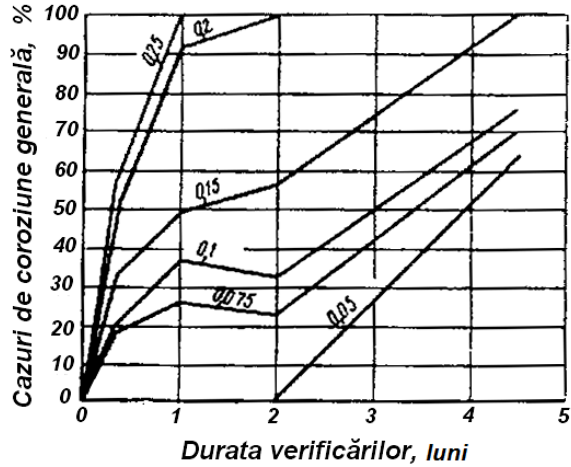
Alegerea regimurilor verificărilor corozive rapide s-a făcut cu evidența mecanismului proceselor, care decurg pe suprafața armăturii în condiții naturale.

Durata verificărilor, în funcție de gradul agresivității lichidului, a constituit de la câteva zile până la câteva luni. În timpul verificărilor s-au controlat temperatura, umiditatea relativă a aerului, concentrația gazelor, umiditatea betonului și a mediului ambiant.

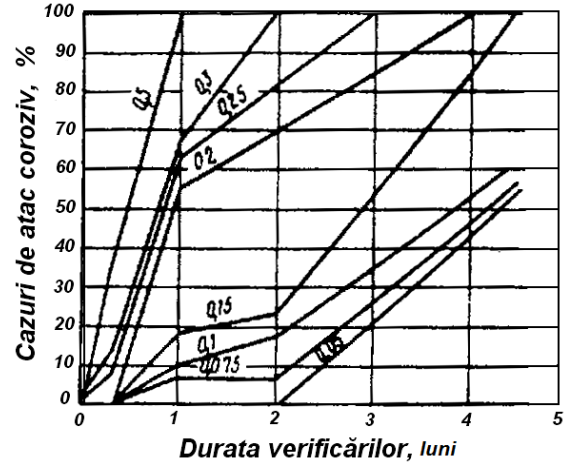
Viteza coroziunii oțelului în beton depinde de densitatea și umiditatea lui. La o umiditate de peste 80% are loc dezvoltarea rapidă a procesului de coroziune.

În urma cercetărilor s-a stabilit, că influența umidității din atmosferă și a umidității betonului asupra oțelului inițiază procesul de coroziune. De exemplu, creșterea umidității relative a aerului la prezenta clorului molecular mărește coroziunea de 3 - 4 ori.

Cercetările au arătat, că în probele din același lot și în fisurile din aceeași grupă, coroziunea oțelului apare diferit, cu intensitate diferită. În unele cazuri apar pete superficiale de rugină, iar în altele pete adânci. În figura 2 sunt prezentate rezultatele verificărilor a unui lot de probe, care au fost umectate cu apă curgătoare și apoi uscate cu o frecvență de 100 cicluri pe lună.



a)

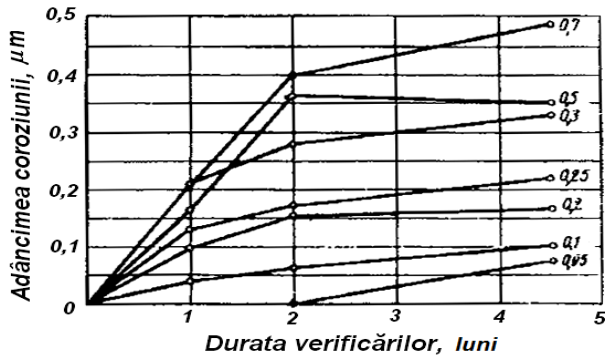


b)

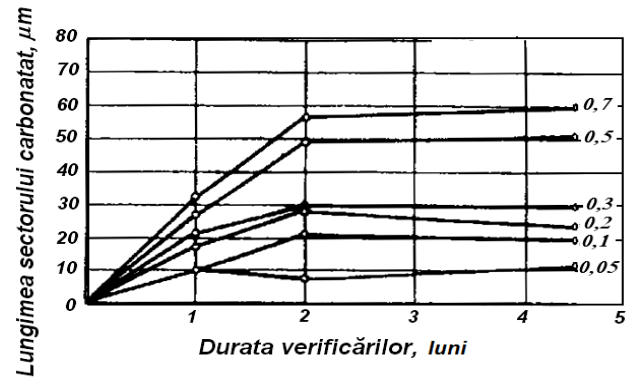
Figura 2. Posibilitatea apariției (a) și dezvoltării (b) coroziunii pe suprafața armăturii în fisurile betonului la umectarea periodică cu apă curgătoare. Valorile de lângă curbe indică mărimea deschiderii fisurilor în mm.

Cum rezultă din figură, timp de o lună corozivitatea oțelului apare 100% numai în fisurile cu deschiderea mai mare de 0.25 mm. După 4 sau 5 luni de verificare același lucru se observă și în fisurile de 0.15mm.

În figura 3 a) este prezentată cinetica dezvoltării procesului de corozivitate în adâncimea metalului, iar în figura 3 b) răspândirea ruginii de-a lungul barei de oțel, pe ambele părți ale fisurii.



a)



b)

Figura 3. Cinetica corozivității armăturii în fisurile betonului, în adâncime (a) și de-a lungul barelor (b), la umectarea periodică cu apă. Valorile de lângă curbe indică mărimea deschiderii fisurilor în mm.

Odată cu creșterea frecvenței ciclurilor de umectare periodică, în anumite limite, intensitatea coroziunii crește. De exemplu, în fisurile cu deschiderea de 0.5 mm după o lună de verificare, adâncimea medie a coroziunii a constituit 0.18 mm, iar la creșterea numărului de cicluri – 0.45 mm [3].

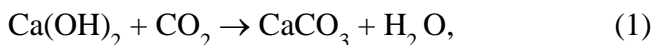
În construcțiile umectate cu apă curgătoare, dezvoltarea periculoasă a coroziunii începe numai în fisurile mai mari de 1.5 mm. În fisurile mai mici de 1.5 mm viteza depolarizării catodice scade datorită autotasării fisurilor betonului, ce determină micșorarea procesului de coroziune.

Conform rezultatelor experimentale, coroziunea avansată a oțelului s-a observat în rezultatul penetrării în beton a sărurilor, care nimeresc pe suprafața lui sub formă de aerosoluri împreună cu umiditatea atmosferică absorbită.

Repetarea periodică a ciclurilor de umectare și uscare injectează prin pori și capilare sarea în adâncimea betonului spre armatură.

Acțiunii mediului ambiant (umed și gazos) sunt expuse majoritatea construcțiilor. La aceasta în elementele de închidere este posibilă infiltrarea aerului, care accelerează carbonatarea betonului.

Procesul de carbonatare constă în aceea, că dioxidul de carbon din aer pătrunzând în porii și capilarii betonului, se dizolvă în lichidul poros și reacționează cu Ca(OH)_2 :



Cum arată cercetările, cinetica carbonatării a carbonului este descrisă reușit de ecuația [4]:

$$x = \sqrt{\frac{2D' C_0}{m_0} \cdot t} \quad (2)$$

Unde:

t - timpul;

D' - coeficientul efectiv al difuziei dioxidului de carbon în stratul carbonatat al betonului, care depinde de structura mediului poros și umiditatea betonului;

C_0 - concentrația dioxidului de carbon în atmosferă;

m_0 - cantitatea dioxidului de carbon absorbit de o unitate de volum al betonului la carbonatarea deplină.

Pentru prognozarea menținerii îndelungate a stării de pasivare a betonului față de oțel ne putem folosi de relația de mai jos, care rezultă din ecuația de mai sus:

$$x_1 = x_2 \sqrt{\frac{C_1 t_1}{C_2 t_2}}, \quad (3)$$

Unde:

x_1 și x_2 - adâncimea carbonatării în termenii corespunzători; t_1 și t_2 , la concentrația CO_2 corespunzător C_1 și C_2 .

Conform experiențelor, procesul de carbonatare atinge și pereții fisurilor și zona contactului deteriorat al betonului cu armătura. Distanța, la care se răspândește carbonatarea în lateral de la fisură, ca de regulă, este proporțională mărimii deschiderii ei.

Fisura din beton, ce atinge suprafața armăturii, ușurează pătrunderea substanțelor agresive, înlesnește deteriorarea locală a pasivității oțelului.

În urma cercetărilor s-a stabilit, că starea electrochimică a suprafeței de metal în betonul compact în stare gazo - lichidă se caracterizează prin potențial negativ 50 - 100mV și prin polarizare anodică considerabilă. Pasivarea armăturii, de obicei, se sfârșește peste 10 - 12 ore după ce a fost introdusă în beton (Figura 4). În acest timp se pasivază nu numai suprafața curată, dar și sectoarele cu procent mic de rugină. Creșterea curbelor în primele 4 - 6 ore se explică prin dizolvarea oxizilor

și produșilor de coroziune, după ce se formează noi straturi chimice de absorbție.

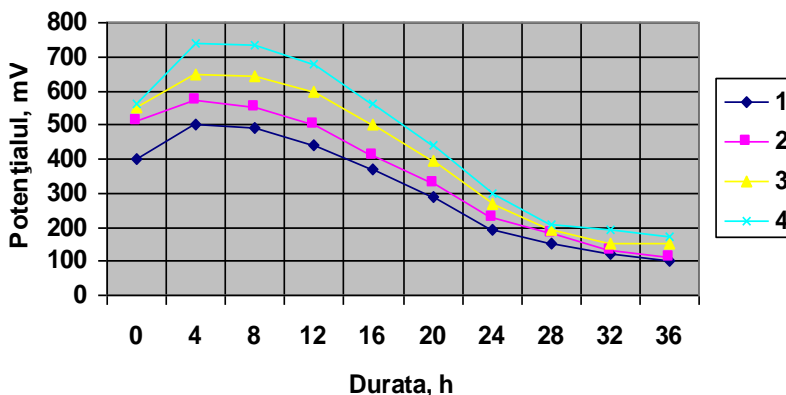


Figura 4. Influența stării de suprafață asupra vitezei de pasivare a oțelului:

- 1 - oțel curățat și menținut la aer;
- 2 - oțel menținut în mediu agresiv (vapori HCl 3 și 7 zile);
- 3 - oțel menținut în mediu agresiv (vapori Br₂ 3 zile);
- 4 - oțel menținut în mediu agresiv (vapori Br₂ 7 zile).

În figura 5 sunt prezentate curbele de variație ale potențialului de oțel în beton, care arată, că la mărirea fisurilor de 0.2 mm și mai mult, s-a observat o micșorare bruscă a potențialului după o lună, la 0.1 mm - după două luni, iar la 0.05 mm - după trei luni.

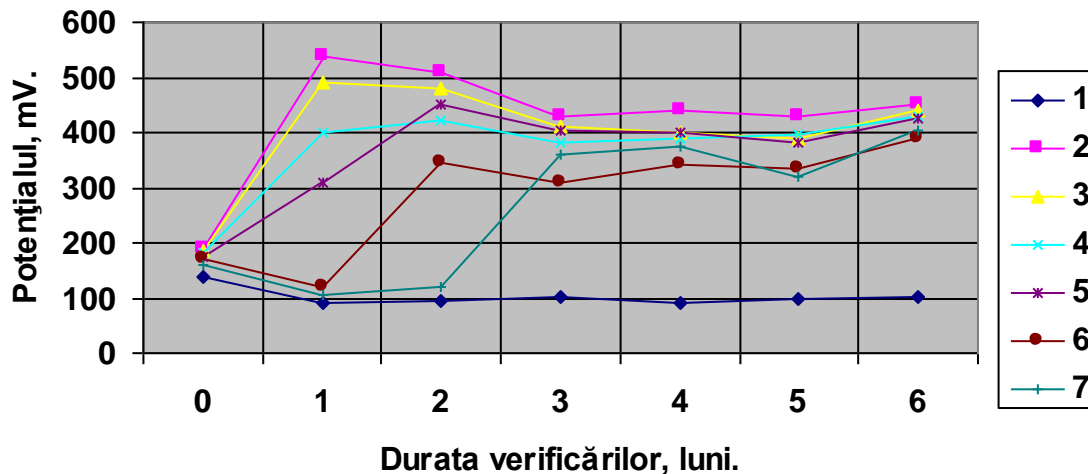


Figura 5. Variația potențialelor ale oțelului în beton la umectarea periodică:

1 - fără fisuri;

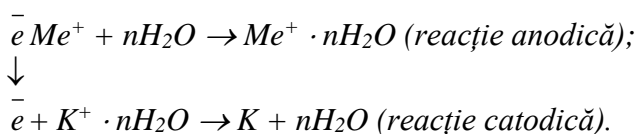
2 - 7 - mărimea fisurilor corespunzător: 0.7; 0.5; 0.4; 0.2; 0.1; 0.05 mm.

Activitatea locală a suprafeței oțelului în zona intersecției lui cu fisura provoacă coroziunea locală a lui. De aceea, la prezența fisurilor în beton rezistența lui va depinde de particularitățile mecanismului și cineticii procesului de coroziune în diferite condiții de interacțiune a construcției cu mediul.

Dizolvarea electrochimică a metalelor în procesul de coroziune, de obicei, este prezentată sub forma a două reacții conjugate [4]:

- anodică - care constă în trecerea ion - atomilor ai metalului din rețeaua cristalină în soluție, însoțită de eliberarea electronilor;

- catodică - care constă în asimilarea acestor electroni:



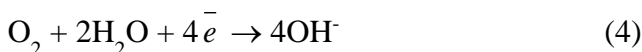
Limitării de viteză a unei sau altei reacții servesc fenomenele de polarizare, care sunt însoțite de deplasarea potențialului de electrod spre partea de micșorare a diferenței de potențial al perechii. Polarizarea poate fi inițiată de desfășurarea lentă a reacțiilor de electrod (polarizarea

electrochimică) sau înlăturarea produșilor reacției de la electrod (polarizarea concentrată).

De obicei, particulele, ce asimilează electronii (adică depolarizarea), sunt moleculele de oxigen și ionii de hidrogen, ce se află în apă. Ca depolarizatori pot servi: gazul sulfuric, clorul atomic, orice cationi metalici, care există în câteva etape de oxidare (ionii de fier, crom), și, de asemenea, anionii neorganici, ce conțin acizi (Cr_2O_7 , MnO_4).

Betonul poate avea densitatea și umiditatea diferite, de care depind astfel de caracteristici, ca rezistența ohmică, pătrunderea difuzională etc. Variația mediului la suprafața armăturii este limitată. Ea poate fi realizată pe contul difuziei lichidului și gazelor în capilarele și porii betonului. Compoziția electrolitului în corpul poros al betonului va depinde de tipul și compoziția chimică a materialelor inițiale și poate varia în timp sub influența mediului ambiant.

În electroliții neutri și bazici procesul catodic are loc cu depolarizarea de oxigen și include deplasarea oxigenului spre catod cu ionizarea lui la suprafața oțelului:



Oxigenul ajunge la suprafața catodică trecând prin interfața aer-electrolit (dizolvare), difuzează prin stratul principal al lichidului și stratul subțire al electrolitului adiacent catodului.

Funcția potențialului electrozilor - E de timp, la polarizarea cu intensitate constantă a curentului se exprimă prin relația [5]:

$$E = 2,3 \frac{2RT}{nF} \lg(\tau_c - \tau) - A, \quad (5)$$

Unde:

τ - durata de polarizare a catodului;

τ_c - durata polarizării catodului până la consumarea totală a oxigenului în celulă;

A - constanta, care include echivalentul de oxidare al fierului;

R - constanta gazului;

T - temperatura absolută;

F - constanta lui Faraday;

n - numărul de electroni, asimilați de o moleculă de oxigen.

Din ecuație rezultă, că relația (5) la $\lg (\tau_c - \tau)$ este

$\text{tg } \alpha = 2.3 \frac{2RT}{nF}$. Valoarea teoretică $\text{tg } \alpha = 0.12$, iar conform

datelor obținute $\text{tg } \alpha = 0.25$. Această necoincidență a mărimilor teoretice și experimentale $\text{tg } \alpha$ se poate explica prin valoarea considerabilă a pH-ului, și, de asemenea, prin dificultatea ajungerii oxigenului din beton la catod. De aceea, se poate presupune, că în acest caz mecanismul de ionizare al oxigenului nu se deosebește de mecanismul reducerii oxigenului în electroliți simpli și soluri, subordonându-se relației cunoscute [5]:

$$i = K [C_1] e^{\frac{nFE}{2TR}} \quad (6)$$

Unde:

i - densitatea curentului catodic;

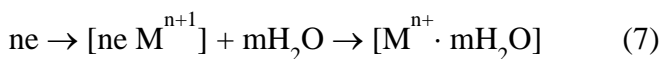
C_1 - concentrația oxigenului pe suprafața catodului.

Însă, procesul catodic cu depolarizarea de oxigen al oțelului în beton decurge cu frânarea difuziei oxigenului în stratul de protecție din beton.

La regimurile nestaționare (umezirea periodică a betonului, încălzirea și răcirea lui), infiltrația aerului, modi-

ficarea presiunii barometrice etc., absorbția oxigenului poate să se intensifice.

Despre mecanismul anodic de dizolvare al metalelor încă nu există o părere unică. Cercetările multor autori [6, 7], presupun, că în procesul dizolvării anodice a fierului cea mai lentă este ionizarea metalului:



Conform altei teorii [5], polarizarea se explică prin procesul lent de formare al ionilor hidratați, ce apar la dizolvarea anodică a metalelor. În anumite cazuri, faza lentă a procesului anodic poate fi difuzia ionilor, care provoacă polarizarea concentrată.

Comparând ecuațiile polarizării concentrate a anodului și catodului:

$$\Delta\varphi_a = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_D + i}{i_D}; \quad \text{la } i = i_D \quad \Delta\varphi_a = \frac{RT}{nF} \ln 2; \quad (8)$$

$$\Delta\varphi_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_D + i}{i_D}; \quad \text{la } i \rightarrow i_D \quad \varphi_c \rightarrow \infty. \quad (9)$$

(unde i - densitatea curentului; i_D - densitatea curentului de difuzie), se poate observa că una și aceeași densitate a

curentului provoacă o polarizare concentrată mai mare a catodului decât a anodului.

În beton, condițiile de desfășurare a proceselor anodice se deosebesc considerabil de condițiile desfășurării lor în electrolit și starea electrochimică a suprafeței oțelului nu depinde de compoziția și structura betonului.

Deoarece coroziunea electrochimică este rezultatul desfășurării concomitente a mai multor procese elementare, decurgerea unuia din ele este mai dificilă în comparație cu altele. Deoarece aceste procese sunt conjugate, adică reciproc dependente, se stabilește viteza desfășurării comune pentru toate procesele, determinată de decurgerea lentă a unui proces. Acest proces se numește limitat.

În funcție de faptul, care fază este mai lentă, se poate deosebi cinetica electrochimică sau difuzională a procesului de electrod. Măsura de frânare a acestei reacții de electrod este tangenta unghiului între curba trasată în punctul dat și axa

absciselor, $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \varphi}{\Delta i}$, care este numită polarizarea

electrodului. La $\operatorname{tg} \alpha \rightarrow \infty$ procesul de electrod decurge cu o

frânare puternică, iar la $\frac{\Delta \varphi}{\Delta i} \rightarrow 0$ - aproape liber.

CONCLUZII

Starea umedă a betonului influențează considerabil viteza de coroziune. Betonul, fiind uscat până la greutatea constantă la temperatura de 90°C, este un bun dielectric. Rezistența lui la trecerea curentului electric este de $1 \cdot 10^4$ Ohm.

Măsurările au arătat, că rezistența betonului depinde de umiditatea lui. La variația umidității de la 35 până la 60%, rezistența betonului crește puțin. La creșterea umidității relative până la 80% și mai mult, rezistența ohmică scade, iar coroziunea armăturii poate avea o dezvoltare intensivă.

Caracteristica normală a oțelului în mediul bazic al betonului este pasivitatea. În anumite condiții starea pasivă a suprafeței oțelului în beton se modifică și devine posibilă corodarea lui. Acest fapt este determinat de următoarele condiții:

- introducerea în beton a adaosurilor coroziv active (cloruri) sau difuzia lor din mediul exterior;

- micșorarea stării bazice a lichidului din beton mai jos de valoarea critică pe calea spălării sau neutralizării cu gaze acide Ca(OH)_2 ;

- deteriorarea mecanică sau corozivă a stratului de protecție din beton;

- formarea fisurilor în beton.

Bibliografie

1. Лыков А.В. – Явления переноса в капиллярно-пористых телах. Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1990б 324 с.
2. Иванов Ф.М. – Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии. Издательство «Транспорт», 1988, стр. 23-25.
3. Москвин В.М. – Строительная промышленность. 1991, № 12.
4. Акимов Г.В. – Теория и методы исследования коррозии металлов. АН СССР. 1985.
5. Томашов Н.Д. – Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. АН СССР. 1987.
6. Roiter V.A., ș. a. - JFN, 13. 1981.
7. Iuza V.A, ș. a. - JFN, 14. 1987.