

УДК 691.32:620.193.7

[https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-4\(35\)-174-185](https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-4(35)-174-185)

EDN: MQVBIB

# ПРОБЛЕМЫ ХЛОРИДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

Н.К. РОЗЕНТАЛЬ<sup>1</sup>, д-р техн. наук

Г.В. ЧЕХНИЙ<sup>2,✉</sup>, канд. техн. наук

<sup>1</sup>АО «НИЦ «Строительство», 2-я Институтская ул., д. 6, г. Москва, 109428, Российская Федерация

<sup>2</sup>Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона (НИИЖБ) им. А.А. Гвоздева АО «НИЦ «Строительство», 2-я Институтская ул., д. 6, к. 5, г. Москва, 109428, Российская Федерация

## Аннотация

*Введение.* Многолетний опыт обследования коррозионного состояния железобетонных конструкций показывает, что одно из наиболее опасных воздействий на железобетонные конструкции оказывают хлоридные среды.

Вопросу агрессивного воздействия солей хлоридов на стальную арматуру посвящено большое число отечественных и зарубежных публикаций. Тем не менее вопрос о защите от хлоридной коррозии до настоящего времени остается актуальным.

*Цель работы* – анализ состояния вопроса по указанной проблеме с оценкой методов определения содержания хлоридов в бетоне и предложение способов повышения защитного действия бетона в агрессивных хлоридных средах.

*Материалы и методы.* В настоящей статье рассмотрены вопросы:

- максимально допустимого содержания хлоридов в бетоне;
- связывания хлоридов компонентами цементного камня, роли минералогического состава цемента;
- критической оценки методов определения содержания хлоридов в бетоне;
- снижения диффузионной проницаемости бетона для хлоридов как метода защиты от коррозии.

*Результаты.* Приведены результаты испытаний во влажной атмосфере армированного бетона, приготовленного на портландцементе с различным содержанием алита, белита и трехкальциевого алюмината с введением в бетон различного количества добавки  $\text{CaCl}_2$ .

Указано на трудности определения агрессивных к стальной арматуре свободных хлоридов, не связанных цементным камнем. Поставлен вопрос о необходимости разработки стандарта на метод определения свободных хлоридов в бетоне. До разработки такого стандарта агрессивность хлоридов к стали в бетоне можно оценивать электрохимическим методом.

Показано, что в качестве меры защиты от хлоридной коррозии могут использоваться бетоны особо низкой диффузионной проницаемости, получаемые с помощью современных комплексных добавок, понижающих водопотребность бетонных смесей и изменяющих заряд поверхности цементного камня.

Приведены результаты электрохимического метода определения потенциалов стали в бетоне, колориметрического метода определения хлоридов в бетоне, метода определения диффузионной проницаемости хлоридов в бетоне.

*Выводы.* Коррозионная активность хлоридов по отношению к стальной арматуре зависит от большого числа факторов, в том числе от общего содержания хлоридов, количества свободных, физически и химически связанных хлоридов и других факторов.

Для оценки степени опасности хлоридов, вносимых в бетон с исходными материалами, учитывая зависимость связывания хлоридов от большого числа технологических факторов, целесообразно выполнять

электрохимические испытания стальной арматуры в бетоне согласно ГОСТ 31383 и на основании полученных результатов принимать решение о мерах защиты стальной арматуры в хлоридных средах.

**Ключевые слова:** бетон, стальная арматура, хлоридная коррозия, критическое содержание хлоридов, свободные хлориды, связанные хлориды

**Для цитирования:** Розенталь Н.К., Чехний Г.В. Проблемы хлоридной коррозии стальной арматуры. Вестник НИЦ «Строительство». 2022;35(4):174–185. [https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-4\(35\)-174-185](https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-4(35)-174-185)

#### **Вклад авторов**

Розенталь Н.К. – научное руководство, экспериментальные исследования.

Чехний Г.В. – участие в экспериментальных исследованиях.

#### **Финансирование**

Исследование не имело спонсорской поддержки.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 11.11.2022

Поступила после рецензирования 02.12.2022

Принята к публикации 06.12.2022

## **CHLORIDE CORROSION OF REINFORCING STEEL**

N.K. ROZENTAL<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Engineering)

G.V. CHEKHNIY<sup>2,✉</sup>, Cand. Sci. (Engineering)

<sup>1</sup>JSC Research Center of Construction, 2nd Institutskaya st., 6, Moscow, 109428, Russian Federation

<sup>2</sup>Research Institute of Concrete and Reinforced Concrete (NIIZHB) named after A.A. Gvozdev, JSC Research Center of Construction, 2nd Institutskaya str., 6, bld. 5, Moscow, 109428, Russian Federation

### **Abstract**

*Introduction.* Many years of experience in examining corrosion conditions show the dangerous adverse effects of chloride media on reinforced concrete structures.

Although a large number of domestic and foreign publications have been devoted to the aggressive action of chloride salts on reinforcing steel, protection against chloride corrosion remains a relevant issue.

*Aim.* In this work, the state of this problem, along with the methods for determining the chloride content in concrete, was assessed in order to propose the means to increase its protective action in aggressive chloride media.

*Materials and methods.* This article discusses the following issues:

- maximum permissible chloride content in concrete;
- binding of chlorides by components in the matrix, the role of the mineral composition of cement;
- critical evaluation of methods for determining the chloride content in concrete;
- reduction of the diffusion permeability of chlorides in concrete as a method of corrosion protection.

*Results.* The article presents the data on moisture tests of reinforced concrete prepared using Portland cement having various contents of alite, belite, and tricalcium aluminate, as well as CaCl<sub>2</sub> additive.

Indicated were the challenges of identifying aggressive free chlorides in the matrix. The need to develop a standard method for determining free chlorides in concrete was discussed. Until such a standard is developed, the chloride aggressiveness to steel in concrete can be assessed by the electrochemical method.

It was shown that concretes of extremely low diffusion permeability obtained using advanced complex additives that reduce the water demand of concrete mixtures and change the charge of the matrix surface can be used as a protection measure against chloride corrosion.

Presented are the results of determining the potentials of steel in concrete by electrochemical method, chlorides in concrete by colorimetric method, and diffusion permeability of chlorides in concrete.

*Conclusion.* The corrosion activity of chlorides against reinforcing steel depends on a large number of factors, including the total chloride content and the amount of free, physically, and chemically bound chlorides.

Since chloride binding depends on a large number of technological factors, it is recommended to perform electrochemical tests of reinforcing steel in concrete as per GOST 31383 to assess the hazard level of chlorides introduced into concrete with initial materials; a decision on the protective measures for reinforcing steel in chloride environments should be made on the basis of the obtained results.

**Keywords:** concrete, reinforcing steel, chloride corrosion, critical chloride content, free chlorides, combined chlorides

**For citation:** Rozental N.K., Chekhonii G.V. Chloride corrosion of reinforcing steel. *Bulletin of Science and Research Center of Construction*. 2022;35(4):174–185. [In Russ.] [https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-4\(35\)-174-185](https://doi.org/10.37538/2224-9494-2022-4(35)-174-185)

#### **Author contribution statements**

Rozental N.K. – academic advising, experimental research.

Chekhonii G.V. – experimental research.

#### **Funding**

No funding support was obtained for the research.

#### **Conflict of interest**

The authors declare no conflict of interest.

*Received 11.11.2022*

*Revised 02.12.2022*

*Accepted 06.12.2022*

В мировой литературе вопросу об опасном влиянии солей хлоридов на коррозионное состояние железобетонных конструкций посвящено большое количество исследований. Тем не менее практика проектирования, изготовления и эксплуатации железобетона в хлоридных средах показывает, что существует значительное число нерешенных вопросов. Остановимся на некоторых из них.

Известно, что критическое содержание хлоридов, выше которого возникает опасность коррозии стальной арматуры, зависит от большого числа факторов, в том числе от минералогического состава клинкера, содержания щелочей, наличия минеральных добавок, водоцементного отношения, условий твердения бетона, условий эксплуатации конструкций.

Согласно СП 28.13330 и EN 206, максимально допустимое количество хлоридов в расчете на ионы  $Cl^-$  не должно превышать 0,4 % массы цемента в бетоне железобетонных конструкций и 0,1 % в бетоне предварительно напряженных железобетонных конструкций. Действующими в РФ стандартами установлено следующее максимальное допустимое содержание хлоридов в исходных материалах для приготовления бетона:

- в цементе – 0,10 % (ГОСТ 31108-2020\* и ГОСТ 22266-2013);
- в песке – 0,15 % (ГОСТ 8736-2014);
- в щебне и гравии – 0,10 % (ГОСТ 8267-93);
- в воде – 0,05–0,12 %\*\* (ГОСТ 23732-2011).

\* ГОСТ 31108-2020 в цементах ЦЕМ III допускает более 0,1 % Cl<sup>-</sup>.

\*\* 0,05 % – для воды бетона предварительно напряженных железобетонных конструкций, 0,12 % – для воды бетона железобетонных конструкций.

Рассчитаем количество хлоридов в бетоне при максимально допустимом количестве хлоридов в исходных материалах. Расчет выполним для двух составов бетона – с низким и высоким содержанием цемента (табл. 1 и 2).

При содержании максимально допустимого количества хлоридов в исходных материалах их общее содержание в бетоне превышает нормированное количество в бетоне железобетонных конструкций предварительно напряженных и без предварительного напряжения, равное соответственно 0,1 и 0,4 % массы цемента. Однако практика эксплуатации и обследования железобетонных конструкций показывает, что в отсутствие карбонизации защитного слоя стальная арматура в бетоне, изготовленном без добавок хлоридов, не корродирует. Коррозия начинается в случае карбонизации защитного слоя или при проникании в бетон дополнительного количества хлоридов из окружающей среды. Частично это объясняется тем, что реальное содержание хлоридов в материалах для приготовления бетона существенно ниже максимально допустимого. Анализ портландцементов 18 цементных заводов показал, что содержание хлоридов в цементах 16 российских заводов составляет 0,001–0,05 %, и лишь у двух заводов количество хлоридов в цементе приближается к 0,1 %. Содержание хлоридов в заполнителях из большинства месторождений также не достигает максимально допустимого.

Таблица 1

**Состав бетона и количество хлоридов, вносимое в бетон при максимально допустимом количестве хлоридов в исходных материалах**

Table 1

**Composition of concrete and chloride content introduced into concrete at maximum permissible amount of chlorides in initial materials**

Материал	Цемент, кг/м <sup>3</sup>	Песок, кг/м <sup>3</sup>	Щебень, кг/м <sup>3</sup>	Вода, л/м <sup>3</sup>	В/Ц
Бетон № 1	287	725	1106	172	0,6
Бетон № 2	464	811	938	186	0,41
<b>Количество хлоридов, кг/м<sup>3</sup></b>					
Бетон № 1	0,287	1,087	1,106	0,206	
Бетон № 2	0,464	1,216	0,938	0,223	

Таблица 2

**Общее содержание хлоридов в бетоне**

Table 2

**Total chloride content in concrete**

	Общее содержание хлоридов	
	кг/м <sup>3</sup>	% массы цемента
Бетон № 1	2,686	0,94
Бетон № 2	2,841	0,61

Повышенное содержание хлоридов в заполнителях обнаруживается в материалах, добытых из моря и из карьеров, находящихся на территории ныне отсутствующих древних морей. Щебень некоторых карьеров на юге России содержит до 0,12 % хлоридов, песок – до 0,13 %.

Другой требующий объяснения факт – депассивация стальной арматуры при весьма низком содержании хлоридов в насыщенном растворе гидроксида кальция как модельном растворе и в жидкости, отжатой из бетона. Ранее выполненный анализ отечественных и зарубежных материалов [1, 2] показал следующие результаты. В насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  коррозию стали вызывали хлориды при концентрации 0,002–0,0035 %  $\text{Cl}^-$ . В вытяжке из портландцемента пассивность стали нарушалась при содержании  $\text{NaCl}$  4–6 мг/л.

Отсутствие коррозии стальной арматуры в бетоне, содержащем ограниченное количество хлоридов, объясняют связыванием части хлоридов продуктами гидратации цемента.

В работе [3] названы следующие состояния хлоридов в бетоне:

- химически связанные с С-А-Н в форме  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
- связанные, адсорбированные на С-S-H;
- свободные ионы хлорида в жидкой фазе бетона.

Коррозию стальной арматуры вызывают свободные хлориды, находящиеся в жидкой фазе бетона.

В действительности хлориды связываются не только алюминатами кальция. Имеются сведения, что связывать хлориды могут также ферроалюминаты, гидроксид кальция, продукты гидратации силикатов кальция [4]. При этом в воде, находящейся в контакте с содержащими хлориды минералами цементного камня, образуется раствор, равновесная концентрация которого зависит от вида минерала.

На количество связанных хлоридов влияет вид заполнителя (песка), в том числе наличие полевых шпатов. Различие может составлять 25 %. Повышенная температура уменьшает связывание хлоридов. Так, в цементном камне, твердевшем при температуре 21 °С, концентрация хлоридов в жидкой фазе равнялась 1000 мг/л, а при температуре 80 °С увеличилась до 4000 мг/л. Количество связанных хлоридов уменьшается при увлажнении и высушивании бетона [5].

Связывание хлоридов уменьшается с повышением рН, по крайней мере в диапазоне рН 13,7–12,5, и увеличивается при повышенных концентрациях свободных хлоридов [5].

В ГОСТ 5382 даны методы определения в цементе общего содержания хлоридов и количества растворимых хлоридов. В ГОСТ 8269.1 приведены методы определения общего содержания и количества растворимых хлоридов в заполнителях. В обоих случаях (экстракция водой и растворение в азотной кислоте) анализ выполняется на тонкоразмолотых пробах, просеянных через сито № 008 по ГОСТ 6613 с ячейками 0,080 мм в свету. Водную вытяжку готовят при соотношении 1:10 массы сухой пробы и дистиллированной, не содержащей углекислоты воде перемешиванием в течение 10 минут. Стандарт на метод определения хлоридов в бетоне в России отсутствует.

В EN 1744 метод определения количества свободных хлоридов в заполнителе отличается от отечественного. Состоит он в следующем: высушивают две пробы заполнителя, просеивают через сито с отверстиями 16 мм, масса каждой пробы 2 кг. Помещают пробы в колбы и наливают воду в объеме, равном объему заполнителя. Перемешивают 60 мин, отфильтровывают. Химическим анализом определяют количество хлоридов в фильтрате.

Для анализа бетона приемлем метод определения общего содержания хлоридов в бетоне с растворением тонкоразмолотой пробы в азотной кислоте с последующим титрованием.

Однако разделить эти хлориды на связанные и несвязанные не представляется возможным. Причины этого в том, что при экстракции водой в раствор могут переходить сорбированные цементным камнем хлориды и неопределенная часть хлоридов, химически связанных с соединениями цементного камня.

В [6] экстракцией этанолом из бетона извлекали 7,5–9,4 % введенных хлоридов, а водой 65,5–74,9 %, считая, что в первом случае извлекаются свободные хлориды, а во втором – свободные и слабосвязанные. В [9] обсуждается способ оценки содержания связанных хлоридов в бетоне выдерживанием образцов в хлоридном растворе до наступления равновесия. Испытание этим методом требует много времени. Ускорить процесс предлагается ультразвуковой или электрохимической обработкой. Метод не позволяет оценить количество свободных хлоридов в неравновесном состоянии, т. е. в большинстве практически важных случаев. Ускорение процесса использованием измельченной пробы имеет тот же недостаток. В статье [10] предложено определять свободные хлориды в бетоне с помощью хлорсеребряного электрода специальной конструкции.

В наших работах наличие свободных хлоридов определяли с помощью раствора азотнокислого серебра или с дополнительным использованием бихромата калия. Метод показывал наличие хлоридов при общем содержании их в бетоне более 0,4 % массы цемента.

В работе [3] приведен метод определения свободных хлоридов, который состоит в том, что на поверхность скола бетона напыляют раствор флюоресцеина (1 г/л в 70 %-ном растворе этилового спирта в воде), затем водный раствор нитрата серебра (0,1 М  $\text{AgNO}_3$ ). В отсутствие хлоридов или в присутствии только связанных хлоридов поверхность бетона при естественном освещении быстро окрашивается в темный цвет. В присутствии свободных хлоридов поверхность бетона вследствие фотохимического процесса после нанесения растворов индикаторов окрашивается в розовый цвет. Показано, что при общем содержании хлоридов 0,01 % массы цемента свободные хлориды обнаруживаются в течение первого часа после затворения бетона, при содержании хлоридов 0,6 % – в течение не более 28 суток. В более поздние сроки хлориды переходят в связанное состояние и с помощью использованных индикаторов не обнаруживаются. В работе не указан минералогический состав использованного в экспериментах цемента.

Нами исследована коррозия стальной арматуры в бетонах на цементах различного минералогического состава (табл. 3).

Таблица 3

**Минералогический состав портландцемента**

Table 3

**Mineral composition of Portland cement**

№ цемента	Тип цемента	Содержание минералов, %			
		$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$
1	Белитовый низкоалюминатный	3,72	73,16	5,25	15,14
2	Белитовый высокоалюминатный	12,78	64,54	9,96	9,91
3	Алитовый высокоалюминатный	73,76	5,7	10,3	7,6
4	Алитовый низкоалюминатный	66,29	9,24	4,8	17,94

Образцы готовили из цементно-песчаных растворов состава 1 : 2 с В/Ц = 0,5 и 1 : 3 с В/Ц = 0,6. Добавку  $\text{CaCl}_2$  вводили в бетон в количестве от 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3 % от массы цемента, что соответствовало 0,32; 0,64; 0,96; 1,28; 1,6; 1,92 % ионов  $\text{Cl}^-$  массы цемента. Образцы испытывали во влажной среде в возрасте 180 суток. Наличие свободных хлоридов определяли качественно на сколах образцов раствором азотнокислого серебра (табл. 4). Метод позволяет определять наличие хлоридов около 0,4 % и более. Состояние стальной арматуры

Таблица 4

**Минимальное общее содержание ионов  $\text{Cl}^-$ , % массы цемента, при котором в бетоне обнаружены свободные хлориды**

Table 4

**Minimum total ion content of  $\text{Cl}^-$ , wt % of cement at which free chlorides are found in concrete**

№	Вид цемента по табл. 3	В/Ц	Минимальное общее содержание ионов $\text{Cl}^-$ , % массы цемента, при котором в бетоне обнаружены свободные хлориды	
1	Белитовый низкоалюминатный	0,5	0,64	–
		0,6	–	0,32
2	Белитовый высокоалюминатный	0,5	1,28	–
		0,6	–	1,28
3	Алитовый высокоалюминатный	0,5	$\geq 1,92$	–
		0,6	–	$\geq 1,92$
4	Алитовый низкоалюминатный	0,5	0,96	–
		0,6	–	0,64

Таблица 5

**Максимальное общее содержание ионов  $\text{Cl}^-$ , % массы цемента, при котором коррозия стальной арматуры отсутствовала**

Table 5

**Maximum total ion content of  $\text{Cl}^-$ , wt % of cement, at which no corrosion of steel reinforcement was detected**

№	Вид цемента по табл. 3	В/Ц	Максимальное содержание ионов $\text{Cl}^-$ , % массы цемента, при котором коррозия стальной арматуры отсутствовала	
1	Белитовый низкоалюминатный	0,5	0,32	–
		0,6	–	–
2	Белитовый высокоалюминатный	0,5	0,64	–
		0,6	–	0,32
3	Алитовый высокоалюминатный	0,5	1,29	–
		0,6	–	0,64
4	Алитовый низкоалюминатный	0,5	1,92	–
		0,6	–	1,38



оценивали в зависимости от наличия продуктов коррозии на поверхности стальной арматуры после вскрытия образцов (табл. 5).

В бетоне на алитовом высокоалюминатном цементе свободные хлориды не обнаружены указанным методом даже при общем содержании 1,92 %. В бетоне на алитовом низкоалюминатном цементе, но содержащем большое количество алюмоферрита кальция  $C_4AF$ , хлориды обнаружены при общем содержании 0,64–0,96 %.

Наибольшее содержание хлоридов – 1,92 %  $Cl^-$ , не вызвавшее коррозии стальной арматуры в бетоне с  $B/C = 0,5$ , показали образцы, изготовленные на алитовом цементе с высоким содержанием  $C_4AF$ . Наименьшее количество хлоридов, при котором развивался процесс коррозии стали, показали образцы на белитовых цементах с низким содержанием  $C_3A$ . Испытания показали, что все основные минералы цементного клинкера оказывают влияние на коррозионную активность ионов  $Cl^-$  в бетоне. При пониженном значении  $B/C$  коррозия арматуры развивалась при большем содержании хлоридов.

Коррозионные испытания стальной арматуры [1] армированных образцов в морской среде показали:

- в бетоне с расходом цемента  $450 \text{ кг/м}^3$  в морской атмосфере через 3,2 года арматура корродировала при содержании ионов  $Cl^-$  1 % массы цемента;
- в бетоне с  $B/C = 0,5$  с воздухововлекающей добавкой в зоне переменного уровня моря при толщине защитного слоя 30 мм после 30 месяцев испытаний арматура корродировала при содержании ионов  $Cl^-$  1,2 % массы цемента.

В исследованиях разных авторов указываются различные значения критического содержания хлоридов в бетоне. Так, в работе [11] названы значения 0,5–1,2 % массы цемента.

В публикациях о влиянии хлоридов на коррозию стали в бетоне, помимо химического связывания хлоридов в малорастворимые соединения, отмечается роль отношения  $Cl^-/OH^-$ . Указано, что на связывание хлоридов влияет минералогический состав цемента, количество щелочей в цементе, количество введенного в состав бетона хлорида, вид катиона, связанного с ионом  $Cl^-$ , водоцементное отношение бетонной смеси, температурные условия твердения бетона, условия эксплуатации бетона (выщелачивание, карбонизация). В различных источниках сообщается о связывании от 30 до 95 % введенных хлоридов, в основном 60–85 %. Анализ опубликованных результатов затрудняется, так как данные получены на образцах из бетона разного состава, на различных цементах разными методами – от анализа цементного камня до анализа вытяжек и жидкой фазы, отжатой при высоком давлении из бетона.

Одной из трудно решаемых задач является определение количества свободных хлоридов в жидкой фазе бетона. Предпринимались попытки определить количество растворимых хлоридов в жидкости, отжатой из бетона при высоком давлении. В связи с этим представляет интерес работа, выполненная ранее в нашей стране [12]. Рассматривался вопрос о далекодействующем влиянии поверхностных сил минеральных систем на состав растворов в пористых телах. Изучали состав воды, отжатой из глины и глиняных паст при давлении около 150 МПа. Остаточное количество сорбированной воды соответствовало 16–28 условным монослоям. Было установлено, что содержание солей в воде было тем меньше, чем больше было давление, при котором отжимали воду. Различие солесодержания объясняли пониженной растворяющей способностью воды в тонких сорбированных слоях. Из этого



следует, что анализ жидкости, получаемой из бетона отжатием при давлении 300 МПа, может не отражать истинную концентрацию хлоридов в жидкой фазе бетона. Для цементного камня данное предположение требует экспериментальной проверки. Например, можно попытаться определить количество активных ионов  $Cl^-$  установленным в бетон селективным электродом. Ранее такие попытки оказались успешными при измерении pH установленными в бетон стеклянными электродами [13].

В работе [15] приведен анализ данных о критическом общем содержании хлоридов, опубликованный в 13 зарубежных работах. Разные авторы дают результаты от 0,17 до 2,5 % хлоридов массы цемента. Авторы [14] делают вывод, что количество хлоридов в бетоне следует представлять как их общее количество, отнесенное к массе цемента. В британском стандарте BS 8110 и стандарте Норвегии NS 3420 в качестве критического максимально допустимого названо 0,4 % массы цемента. В работе [14] указано, что при общем содержании хлоридов 0,4 % риск коррозии арматуры минимальный. В EN 206 указано значение 0,4 %, а в случае, если среда эксплуатации агрессивная, 0,2 % массы цемента.

Сказанное не позволяет пока сделать однозначные выводы о критическом содержании хлоридов в бетоне, а существующие критерии можно принять как ориентировочные.

Отмечается зависимость критического содержания хлоридов от содержания щелочей. По данным Д.А. Хаусмана [6], с увеличением pH раствора, например 11,6; 12,6; 13,2, критическая концентрация хлоридов увеличивается соответственно 72, 710, 890 мг/л. В качестве критерия им предложено отношение  $Cl^-/OH^-$ , которое не должно быть более 0,6. Объясняется это конкурирующей сорбцией на поверхности стальной арматуры ионов  $Cl^-$  и  $OH^-$ . Поскольку количество ионов  $OH^-$  зависит от содержания в цементе щелочей  $Na^+$  и  $K^+$ , в бетонах на цементах с высоким содержанием щелочей опасность хлоридной коррозии стальной арматуры должна быть ниже.

Минеральные добавки, связывающие гидроксид кальция и отчасти щелочи, понижают значение pH бетона и тем способствуют развитию хлоридной коррозии стальной арматуры [2]. Например, микрокремнезем при дозировке более 20 % от массы цемента может снижать pH бетона до значений, при которых бетон уже не оказывает пассивирующего действия на стальную арматуру. В то же время при умеренном применении минеральные добавки в сочетании с суперпластификаторами могут уменьшать диффузионную проницаемость бетона, понижать электрический потенциал поверхности цементного камня и замедлять поступление хлоридов в бетон из окружающей среды. Это позволяет получать бетоны с коэффициентом диффузии хлоридов до  $5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$  и обеспечивать эффективную защиту стальной арматуры в агрессивных хлоридных средах. Например, бетоны с модификатором МБ-01, содержащим в своем составе суперпластификатор и микрокремнезем в количестве 10 % массы цемента, имели следующие величины эффективного коэффициента диффузии (табл. 6). При определении коэффициента диффузии хлоридов использован разработанный нами для ГОСТ 31383 метод, основанный на измерении электрического сопротивления бетона и водных вытяжек из бетона.

Исследования [16] показали, что бетон, изготовленный на шлакопортландцементе, при прочих равных условиях может иметь более низкую диффузионную проницаемость для хлоридов, чем аналогичный бетон на портландцементе. Это объясняется как более плотной структурой хорошо гидратированного цемента, так и более низким потенциалом поверхности цементного камня.

Таблица 6

**Коэффициенты диффузии хлоридов в бетоне с модификатором МБ-01**

Table 6

**Chloride diffusion coefficients in concrete having modifying agent MB-01**

В/Ц	Коэффициенты диффузии хлоридов в бетоне, м <sup>2</sup> /с, в возрасте		
	13 сут.	44 сут.	354 сут.
0,254	$5,52 \cdot 10^{-12}$	$3,68 \cdot 10^{-12}$	$0,596 \cdot 10^{-13}$
0,292	$10,67 \cdot 10^{-12}$	$4,01 \cdot 10^{-12}$	$0,815 \cdot 10^{-13}$
0,332	$10,30 \cdot 10^{-12}$	$4,67 \cdot 10^{-12}$	$0,744 \cdot 10^{-13}$

Определение содержания хлоридов в бетоне имеет целью оценить защитное действие бетона на стальную арматуру. Методы определения защитного (пассивирующего) действия бетона приведены в ГОСТ 31383.

Следует обратить внимание еще на одну особенность воздействия хлоридов на коррозионное состояние арматуры в бетоне. При обследовании железобетонных конструкций, находившихся в хлоридной среде, с помощью индикатора – азотнокислого серебра – в образовавшихся коррозионных язвах на поверхности арматуры под слоем продуктов коррозии обнаруживается накопление хлоридов, которые хорошо фиксируются названным индикатором в виде образования белых пятен осадка хлорида серебра. Причина концентрации хлоридов в коррозионных язвах очевидна – перемещение анионов Cl<sup>-</sup> в анодные зоны гальванических пар на поверхности корродирующей стали в бетоне.

С понижением водоцементного отношения в указанных пределах бетон с модификатором МБ-01 имеет весьма низкие значения коэффициента диффузии хлоридов, причем с увеличением возраста бетона до 1 года эти значения могут понижаться в 10–100 раз. В подобных бетонах одновременно с уменьшением диффузионного переноса хлоридов замедляется перенос кислорода, необходимого для развития коррозии стальной арматуры. Этому способствует уменьшение размера капилляров и перекрытие их менисками воды. Бетон с указанной проницаемостью может эффективно защищать стальную арматуру от коррозии в хлоридных средах. Казалось бы, хорошо изученная проблема хлоридной коррозии стальной арматуры в бетоне хранит еще много нерешенных вопросов.

## Заключение

Коррозионная активность хлоридов по отношению к стальной арматуре зависит от большого числа факторов, в том числе от общего содержания хлоридов, количества свободных, физически и химически связанных хлоридов, процесса перехода хлоридов от одной формы связи с цементным камнем к другим формам, минералогического состава клинкера, содержания щелочей, условий твердения и эксплуатации бетона и других факторов.

Для выявления агрессивности хлоридов, вносимых в бетон с исходными материалами, представляется целесообразным дополнять результаты химических анализов коррозионными, в том числе электрохимическими, испытаниями стальной арматуры в бетоне.

При пересмотре СП 28.13330 в 2017 г. максимальное общее содержание хлоридов в бетоне железобетонных конструкций принято равным 0,4 % массы цемента. В случае,

когда суммарное содержание хлоридов в исходных материалах при изготовлении бетона превышает указанное значение, следует выполнять проверку защитного действия бетона по отношению к стальной арматуре методами, изложенными в ГОСТ 31383.

## Список литературы

1. *Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К., Кашурников Н.М.* Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. Москва: Стройиздат; 1985.
2. *Розенталь Н.К.* Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. Москва: ФГУП ЦПП; 2006.
3. *Collepardi M.* Quick Method to determine free and bound Chlorides in Concrete. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 10–16. <https://doi.org/10.1617/2912143454.002>
4. *Richartz W.* Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. Zement-Kalk-Gips. 1979;22(10):447–456.
5. *Tang L., Nilsson L.O.* Chloride binding isotherms – an approach by applying the modified BET equation. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 36–42. <https://doi.org/10.1617/2912143454.005>
6. *Hausman D.A.* Corrosion of steel in concrete - how does it occur? Materials protection. 1967;6(11):19–23.
7. *Larcen C.K.* Effect of type of aggregate, temperature and drying/rewetting on chloride binding and pore solution composition. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 27–35. <https://doi.org/10.1617/2912143454.004>
8. *Gouda K., Mourad H.M.* Galvanic cells encountered in the corrosion of steel reinforcement. Differential salt concentration cells. Corrosion Science. 1975;15(5):307–315. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(75\)80012-6](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(75)80012-6)
9. *Glass G.K., Buenfeld N.R.* The Determination of Chloride Binding relationships. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 3–9. <https://doi.org/10.1617/2912143454.001>
10. *Elsener B., Zimmermann L., Flückiger L., Bürchler D.* Chloride penetration – non destructive determination of the chloride content in mortar and concrete. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 17–25. <https://doi.org/10.1617/2912143454.003>
11. *Больцони Ф., Бренна А., Фумагалли Г., Гойданич С., Лазари Л., Ормеллезе М., Педеферри М.* Ингибиторы коррозии железобетонных конструкций. Коррозия: материалы, защита. 2015;(2):14–27.
12. *Эйгелес М.А., Моисеев В.М., Блох А.М., Федоров Л.И., Миловидней Н.Д., Марченко В.Б.* О дальнедействующем влиянии поверхностных сил минеральных систем. В: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Москва: Наука; 1972. с. 271–276.
13. *Алексеев С.Н., Розенталь Н.К.* Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. Москва: Стройиздат; 1976.
14. *Glass G.K., Buenfeld N.R.* Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 429–440. <https://doi.org/10.1617/2912143454.043>
15. *Everett L.H., Treadaway K.W.J.* Deterioration due to corrosion in reinforced concrete. In: Building Research Establishment Information Paper IP 12/80. BRE, Garston, Watford; 1980.
16. *Курбанов Ф.М., Алексеев С.Н., Кравченко Т.Г., Розенталь Н.К., Шевченко Г.С.* Исследование диффузии хлоридов из грунта в бетон железобетонных труб. Москва: НИИЖБ; 1988.

## References

1. *Alekseev S.N., Ratinov V.B., Rozental N.K., Kashurnikov N.M.* Corrosion inhibitors of steel in reinforced concrete structures. Moscow: Stroiizdat Publ.; 1985 (in Russian).
2. *Rozental N.K.* Corrosion resistance of cement concretes of low and especially low permeability. Moscow: FSUE CPP; 2006 (in Russian).
3. *Collepardi M.* Quick Method to determine free and bound Chlorides in Concrete. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 10–16. <https://doi.org/10.1617/2912143454.002>

4. *Richartz W.* Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. Zement-Kalk-Gips. 1979;22(10):447–456 (in German).
5. *Tang L., Nilsson L.O.* Chloride binding isotherms – an approach by applying the modified BET equation. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 36–42. <https://doi.org/10.1617/2912143454.005>
6. *Hausman D.A.* Corrosion of steel in concrete - how does it occur? Materials protection. 1967;6(11):19–23.
7. *Larcen C.K.* Effect of type of aggregate, temperature and drying/rewetting on chloride binding and pore solution composition. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 27–35. <https://doi.org/10.1617/2912143454.004>
8. *Gouda K., Mourad H.M.* Galvanic cells encountered in the corrosion of steel reinforcement. Differential salt concentration cells. Corrosion Science. 1975;15(5):307–315. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(75\)80012-6](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(75)80012-6)
9. *Glass G.K., Buenfeld N.R.* The Determination of Chloride Binding relationships. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 3–9. <https://doi.org/10.1617/2912143454.001>
10. *Elsener B., Zimmermann L., Flückiger L., Büchler D.* Chloride penetration – non destructive determination of the chloride content in mortar and concrete. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 17–25. <https://doi.org/10.1617/2912143454.003>
11. *Bolzoni F., Brenna A., Fumagalli G., Goidanich S., Lazari L., Ormellose M., Pedeferry M.* Corrosion inhibitors of reinforced concrete structures. Korroziya: materialy, zashchita [Corrosion: materials, protection]. 2015;(2):14–27 (in Russian).
12. *Eigeles M.A., Moiseev V.M., Blokh A.M., Fedorov L.I., Milovidnei N.D., Marchenko V.B.* On the long-range effect of surface forces of mineral systems. In: Surface forces in thin films and dispersed systems. Moscow: Nauka Publ.; 1972. p. 271–276 (in Russian).
13. *Alekseev S.N., Rozental N.K.* Corrosion resistance of reinforced concrete structures in an aggressive industrial environment. Moscow: Stroizdat Publ.; 1976 (in Russian).
14. *Glass G.K., Buenfeld N.R.* Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete. In: Chloride Penetration into Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop; 1995. p. 429–440. <https://doi.org/10.1617/2912143454.043>
15. *Everett L.H., Treadaway K.W.J.* Deterioration due to corrosion in reinforced concrete. In: Building Research Establishment Information Paper IP 12/80.BRE, Garston, Watford; 1980.
16. *Kurbanov F.M., Alekseev S.N., Kravchenko T.G., Rozental N.K., Shevchenko G.S.* Investigation of chloride diffusion from soil into concrete of reinforced concrete pipes. Moscow: NIIZhB; 1988 (in Russian).

## Информация об авторах / Information about the authors

**Николай Константинович Розенталь**, д-р техн. наук, профессор кафедры «Строительные сооружения, конструкции и материалы» АО «НИЦ «Строительство», Москва

**Nikolai K. Rozental**, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Department of “Buildings, Structures, and Materials”, JSC Research Center of Construction, Moscow

**Галина Васильевна Чехний** ✉, канд. техн. наук, заведующий сектором коррозии бетона лаборатории коррозии и долговечности бетонных и железобетонных конструкций НИИЖБ им. А.А. Гвоздева АО «НИЦ «Строительство», Москва

e-mail: chehny@mail.ru

тел.: +7 (499) 174-76-97

**Galina V. Chekhniy** ✉, Cand. Sci. (Engineering), Section Head, Concrete Corrosion Section of Laboratory of Corrosion and Durability of Concrete and Reinforced Concrete Structures NIIZHB named after A.A. Gvozdev, JSC Research Center of Construction, Moscow

e-mail: chehny@mail.ru

tel.: +7 (499) 174-76-97

✉ Автор, ответственный за переписку / Corresponding author