

На правах рукописи

Конд

Коновалова Виктория Сергеевна

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АРМАТУРЫ
ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ОТ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ**

05.23.05. – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново – 2017

Работа выполнена на кафедре «Химия, экология и микробиология»
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук,
доцент, советник РААСН,
Румянцева Варвара Евгеньевна

Официальные оппоненты: **Степанова Валентина Федоровна**
Лауреат премий Правительства РФ в
области науки и техники, академик МИА,
доктор технических наук, профессор АО
«НИЦ «Строительство» г. Москва,
заведующая лабораторией коррозии и
долговечности бетонных и железобетонных
конструкций НИИЖБ им. А. А. Гвоздева

Леонович Сергей Николаевич
Иностранный академик РААСН,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Технология
строительного производства» Белорусского
национального технического университета,
Республика Беларусь, г. Минск

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
г. Иваново

Защита состоится «17» марта 2017 г. в 11:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.355.01 при ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный политехнический университет» по адресу: 153037, г.
Иваново, ул. 8 Марта, 20, ауд. Г-204.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Ивановского государственного политехнического университета
www.ivgpi.com

Автореферат разослан « » 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Н.В. Заянчуковская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность выбранной темы. В настоящее время, как и прежде, бетон является основным строительным материалом. Армирование бетонных элементов изделий нашло применение в начале XIX века. Сегодня железобетон является самым распространенным и важным материалом в строительной индустрии. Он используется для строительства зданий и различных инженерных сооружений, таких как туннели, мосты, аэропорты, а также гидравлические и дренажные системы. Усилия исследователей, в настоящее время, сфокусированы на расширении комплекса прочностных и антикоррозионных свойств бетона в соответствии с множеством вариантов его применения.

Главным фактором, вызывающим разрушение железобетона, является коррозия стальной арматуры, около 80 % повреждений обусловлены этим явлением. Многие спецификации и стандарты дают точные указания для подбора состава бетона, толщины бетонного покрытия и технологии изготовления бетона для поддержания долговечности бетонного изделия в течение всего срока эксплуатации и предотвращения коррозии стальной арматуры для различных условий окружающей среды.

Экономические потери от коррозии металлов огромны. В США, по данным международной ассоциации инженеров NACE, ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составляют 3,1 % от ВВП (276 млрд. долларов). В Германии этот ущерб составляет 2,8 % от ВВП. По оценкам специалистов различных стран эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта. При этом, потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических изделий и оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали. В нашей стране нет официальной статистики, которая бы отражала экономический ущерб от коррозии, но, по некоторым оценкам, он составляет не менее 5 % от ВВП.

Таким образом, очень важно понимать причины возникновения коррозии строительных материалов, выявлять факторы, влияющие на этот сложный процесс, устанавливать и обобщать закономерности массопереноса в бетоне и железобетоне под воздействием различных сред.

В Ивановском государственном политехническом университете в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедре «Химия, экология и микробиология» в рамках плана НИР ИВГПУ по теме: «Проведение фундаментальных исследований в области изучения коррозионных процессов. Определение долговечности надземных и подземных железобетонных конструкций» проводилась работа по изучению процессов массопереноса при жидкостной коррозии железобетонных изделий и разработке практических рекомендаций для защиты железобетона от жидкостной коррозии.

Степень разработанности темы. Представленная работа является логическим продолжением научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона, развиваемого в ИВГПУ под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработан комплекс математических моделей процессов коррозии в разных средах, предложены пути борьбы с коррозионной деструкцией. Фундаментальные исследования в области строительных материалов проводились А.Ф. Полаком,

В.М. Москвиным и его учениками Ф.М. Ивановым и С.Н. Алексеевым, в настоящее время ведутся в НИИЖБ В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталем, а также С.Н. Леоновичем в БНТУ Республика Беларусь. Однако исследований процессов массопереноса при коррозии в системе «жидкая агрессивная среда – бетон – стальная арматура» и разработки практических рекомендаций для защиты арматуры железобетона от жидкостной коррозионной среды, содержащей хлорид-ионы, не проводилось. Все отмеченное и определило цель настоящей работы, которая выполнялась в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедре «Химия, экология и микробиология» в рамках плана НИР и ОКР ИВГПУ и при поддержке гранта Минобрнауки РФ шифр 91-21-2, 4-109 в области архитектуры и строительных наук.

Цель диссертационного исследования разработать состав и исследовать свойства покрытий для защиты арматурной стали при воздействии жидкой коррозионной среды на железобетон.

Задачи диссертационного исследования:

1. Изучить механизм подвода агрессивной среды к поверхности арматуры через защитный слой бетона.
2. Установить изменения структурно-фазового состава цементного камня бетона в результате воздействия жидкой агрессивной среды.
3. Изучить коррозию арматурной стали под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы.
4. Исследовать влияние ингибиторов на коррозионное поведение арматурной стали под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы.
5. Разработать состав холодного фосфатирования арматурной стали и исследовать защитные свойства модифицированных фосфатных покрытий, осаждаемых на поверхности стальной арматуры железобетона.

Научная новизна:

- на основании проведенного мониторинга диффузии хлорид-ионов в бетон к поверхности арматуры и гидроксида кальция из бетона в агрессивную среду определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для бетона на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0 в различных средах;

- установлена роль углеродсодержащей фазы сплавов в коррозионном поведении арматурной стали, определена эффективная энергия активации процесса коррозии арматуры класса прочности А500С из стали марки СтЗпс, рассчитаны основные показатели коррозии стальной арматуры в агрессивной среде, содержащей хлорид-ионы;

- предложена методика осаждения и состав модифицированных фосфатных покрытий для защиты арматурной стали, защищенный патентом на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные представления о коррозионной деструкции железобетонных конструкций с учетом закономерностей процессов массопереноса позволяют прогнозировать последствия воздействия агрессивных хлоридсодержащих сред на систему «бетон – стальная арматура».

Разработанные методика осаждения и состав раствора электролита для нанесения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом позволяют предотвратить преждевременное развитие коррозионных процессов на

поверхности стальной арматуры в железобетоне и находят применение в деятельности ООО «Мераком» при проведении подготовки поверхности стальных изделий посредством нанесения модифицированного фосфатного покрытия холодным способом. Установлено, что срок службы изделий с нанесенной фосфатной пленкой возрастает в три раза. При этом экономический эффект ввиду отсутствия необходимости ремонтно-восстановительных работ составляет 7-10 % от себестоимости единицы изделия.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе обобщены, систематизированы и проанализированы имеющиеся в отечественной и зарубежной научно-технической литературе данные по теме исследования. На основании этого сформулирована проблема, предложены пути ее решения и проведена проверка достоверности полученных результатов. Используются методы теоретического и эмпирического уровня исследований.

Полученные научные положения и выводы, приведенные в работе, основаны на результатах длительного эксперимента, выполненного с применением комплекса взаимодополняющих, высокоинформативных методов исследований, таких как электро-, комплексо- и перманганатометрия, методы контактной коррозии, хронопотенциометрических измерений и рентгеноструктурного анализа и их статистической обработки, подтверждены сходимостью результатов вычислительных и натуральных данных, а так же их корреляцией с известными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты мониторинга механизма подвода агрессивной среды к поверхности арматуры через бетонное покрытие;
- результаты исследования прочностных характеристик и изменения структурно-фазового состава бетона в результате жидкостной коррозии;
- результаты исследований процессов электрохимической коррозии стальной арматуры класса прочности А500С из стали марки СтЗпс в бетоне под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы;
- методика осаждения и состав раствора электролита для получения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом;
- результаты исследований защитных свойств осаждаемых на арматурной стали фосфатных покрытий.

Степень достоверности полученных результатов. Исследования проведены с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки данных. Погрешность полученных результатов не превышает 3 % при допустимой погрешности аналитических методов 5 %. Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены соответствием разработанной методики осаждения и раствора фосфатирования для защиты арматурной стали от коррозии и полученных экспериментальных данных физико-химическим представлениям о реальной картине процесса массопереноса при коррозионной деструкции и результатам ранее проведенных исследований других авторов.

Апробация результатов. Основные положения диссертации опубликованы в журналах, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: «Вестник гражданских инженеров» №2 (31) 2012; «Строительство и реконструкция» №3 (47) 2013; «Строительство и реконструкция» №4 (54) 2014;

«Химия и химическая технология» Т. 58, Вып. 1, 2015; «Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского» № 1 (59), 2016; «Вестник гражданских инженеров» №5 (58) 2016. Доложены на IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» г. Плес, 2012; на 9-ой и 10-ой Международных научно-технических конференциях «Покрyтия и обработка поверхности» г. Москва, 2012-2013; на XX-XXII Международных научно-технических конференциях «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2013-2015; на заседании Круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий» г. Иваново, 2013; на Международной научно-технической конференции «Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов» г. Саранск, 2013; на VIII Академических чтениях РААСН – Международной научно-технической конференции «Механика разрушения строительных материалов и конструкций» г. Казань, 2014; на Международной студенческой научной конференции «Актуальные проблемы архитектуры, строительства и дизайна» г. Магнитогорск, 2014; на 4-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Актуальные проблемы городского и регионального развития» г. Череповец, 2014; на XVIII Международном научно-практическом форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы». SMARTEX – 2015 г. Иваново, 2015; на Первых Международных Лыковских научных чтениях, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе» г. Москва, 2015; на межвузовской научно-технической конференции с международным участием «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера» (ПОИСК-2016) г. Иваново, 2016; на XI Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: методология, теория, практика» г. Челябинск, 2016.

Внедрение результатов исследований. Практические результаты исследований применяются для повышения коррозионной стойкости компанией ООО «Мераком» при проведении подготовки поверхности стальных изделий посредством нанесения модифицированного фосфатного покрытия холодным способом в соответствии с рецептурой раствора, изложенной в патенте на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Установлено, что срок службы изделий с нанесенной фосфатной пленкой возрастает в три раза. При этом экономический эффект, ввиду отсутствия необходимости ремонтно-восстановительных работ, составляет 7-10 % от себестоимости единицы изделия (акт о внедрении № 110 ООО «Мераком», г. Москва). Практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также строительных материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных изделий и сооружений, на производственных объектах (акт о внедрении №15 ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Эксплуатационные и антикоррозионные материалы» (акт о внедрении от 05.09.2016 г., г. Иваново).

Теоретические положения и результаты диссертационного исследования внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ» (акт о внедрении №22.02-1 от 22.02.2016 г.).

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 26 работ, в том числе в изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ, опубликовано 6 работ; получен патент на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка и приложений; изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 29 таблиц и список литературы из 266 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, приведена общая характеристика работы, а также научные положения, которые выносятся на защиту, аргументирована практическая значимость диссертационного исследования.

В первой главе проанализированы работы отечественных и зарубежных авторов, касающиеся современных представлений о механизме коррозии строительных материалов (бетона, железобетона, металлов) и определены задачи исследования.

Фактически, только с начала 50-х годов XX века исследователи стали уделять серьезное внимание этой проблеме. Известны труды В.И. Бабушкина, С.В. Шестоперова, В.М. Москвина, Ю.М. Бутта, Ф.М. Иванова, О.П. Мчедлова-Петросяна, Ю.М. Баженова, Н.А. Мощанского, С.Н. Алексеева, А.Ф. Полака, В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталя, С.Н. Леоновича, С.В. Федосова. Большой вклад в изучение коррозионных процессов на металлической поверхности внесли видные российские ученые В.А. Кистяковский, Г.В. Акимов, Н.Д. Томашов, Н.А. Изгарышев, А.Н. Фрумкин, И.Л. Розенфельд, Б.Н. Кабанов, Ю.Я. Лукомский и многие их последователи.

Были изучены многие аспекты поведения стали в бетоне, такие как природа поровой жидкости в затвердевшем бетоне, электрохимический механизм коррозии стали в среде бетона, механизм защиты стали оксидными пленками и т.д. В частности, было показано, что только при условиях, вызывающих коррозию, наблюдается одновременное присутствие депассивации (например, благодаря карбонизации или воздействию хлоридов) и кислорода, и влажности.

В порах бетона содержится влага, попадающая в пустоты в процессе отверждения или в условиях высокой влажности воздуха. Водная среда является основной причиной коррозии. Однако из-за щелочной среды бетона сталь не будет корродировать внутри него. Щелочность обеспечивает образование пассивного слоя на поверхности стальной арматуры. Состоящий из оксидов и гидроксидов, этот слой является плотным и препятствует началу коррозии. Срок службы железобетонных изделий может быть разделен на две отдельные фазы. Первая фаза – начало коррозии, в которой арматура находится под защитой пассивного слоя, но по ряду причин эта пассивность может быть нарушена, например, когда имеет место карбонизация или проникновение хлорид-ионов в бетонное покрытие. Вторая фаза – развитие коррозии, которая начинается, когда сталь депассивирована, и заканчивается, когда достигается предельное значение, после которого последствия коррозии не могут быть предотвращены. Когда процесс коррозии арматуры начинается, железо растворяется в порах, содержащих воду.

Для предотвращения коррозионной деструкции существует много методов защиты стали, таких как введение специальных добавок в бетон, легирование и нанесение защитных покрытий.

Во второй главе приведены сведения об исходных материалах, используемых при проведении исследований жидкостной коррозии. Представлены методики получения экспериментальных данных, подготовки образцов к исследованию и последующей обработки результатов.

Физико-химический анализ материалов проводился при использовании стандартных методик. Коррозионная стойкость цементного камня исследовалась на образцах-кубах с гранью 3 см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 550-Д-0, с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Образцы-кубы из цементного камня помещали на 150 суток в емкости объемом 3000 см³, наполненных растворами 2 %-го MgCl₂, 0,001 %-й HCl, 1 %-го CaCl₂ и дистиллированной водой. Для проведения испытаний использовался «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» (Патент РФ на полезную модель № 71164, разработанный в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова). Количественный анализ ионов кальция в жидкой среде проводился по методу комплексонометрии.

Рентгеноструктурный анализ образцов цементного камня проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE.

Для исследования коррозионной стойкости разработанных фосфатных покрытий в качестве исследуемых образцов использовалась арматура термомеханическая упрочненная класса проката А500С из стали марки СтЗсп диаметром 10 мм. Защитным слоем служила фосфатная пленка, полученная из традиционного раствора холодного фосфатирования, а также из разработанных модифицированных растворов. В качестве реакционной среды использовали дистиллированную воду, 2 %-й раствор MgCl₂, 0,001 %-й раствор HCl с pH = 5.

Количественный анализ ионов железа в жидкой среде проводился по методу перманганатометрии. Для анализа поверхности исследуемых образцов использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп SolverP47-PRO.

В третьей главе проанализированы результаты физико-химических исследований жидкой и твердой фаз, позволяющие судить об изменениях, произошедших в цементном камне вследствие воздействия жидких агрессивных сред. Для изучения процессов, происходящих при жидкостной коррозии, проведено

исследование по определению степени выщелачивания цементного камня. В ходе проведения опыта установлено, что равновесная концентрация катионов кальция достигается после 150 суток пребывания образца в коррозионной среде. После достижения равновесия, изменения концентрации не происходит вследствие затрудненности проникания коррозионной среды вглубь цементного камня.

В таблице 1 представлены результаты испытаний на прочность образцов из портландцемента, подвергавшихся воздействию различных сред в течение 150 суток. Очевидно, что для цементного камня наиболее агрессивной средой является 2 %-й раствор $MgCl_2$, который оказывает наиболее интенсивное влияние на снижение прочностных характеристик бетона.

Таблица 1. Изменение прочностных характеристик образцов из портландцемента после воздействия на них агрессивных сред

Тип образца	Напряжение разрушения, МПа
До воздействия	35,78
После воздействия воды	32,44
После воздействия 2 %-го раствора $MgCl_2$	22,54
После воздействия 0,001 %-го раствора HCl	24,78
После воздействия 0,1 %-го раствора $CaCl_2$	28,64

Поскольку между структурой и механикой разрушения цементного камня существует тесная связь, то важным аспектом исследований является изучение структурно-фазовых изменений, происходящих в цементном камне под воздействием агрессивных сред. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов из цементного камня, подвергшихся воздействию агрессивных сред: 2 %-го водного раствора $MgCl_2$; 0,001 %-го водного раствора HCl ; 0,1 %-го водного раствора $CaCl_2$. Рентгенограммы показывают, что после нахождения цементного камня в агрессивной среде наблюдается изменение интенсивности некоторых линий, а также появление новых. Среднее уменьшение интенсивности линий алита C_3S на рентгенограммах составляет 20 %, белита C_2S – 12 %, трехкальциевого алюмината C_3A – 16 %, четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF – 20 %, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 10 %. Из анализа приведенных рентгенограмм можно сделать вывод, что долговременная прочность и трещиностойкость цементного камня и бетона определяется не только пористостью и степенью гидратации, но и характеристиками дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня.

Анализ результатов проведенных комплексных физико-химических исследований и профилей концентраций «свободного гидроксида кальция» (по терминологии академика РААСН С.В. Федосова) по толщине образца в водных солевых и кислой средах позволяет произвести расчет по разработанной в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова математической модели характеристик массопереноса «свободного гидроксида кальция» при жидкостной коррозии цементного камня, в результате воздействия выбранных агрессивных сред: для **2 %-го водного раствора $MgCl_2$** коэффициент массопроводности k – $2,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент массоотдачи β_c – $1,53 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$; для **0,001 %-го водного раствора HCl** коэффициент массопроводности k – $1,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент массоотдачи β_c – $1,53 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$; для **0,1 %-го водного раствора $CaCl_2$** коэффициент

массопроводности $k - 6,41 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент массоотдачи $\beta_c - 1,53 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$; для водной среды коэффициент массопроводности $k - 2,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент массоотдачи $\beta_c - 1,53 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$.

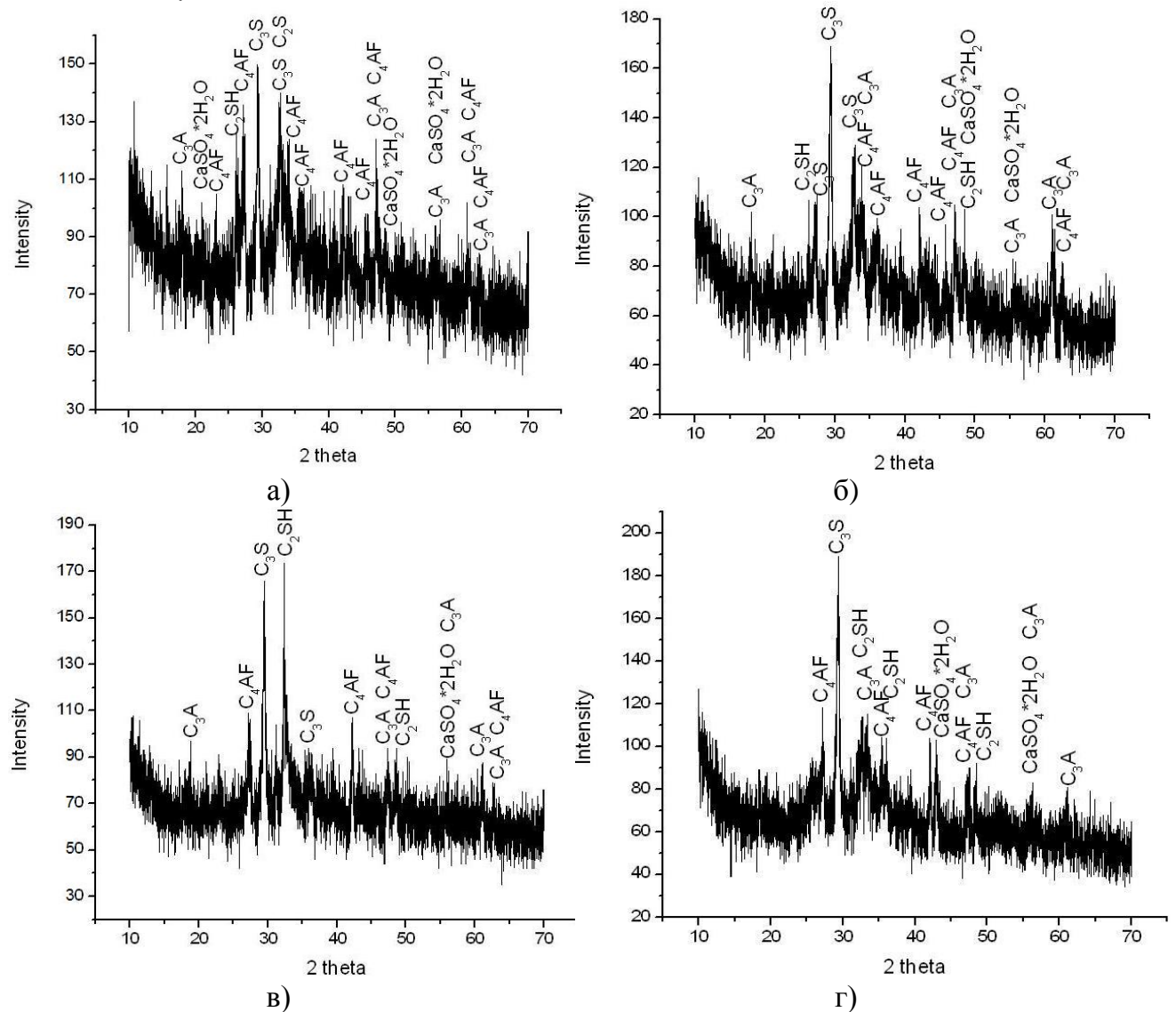


Рис. 1. Рентгенограммы образцов из цементного камня, подвергшихся воздействию сред разной агрессивности: а) вода; б) 0,1 %-й раствор CaCl_2 ; в) 0,001 %-й раствор HCl ($\text{pH}=5$); г) 2 %-й раствор MgCl_2

Зная значение концентрации переносимого компонента – гидроксида кальция в определенный момент времени в жидкой и твердой фазах, согласно уравнению закона Генри (1) определяется значение константы равновесия – m :

$$C_p(\tau) = m C_{жс}(\tau). \quad (1)$$

Для 2 %-го водного раствора MgCl_2 константа равновесия $m - 3,9683 \text{ кг жидкости/кг бетона}$; для 0,001 %-го водного раствора HCl константа равновесия $m - 3,6363 \text{ кг жидкости/кг бетона}$; для 0,1 %-го водного раствора CaCl_2 константа равновесия $m - 3,5833 \text{ кг жидкости/кг бетона}$; для водной среды константа равновесия $m - 4,7619 \text{ кг жидкости/кг бетона}$.

Теоретически и экспериментально исследован массообменный механизм подвода электролита к поверхности твердой фазы (арматурной стали), обобщены

результаты экспериментальных исследований коррозионных процессов на границах раздела фаз: «агрессивная среда – бетон» и «бетон – арматурная сталь».

Анализируя полученные профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца в водных солевых и кислой средах, проведен расчет концентрации хлорид-ионов, поступающих через бетонное покрытие к стержню арматуры (рис. 2-4).

Для исследуемых образцов пороговое значение содержания хлорид-ионов составляет $2,36 \cdot 10^{-4}$ кг/кг бетона. Для достижения такой концентрации хлорид-ионов у поверхности арматуры в бетоне при жидкостной коррозии в 0,001 %-ом водном растворе HCl понадобится 331 сутки; в 2 %-ом водном растворе $MgCl_2$ – 174 суток; в 0,1 %-ом водном растворе $CaCl_2$ – 210 суток.

В четвертой главе диссертации для исследований предложены модифицированные растворы холодного фосфатирования (таблица 2). Вводимые добавки повышают стойкость пленки и являются ингибиторами коррозии стали. По-видимому, они адсорбируются на активных центрах коррозии стали и тем самым увеличивают количество центров кристаллизации. В результате поверхность пленки приобретает более мелкокристаллическую структуру, по сравнению с пленкой, полученной из стандартного раствора (рис. 5). По снимкам с атомно-силового микроскопа установлено, что средний диаметр зерен пленок, полученных из растворов с добавками, равен 165 нм, а для покрытий без добавок – 243 нм.

Поскольку меньший размер зерна обуславливает более высокие механические и эксплуатационные свойства покрытий, очевидно, что введение органических добавок благоприятно сказывается на качестве пленок. Кроме того, добавки существенно снижают шероховатость поверхности, сглаживают неровности.

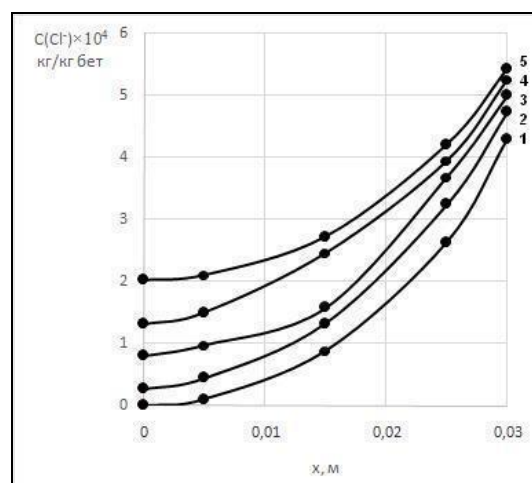


Рис. 2. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 2 %-ом водном растворе $MgCl_2$ при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

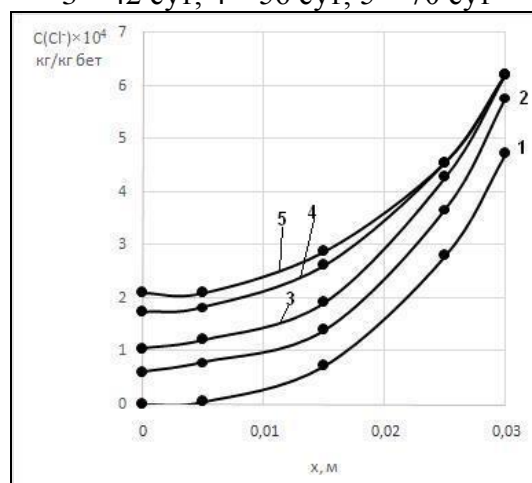


Рис. 3. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 0,001 %-ом водном растворе HCl при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

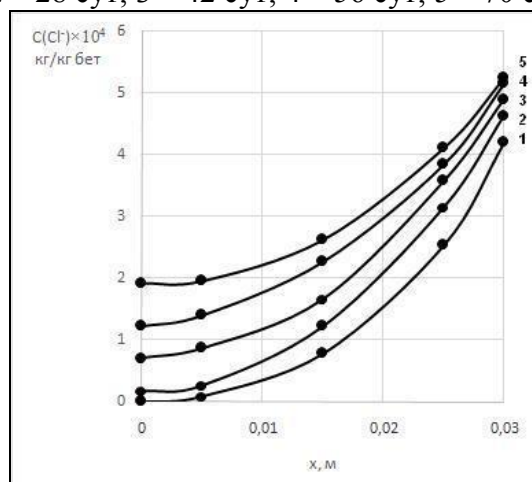
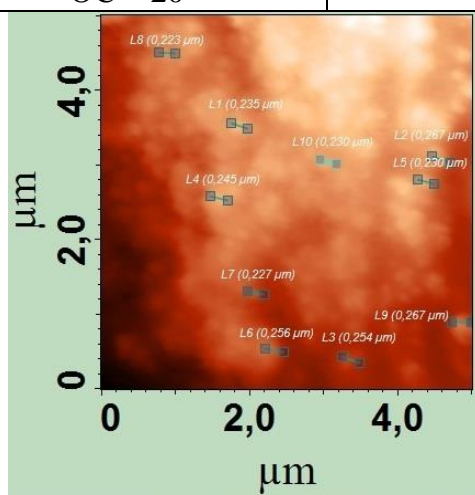


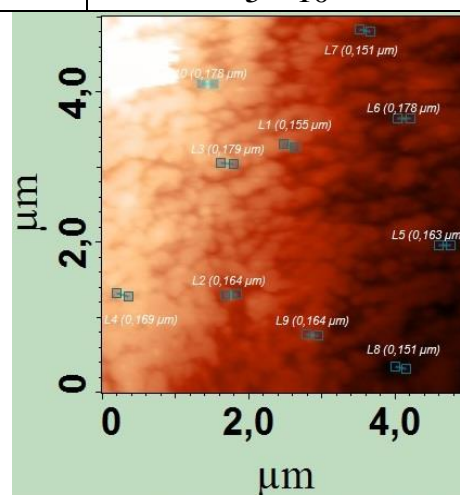
Рис. 4. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 0,1 %-ом водном растворе $CaCl_2$ при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Таблица 2. Составы модифицированных растворов холодного фосфатирования стали, (г/л)

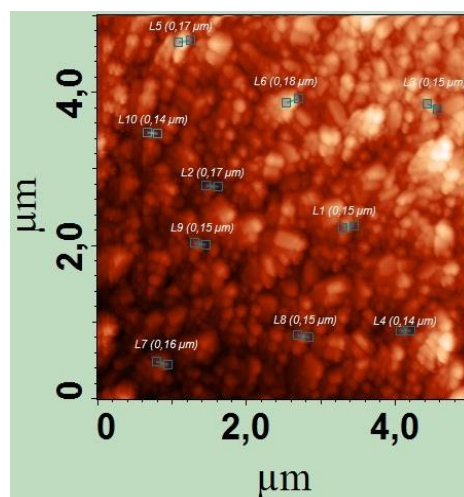
Компоненты	Модифицированный раствор №1	Модифицированный раствор №2
Препарат «Мажеф»	30 – 40	35 – 45
Zn(NO ₃) ₂	50 – 60	50 – 65
NaNO ₂	3 – 4	3 – 4
Глюкоза	1 – 2	-
Глицерин	-	1 – 2
Трилон А	5 – 7	-
Трилон Б	-	6 – 8
ОП – 7	3 – 5	-
ОП – 10	3 – 5	-
ОС – 20	-	5 – 10



а)



б)



в)

Рис. 5. Снимки поверхности фосфатных покрытий: а) традиционное фосфатное покрытие; б) модифицированное фосфатное покрытие №1; в) модифицированное покрытие №2

С помощью метода коррозионных измерений получены экспериментальные данные, позволяющие для наибольшего достигнутого тока рассчитать показатели коррозии (таблица 3) для образцов из стали марки СтЗпс, покрытых защитными фосфатными пленками и без них, в 10 %-ом растворе NaCl.

Таблица 3. Данные испытаний антикоррозионной защиты фосфатных покрытий методом контактной коррозии

Марка стали	Состояние поверхности образцов	Степень анодного контроля C_a , %	Степень катодного контроля C_k , %	Показатель изменения массы образца K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии, K_h , мм/год
Ст3сп	Без покрытия	12	88	0,56074	0,682
	Модифицированное покрытие №1	30	70	0,1492	0,168
	Модифицированное покрытие №2	25	75	0,1563	0,175

Данные испытаний антикоррозионной защиты покрытий методом контактной коррозии (таблица 3) показывают, что пленки, обладающие более мелкокристаллической структурой, как в модифицированных покрытиях, сильнее препятствуют анодному растворению металла подложки. При этом глубинный показатель коррозии у модифицированных покрытий не превышает 0,3 мм/год, а допустимый колеблется от 0,3 до 0,5 мм/год. Кроме того, эти результаты коррелируют с данными о том, что с увеличением содержания углерода в сталях коррозионная стойкость уменьшается. Видимо, это связано с тем, что с ростом содержания углерода возрастает количество пар «металл – углеродсодержащая фаза». Чем больше подобных пар, тем вероятнее и сильнее коррозия.

В рамках эксперимента по исследованию массообменных процессов при жидкостной коррозии железобетонных конструкций изучена кинетика процесса коррозии стальной арматуры с защитными покрытиями и без них в растворах различных составов. Параллельно определению содержания ионов железа в растворах проводили измерения потенциала образцов (рис. 6-8).

У незащищенных образцов изменение электродного потенциала начинается уже на 14-15 сутки нахождения их в коррозионной среде, а по истечении 150 суток потенциал превышает -440 мВ.

Стальная арматура, защищенная модифицированными фосфатными пленками, сохраняет потенциал на уровне -320 мВ в течение 50 суток. Защитные свойства покрытия сохраняются. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону обусловлено образованием первых очагов коррозии, под влиянием проникающих к стали хлорид-ионов. Однако, у образцов, защищенных фосфатными пленками, изменение потенциала не столь резкое, как у образцов без покрытия, и «разблагораживание» стали происходит медленнее.

Изменение потенциала арматуры, находящейся под защитой покрытия из бетона, начинается через полгода нахождения образцов в коррозионной среде. Затем

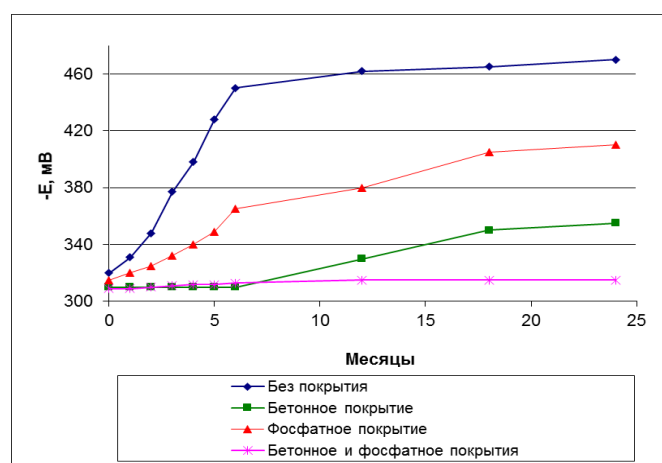


Рис. 6. Значения потенциала арматуры в воде

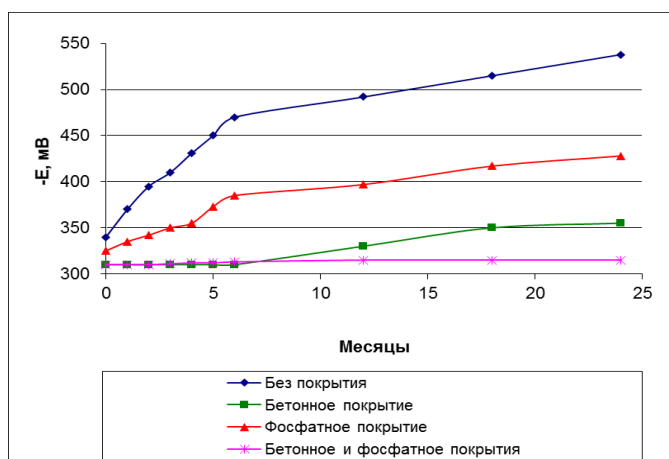


Рис. 7. Значения потенциала арматуры в растворе HCl (pH = 5)

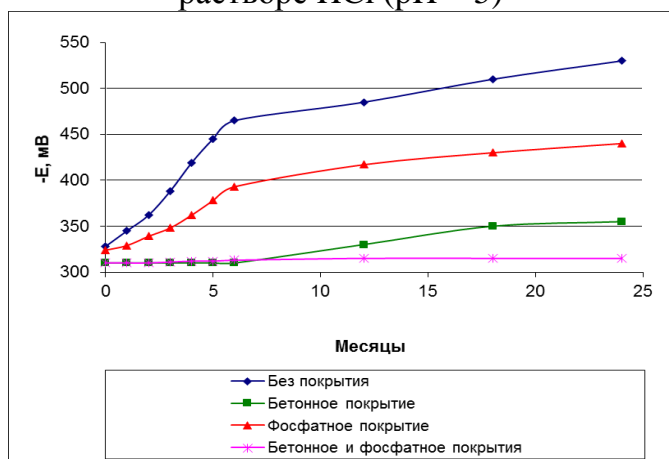


Рис. 8. Значения потенциала арматуры в 2 %-ом растворе MgCl₂

арматуры явно не достаточно для представления общей картины кинетики процессов массопереноса и коррозионной деструкции бетона и арматуры.

2. Определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для бетонов на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0 в хлорсодержащих средах. Коэффициент массопроводности для водной среды составляет $2,77 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для 0,1 %-го раствора CaCl₂ – $6,41 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для 2 %-го раствора MgCl₂ – $2,61 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для 0,001 %-го раствора HCl – $1,77 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

3. Проанализированы полученные результаты экспериментальных исследований коррозионных процессов на границах раздела фаз: «агрессивная среда – бетон» и «бетон – арматурная сталь»; проведен мониторинг проникновения агрессивного компонента (хлорид-ионов) через защитный слой бетона к поверхности арматуры и гидроксида кальция из бетона в агрессивную среду посредством построения профилей концентраций по толщине образца в агрессивных средах, позволяющий прогнозировать временные интервалы прекращения обеспечения защиты сохранности арматуры бетоном. Экспериментально установлены временные интервалы, соответствующие критической концентрации хлорид-ионов, вызывающих начало коррозионного процесса на поверхности арматуры в бетоне,

электродный потенциал плавно понижается, и спустя 18 месяцев испытаний наблюдается тенденция к установлению постоянного потенциала арматуры на уровне -350 – -355 мВ, что свидетельствует о наступлении равновесия в системе «коррозионная среда – бетон – арматура». Очевидно, что дополнительная защита арматуры в бетоне посредством нанесения фосфатного покрытия обеспечит требуемую долговечность материала железобетонных изделий в массовом строительстве.

В **заключении** приведены итоги выполненного исследования:

1. Анализ литературных источников показал, что в строительном материаловедении накоплен огромный теоретический и практический материал о коррозионных процессах, протекающих в бетонах. Многие работы посвящены изучению коррозии арматуры в бетоне. Однако имеющихся результатов исследований механизма подвода агрессивной среды через бетонное покрытие к поверхности

которые соответствуют: для 0,001 % – ого водного раствора HCl – 331 суткам; для 2%-ого водного раствора MgCl₂ – 174 суткам; для 0,1 %-ом водного раствора CaCl₂ – 210 суткам.

4. Экспериментально установлено, что изменение потенциала поверхности стальной арматуры в бетоне, исследуемого состава, начинается через полгода нахождения образцов в коррозионной среде, что подтверждает результаты расчетов по полученным профилям концентраций хлорид-ионов. Предпринята попытка определения роли углеродсодержащей фазы сплавов в коррозионном поведении сталей различных марок. С увеличением содержания углерода в стали эффективная энергия активации процесса коррозии повышается, скорость распространения коррозии понижается.

5. Разработаны методика осаждения и состав раствора для получения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом, защищенный патентом на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

6. Изучены антикоррозионные свойства модифицированных защитных фосфатных пленок, осаждаемых на поверхности арматурной стали. Глубинный показатель коррозии стали, защищенной модифицированными фосфатными покрытиями, составляет 0,168 и 0,175 мм/год, тогда как допустимый по ГОСТ 9.908-85 колеблется от 0,3 до 0,5 мм/год. Скорость коррозии арматуры, защищенной фосфатными покрытиями, снижается, что позволяет увеличить срок эксплуатации изделия.

7. На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации, которые внедрены компанией ООО «Мераком» при проведении подготовки поверхности стальных изделий посредством нанесения модифицированного фосфатного покрытия холодным способом в соответствии с рецептурой раствора, изложенной в патенте на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г. (акт о внедрении № 110 ООО «Мераком», г. Москва). Практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных изделий, а также строительных материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, на производственных объектах (акт о внедрении №15 ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново). Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Эксплуатационные и антикоррозионные материалы» (акт о внедрении от 05.09.2016 г., г. Иваново). Теоретические положения и результаты диссертационного исследования внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ» (акт о внедрении №22.02-1 от 22.02.2016 г., г. Новосибирск).

Перспективы дальнейшей разработки тематики. Разработанные на основании полученных экспериментальных данных рекомендации по повышению коррозионной стойкости строительных материалов к воздействию жидких агрессивных

сред находят применение на практике: при проведении обследований строительных объектов; при проведении экспертизы промышленной безопасности технических устройств и материалов, используемых при их изготовлении, объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов; для оптимизации сроков межремонтного обслуживания инженерных сооружений.

Принятые обозначения:

$C_{ж}(\tau)$ – концентрация гидроксида кальция в жидкости в момент времени τ , в пересчете на CaO, кг CaO/кг жидкости; $C_p(\tau)$ – равновесная концентрация переносимого компонента на поверхности твердого тела, кг CaO/кг бетона; k – коэффициент массопроводности в твердой фазе, м²/с; β_c – коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с; m – константа равновесия Генри, кг жидкости/кг бетона;

$C_a = \frac{\Delta\varphi_a}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\%$ – степень анодного контроля, %;

$C_k = \frac{\Delta\varphi_k}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\%$ – степень катодного контроля, %; $\Delta\varphi_a$ – анодная поляризация, В; $\Delta\varphi_k$ –

катодная поляризация, В; $\Delta\varphi_{ом}$ – омическое падение потенциала при величине тока пары I, В; φ_{pk} – начальное значение потенциала катода, В; φ_{pa} – начальное значение потенциала анода, В;

$K_m^- = \frac{IA}{zS26,8}$ – отрицательный показатель изменения массы, г/м²·ч; $K_h = K_m^- \frac{8,76}{\rho_{me}}$ –

глубинный показатель коррозии, мм/год; I – коррозионный ток, А; A – атомная масса металла, г; Z – валентность иона металла, переходящего в раствор; S – поверхность анода, м²; ρ_{me} – плотность металла, г/см³.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

публикации, включенные в перечень, определенный ВАК Минобрнауки РФ:

1. Федосов, С.В. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, М.Е. Шестеркин // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – № 2 (31). С. 79-82.
2. Румянцева, В.Е. Влияние модификаторов холодного фосфатирования на коррозионную стойкость сталей / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Строительство и реконструкция. – 2013. – №3 (47). С. 64-68.
3. Румянцева, В.Е. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, Н.М. Виталова // Строительство и реконструкция. – 2014. – №4(54). С.65-72.
4. Румянцева, В.Е. Влияние ускорителей фосфатирования и ингибиторов коррозии железобетонных конструкций на деструкцию арматуры и бетонов / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – Вып. 1. С. 107-109.
5. Румянцева, В.Е. Влияние ингибиторов, вводимых в бетоны, на коррозию стальной арматуры железобетонов / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2016. – № 1 (59). С. 29-34.
6. Федосов, С.В. Исследование процессов коррозионной деструкции железобетонных изделий в агрессивных средах с хлорид-ионами / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Вестник гражданских инженеров. – 2016. – № 5 (58). С. 61-67.

в других изданиях:

7. Коновалова, В.С. Оптимизация процесса химического фосфатирования стали / **В.С. Коновалова**, К.Е. Румянцева, В.Е. Румянцева // 9-я Международная н.-т. конф. «Покртия и обработка поверхности»: сб. материалов. – Москва, 2012. – С. 64-65.
8. Коновалова, В.С. К вопросу о защите стальной арматуры / **В.С. Коновалова**, К.Е. Румянцева, В.Е. Румянцева // IV Междунар. н.-т. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: тезисы докладов. – Плес, 2012. – С.15.

9. Коновалова, В.С. Коррозионное поведение в различных средах стальной арматуры, защищенной модифицированными фосфатными пленками / **В.С. Коновалова**, К.Е. Румянцева, В.Е. Румянцева // 10-я юбилейная Международная н.-т. конф. «Покрытия и обработка поверхности»: сб. материалов. – Москва, 2013. – С. 48-49.
10. Румянцева, В.Е. Фосфатные покрытия как метод защиты от коррозии стальной арматуры / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий: сб. науч. тр. по материалам круглого стола, посвященного науч. шк. акад. РААСН, д.т.н., проф. С.В. Федосова. – Иваново: ПресСто, 2013. – С. 41-44.
11. Румянцева, В.Е. Защита стальной арматуры от коррозии / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Материалы XX Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2013. – С. 773-778.
12. Румянцева, В.Е. Физико-механические свойства модифицированных фосфатных покрытий / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 421-425.
13. Коновалова, В.С. Исследование кинетики коррозии арматуры, защищенной модифицированными фосфатными покрытиями / **В.С. Коновалова** // Актуальные проблемы архитектуры, строительства и дизайна: материалы международной студенческой научной конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. – С. 201.
14. Коновалова, В.С. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций посредством введения комбинированных добавок в коррозионную среду / **В.С. Коновалова**, В.Е. Румянцева // Актуальные проблемы городского и регионального развития: материалы 4-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции. – Череповец: ЧГУ, 2014. – С. 135-137.
15. Федосов, С.В. Анализ коррозионного поведения стальной арматуры в различных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // РААСН. Вестник отделения строительных наук. – М., 2014. – Выпуск 18. – С. 134-136.
16. Румянцева, В.Е. Коррозия бетона: Причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, М.Е. Шестеркин // Материалы XXI Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИВГПУ, 2014. – С. 642-647.
17. Румянцева, В.Е. Деструкция железобетонных конструкций под действием агрессивных сред. Проблемы. Пути решения / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Механика разрушения строительных материалов и конструкций: материалы VIII Академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции. – Казань: КГАСУ, 2014. – С. 262-267.
18. Коновалова, В.С. Влияние хлоридов на защитные способности бетона в железобетонных конструкциях / **В.С. Коновалова**, В.Е. Румянцева // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сборник материалов XVIII международного научно-практического форума. – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 308-312.
19. Румянцева, В.Е. Некоторые актуальные вопросы процесса коррозии в агрессивных средах / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сборник материалов XVIII международного научно-практического форума. – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 257-261.
20. Федосов, С.В. Экспериментальные и теоретические исследования процессов массопереноса при коррозии II вида цементных бетонов в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, **В.С. Коновалова** // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова. – М: Москва, 2015. – С. 281-283.
21. Румянцева, В.Е. Коррозия стальной арматуры в бетоне: причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Материалы XXII Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 153-158.

22. Румянцева, В.Е. Математические модели для описания коррозии бетонов I и II видов / В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина, **В.С. Коновалова** // Материалы XXII Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 728-735.
23. Румянцева, В.Е. Закономерности роста защитных фосфатных покрытий на стали / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК – 2016): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. – Иваново: Иванов. Гос. Политехн. Ун-т, 2016. – С. 100-101.
24. Коновалова, В.С. Рентгенографический анализ цементного камня / **В.С. Коновалова**, И.В. Караваев, С.А. Логинова // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК – 2016): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. – Иваново: Иванов. Гос. Политехн. Ун-т, 2016. – С. 98-99.
25. Румянцева, В.Е. Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности стальной арматуры в бетоне с учетом закономерностей процессов массопереноса и воздействия агрессивных сред / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Современные научные исследования: методология, теория, практика: материалы XI Международной научно-практической конференции. – Челябинск: Сити-Принт, 2016. – С. 162-166.
26. Пат. №2495962 Российская Федерация, МПК С23С 22/13 (2006.01). Раствор для холодного фосфатирования стальной арматуры / В.Е. Румянцева, Ю.А. Щепочкина, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина; заявитель и патентообладатель В.Е. Румянцева; заявл. 17.07.2012; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность

- за научные консультации, оказанные при проведении теоретических и экспериментальных исследований, а также при обсуждении результатов работы:
академику РААСН, доктору технических наук, профессору

Сергею Викторовичу Федосову;

- за поддержку проводимых исследований Грантом ректора Ивановского государственного политехнического университета в номинации: «Для поддержки проводимых исследований, выполняемых соискателями и аспирантами очной формы обучения» 2014 г.

члену-корреспонденту РААСН, доктору технических наук, профессору

Роберту Мишаевичу Алояну.