

# ARMATUURRAUA KORROSIONIST SILIKALTSIIDIS

V. Loodmaa, U. Palm, V. Past

Anorgaanilise keemia kateeder

Eesti NSV-s väljatöötatud ja praktikas laialt kasutatava ehitusmaterjali — silikaltsiidi [1] — korrodeerivat toimet armatuurrauas on kirjanduse andmeil senini suhteliselt vähe uuritud. I. Rivlin [2, 3, 4] on määranud kaalukaomeetodil armatuurraua korrosiooni vibreeritud ja valatud silikaltsiitoodetes 3- ja 6-kuisel vaatlusajal ning 3,4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>- ja 8-kuisel vaatlusajal vahtsilikaltsiidis (mahukaal ~ 1 g/cm<sup>3</sup>) niiskes õhus (80—90% relatiivset niiskust) ja vahelduvas režiimis. Saadud andmeid võrdleb ta portlandtsement-liiva baasil valmistatud toodetes esineva korrosiooniga ja järeldab, et silikaltsiiti armeeritud raud korrodeerub valatud silikaltsiidi korral 1,6 ja vahtsilikaltsiidi korral 1,9 korda intensiivsemalt portlandtsement-liiva armeeritud rauast ning raudarmatuur silikaltsiidis kuulub püsivuse gruppi korrosiooni kiirusega alla 0,1 mm/aastas.

Et Rivlin on uurinud raudarmatuuri korrosiooni silikaltsiidis võrdlemisi kitsas vaatlusaegade vahemikus, siis otsustati käesolevas töös vaadelda armatuurraua korrosiooni kiirust kaalukaomeetodil peamiselt lühikeste (alla 1 kuu) ja pikkade (üle 6 kuu) vaatlusaegade vältel vahtsilikaltsiidis, valatud silikaltsiidis ning vibreeritud silikaltsiidis. Et mitmesuguste korrosiooni inhibiitorite kasutamise küsimusi silikaltsiidi korral ei ole meie kättesaadavas kirjanduses valgustatud, siis on püütud antud töös välja selgitada ehitusmaterjalides armatuuri kaitsmiseks kasutatavate inhibiitorite Na-bensoaadi, NaNO<sub>2</sub> ja K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> toime efektiivsust silikaltsiidis. Kirjanduse andmeil [6—14] kasutatakse nimetatud inhibiitoreid raua kaitsmiseks korrosiooni eest neutraalses või aluselises keskkonnas.

Et laiendada meetodilisi võimalusi raudarmatuuri korrosiooni protsessi kiiruse ja iseloomu uurimiseks ehitusmaterjalides, on käesolevas töös püütud selgitada statsionaarsete potentsiaalide ja polarisatsioonikõverate mõõtmise rakendatavust ning otstarbekust eespool nimetatud vajaduseks. Kirjanduse andmeil sellelaadilisi mõõtmisi korrosiooniprotsessi kiiruse uurimiseks ehitusmaterjalides pole meie poolt kasutataval viisil senini teostatud.

## EKSPERIMENTAALNE OSA

Armatuuri korrosiooni kiiruste määramiseks nii kaalukao kui ka elektrokeemilistel meetoditel kasutati proovikehi mõõtmetega 80×27×27 mm, milledesse armeeriti 115 mm pikkused ja 8-mm-se läbimõõduga armatuurrauaast «сталь-2» pulgad. Armatuurpulkade otsad ulatusid kõikide proovide korral 17 mm pikkuselt proovi-

keha kummastki otsast välja. Kirjeldatud kujuga proovikehad valmistati lähtudes elektrokeemiliste mõõtmiste teostamise vajadusest. Enne armeerimist puhastati raudpulgad oksüüdist, lihviti siledaks, markeeriti, pesti rasvadest vabastamiseks etüülalkoholi ja eetriga ning kaaluti. Nii ettevalmistatud armatuurpulgad armeeriti vastava mahukaaluga silikaltsiiti ja autoklaaviti 8—10 atm. rõhu juures 12—14 tundi temperatuuril 180°C. Kasutatud ehitusmaterjale iseloomustavad tabelis 1 toodud andmed.

Tabel 1

Nr.	Kattematerjali nimetus	Mahukaal g/cm <sup>3</sup>	Segu eripind cm <sup>2</sup> /g	Aktiivse CaO %
1.	Vahtsilikaltsiit	1,20	1048	18
2.	Valatud silikaltsiit	1,60	362,5	13,5
3.	Vibreeritud silikaltsiit	1,80	362,5	13,5
4.	Valatud portlandtsementbetoon (portlandtsement «400» ja liiv vahekorras 1:3*)	1,80	100	
5.	Vahtportlandtsementbetoon (portlandtsement «400» ja liiv vahekorras 1:3**)	1,20	890	

Enne autoklaavimist kaeti armatuurpulkade väljaulatuvad otsad korrosiooniprotsessi kulgemise vältimiseks autoklaavis õhukese silikaltsiitvõõbaga ja enne termostateerimist väljaulatuvad otsad parafineeriti. Niisugune armatuurpulkade väljaulatuvate otste kaitsmise viis õigustas end täielikult, sest ka kõige pikema, 300-päevase vaatlusaja möödumisel ei täheldatud armatuurpulkade otstel märgatavaid korrodeerumise jälgi.

Peale autoklaavimist asetati proovikehad üksteisest 1-cm-ste õhkvahedega eraldatud ridadena spetsiaalsesse vesimantliga termostaati. Kogu katseaja vältel oli termostaadi t° 35°C ja niiskus 80—90% küllastusest. Termostaat oli varustatud kahe segajaga termostaadi atmosfääri ühtlustamiseks, kuna õhu atmosfäärilise koostise säilitamiseks õhutati termostaati regulaarselt kord nädalas. Korrosiooniprotsessi kiiruste määramine teostati vahetult peale autoklaavimist, 30-, 90-, 150- ja 300-päevase vaatlusaja möödumisel. Vastava vaatlusaja möödumisel avati proovikeha, hinnati tabelis 2 toodud visuaalse skaala\*\*\* järgi korrosiooni jaotumist ja ulatust armatuurpulga pinnal, töödeldi armatuurpulka toatemperatuuril korrosiooniproduktide eemaldamiseks

\* Edaspidi nimetatakse «valatud betoon».

\*\* Edaspidi nimetatakse «vahtbetoon».

\*\*\* Esitatud skaala on praktikas kasutatav korrosiooniprotsessi visuaalseks hindamiseks metallide pinnal.

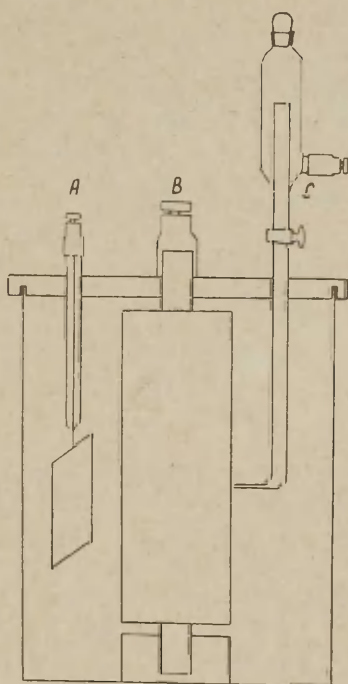
10%-lise ammooniumtsitraadilahusega, puhastati etüülalkoholiga ja kaaluti. Leitud kaaludiferentsist lahutati raua tsitraatse lahustumise parandus ja saadud kaalukaost arvatati korrosioonj kiirus.

Tabel 2

Nr.	Pinna iseloomustus pallides	Pinna kirjeldus
1.	10	Sile ja läikiv pind
2.	9—8	Siledal pinnal esinevad üksikud väikesed roostelaigud
3.	7—6	Pinnal esinevad selgesti esiletulevad roostelaigud
4.	5—4	Pind on kaetud ühtlase ja tiheda roostekihiga Pind on kaetud pideva ebahürtlase tumepruuni kihiga
5.	3—2	Korrosioon on tunginud metalli sisemusse
6.	1—0	Eelmises punktis toodud pinna iseloomustusele lisaks esineb korrosiooniproduktide tungimine armatuuri kattematerjali massi

Paralleelselt lihtproovidega valmistati ka inhibiitoreid sisaldavaid proovikehi. Inhibiitorid kanti kas 1 mm paksuse portlandtsementvõõbana armatuurile või lisati kattematerjali kogu massi. Võõpades kasutati Na-bensoaati 0,5%-lises,  $K_2CrO_4$  2%-lises ja  $NaNO_2$  2 ja 5%-listes kontsentratsioonides, kattematerjali kogu massile lisati ainult  $K_2CrO_4$  2%-lises,  $NaNO_2$  2 ja 5%-listes kontsentratsioonides (kõik kontsentratsioonid on antud märja segu kohta). Igasugused muud operatsioonid, mis teostati inhibiitoreid sisaldavate proovidega, olid analoogilised lihtproovidele.

Silikaltsiidi sobivuse hindamiseks armeeritud toodete valmistamiseks tehti võrdluseks vahekorras 1:3 portlandtsemendist (mark «400») ja liivast proovikehi. Need proovikehad valmistati ja säilitati silikaltsiitproovidega samades tingimustes ning nendega teostati analoogilised mõtmised.



Joonis 1. Elektrolüüsirakk polarisatsioonikõverate mõtmiseks. A — Pt-elektrood; B — proovikeha; C — kalomelelektrood

Proovidesse armeeritud armatuurräua statsionaarsed potentsiaalid ja polarisatsioonikõverad mõõdeti vastava mahukaaluga tooteliigi küllastatud vesilahuses joonisel 1 kujutatud elektrolüüsirakus. Polariseeriva abielektroodina kasutati suurepinnalist Pt-elektroodi, armatuurräua potentsiaalid määrati küllastatud kalomelektroodi suhtes. Proovikehasse armeeritud räua potentsiaal määrati vooluta (statsionaarne potentsiaal) ning anoodsetel ja katoodsetel voolutugevustel vahemikus  $10^{-5}$  A kuni  $10^{-2}$  A. Voolutugevusi mõõdeti ahelas milliampermeetriga M-82, elektrootpotentsiaale mõõdeti kalomelektroodi suhtes kõrgoomilise potentsiomeetriga ППТБ-1.

Et armatuurräua korrosioon ehitusmaterjalides sõltub oluliselt kattematerjali aluselisusest, siis määrati ka vastava peenestatud tooteliigi küllastatud vesilahuse pH. Kõik pH määramised teostati klaaselektroodiga lamppotentsiomeetril ЛП-5 ning mõningaid määramisi kontrolliti vesinikelektroodiga.

Paralleelkatsete arv kõikidel kaalukao mõõtmistel lihtproovide korral oli 5—6, inhibiitoreid sisaldavate proovide korral 3 ja elektrokeemilistel mõõtmistel 3.

Erinevate silikaltsiidi tooteliikide ja inhibiitorite korral leitud armatuurräua korrosiooni kiirused mitmesugustel vaatlusaegadel on esitatud tabelis 3. Kõik tabelis antud korrosiooni kiiruste väärtused on aritmeetilised keskmised vastaval vaatlusajal teostatud paralleelmõõtmiste andmetest.

Tabel 3

Nr.	Kattematerjali liik	Inhibiitor	Korrosiooni kiirus vastaval vaatlusajal					
			g					
			m <sup>2</sup> ööpäevas					
			peale autokl.	30 päeva	90 päeva	150 päeva	300 päeva	
1.	Vahtsilikaltsiit	—	4,50	0,38	0,45	0,26	0,16	
2.	Valatud silikaltsiit	—	1,20	0,13	0,38	0,22	0,21	
3.	Vibreeritud silikaltsiit	—	0,48	0,12	0,18	0,11	0,10	
4.	Vahtbetoon	—	5,40	0,22	0,25	0,13	0,10	
5.	Valatud betoon	—	0,12	0,12	0,16	0,11	0,06	
6.	Vahtsilikaltsiit	Na-bensoaat	võõbana	0,12	0,15	0,11	0,10	0,10
7.	„	2% K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	„	1,20	0,10	0,32	0,25	0,22
8.	„	2% NaNO <sub>2</sub>	„	0	0,22	0,34	0,22	0,18
9.	„	5% NaNO <sub>2</sub>	„	0	0	0	0	0
10.	Valatud silikaltsiit	Na-bensoaat	„	0,12	0,08	0,18	0,15	0,07
11.	„	2% K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	„	0	0,07	0,18	0,15	0,08
12.	„	2% NaNO <sub>2</sub>	„	0	0	0	0	0
13.	„	5% NaNO <sub>2</sub>	„	0	0	0	0	0
14.	„	2% K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	massis	0	0	0	0	0
15.	„	2% NaNO <sub>2</sub>	„	0	0	0	0	0
16.	„	5% NaNO <sub>2</sub>	„	0	0	0	0	0

Tabelis 2 toodud skaala järgi korrosiooniprotsessi ulatuse ja iseloomu visuaalse hindamise tulemused armatuurpulga pinnal on esitatud tabelis 4.

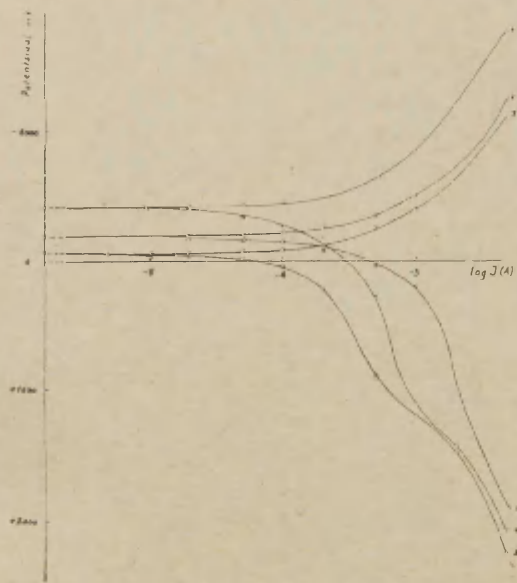
Tabel 4

Nr.	Kattematerjali liik	Inhibiitor	Pinna iseloomustus pallides vastaval vaatlusajal				
			peale autokl.	30 päeva	90 päeva	300 päeva	
1.	Vahtsilikaltsiit	—	6	6,5	5	4	
2.	Valatud silikaltsiit	—	8	8	5	3	
3.	Vibreeritud silikaltsiit	—	9	7,5	6	4	
4.	Vahtbetoon	—	8	8	5	4	
5.	Valatud betoon	—	10	7	5,5	5	
6.	Vahtsilikaltsiit	Na-bensoaat	võõ- bana	9,5	7,5	6	5
7.	„	2% K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	„	9,5	9	6	5
8.	„	2% NaNO <sub>2</sub>	„	10	7	8	5
9.	„	5% NaNO <sub>2</sub>	„	10	10	10	10
10.	Valatud silikaltsiit	Na-bensoaat	„	9,5	8,5	5,5	6
11.	„	2% K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	„	10	7	6	5
12.	„	2% NaNO <sub>2</sub>	„	10	10	10	10
13.	„	5% NaNO <sub>2</sub>	„	10	10	10	10
14.	„	2% K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	massis	10	10	10	10
15.	„	2% NaNO <sub>2</sub>	„	10	10	10	10
16.	„	5% NaNO <sub>2</sub>	„	10	10	10	10

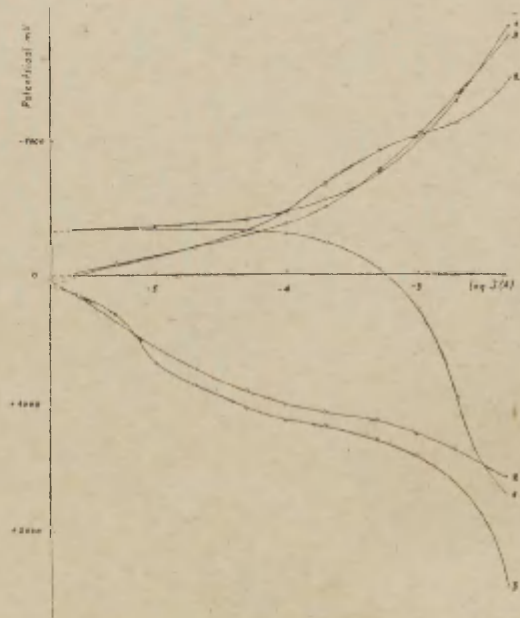
Uuritud proovikehade kattematerjali küllastatud vesilahuse aluselise määramine näitas, et nii silikaltsiidis kui ka betoonis on pH väärtused võrdlemisi kõrged — vahtsilikaltsiidis 11,0, valatud silikaltsiidis ~ 10,4 ja betoonis ~ 11,5 pH ühikut. Nimeetatud andmed saadi klaaselektroodiga mõõtmistel ja paralleelkatsete reprodutseeritavus oli 0,1—0,2 pH ühikut. Samade vesilahuste pH-de väärtuste määramisel vesinikelektroodiga saadi keskmiselt 0,4 pH ühiku võrra madalamad tulemused, kui seda on eespool märgitud suurused. Erinevaid vaatlusaegadel teostatud pH väärtuste mõõtmiste resultaadid näitasid, et ajaline kattematerjali pH suuruste muutus ei ületa määramistäpsuse piire.

Proovikehade statsionaarsete potentsiaalide sõltuvus vaatlusajast on esitatud tabelis 5, kus kõik potentsiaalide väärtused on antud millivoltides normaalvesinikelektroodi nullpotentsiaali suhtes.

Eespool kirjeldatud meetodika kohaselt mõõdetud polarisatsioonikõveraist on mõningad esitatud joonistel 2 ja 3. Joonisel 2 on kujutatud erinevaid vaatlusaegadel valatud silikaltsiidis mõõdetud katood- ja anoodpolarisatsioonikõverad, joonisel 3 on esitatud vastavad kõverad vahtsilikaltsiidis 5%-lise NaNO<sub>2</sub> võõba korral.



Joonis 2. Erinevatel vaatlusaegadel mõõdetud raudarmatuuri polarisatsioonikõverad valatud silikaltsiidis. (1—30, 2—90, 3—300 päeva.)



Joonis 3. Erinevatel vaatlusaegadel mõõdetud raudarmatuuri polarisatsioonikõverad 5%-lise  $\text{NaNO}_2$  vööba korral vahtsilikaltsiidis. (1 — pärast autoklaavimist, 2—30, 3—300 päeva.)

Tabel 5

Nr.	Kattematerjali liik	Inhibiitor	Statsionaarne pot. mV vastaval vaatlusajal				
			peale autokl.	30 päeva	90 päeva	300 päeva	
1.	Vahtsilikaltsiit	—	— 400	— 350	— 155	— 40	
2.	Valatud silikaltsiit	—	—	— 405	— 190	— 85	
3.	Vibreeritud silikaltsiit	—	— 175	— 250	— 170	— 30	
4.	Vahtbetoon	—	— 425	—	— 185	— 70	
5.	Valatud betoon	—	—	— 305	— 70	+ 90	
6.	Vahtsilikaltsiit	Na-bensoaat	võõ- bas	— 250	—	— 40	— 90
7.	"	2% $K_2CrO_4$	"	— 380	— 165	— 120	— 70
8.	"	2% $NaNO_2$	"	— 340	— 255	— 85	— 140
9.	"	5% $NaNO_2$	"	— 390	+ 20	+ 165	+ 90
10.	Valatud silikaltsiit	Na-bensoaat	"	— 280	— 340	— 165	+ 20
11.	"	2% $K_2CrO_4$	"	— 315	— 375	— 230	— 50
12.	"	2% $NaNO_2$	"	0	— 130	— 40	+ 125
13.	"	5% $NaNO_2$	"	— 70	— 30	+ 80	+ 80
14.	"	2% $K_2CrO_4$	massis	—	— 5	+ 85	+ 240
15.	"	2% $NaNO_2$	"	—	+ 200	+ 140	+ 140
16.	"	5% $NaNO_2$	"	—	+ 120	+ 170	+ 160

## KATSETULEMUSTE ARUTELU

Raudarmatuuri korrosiooniprotsessi kiiruste väärtused erinevatel vaatlusaegadel on esitatud tabelis 3. Tabeli andmete võrdlemine võimaldab teha järeldusi korrosiooniprotsessi kiiruste ajalise muutumise kohta. Ilmneb, et korrosiooniprotsessi kiirused on maksimaalsed (välja arvatud valatud betoon) autoklaavimisel, kus kõrge temperatuur ja suur veeauru kontsentratsioon loovad soodsad tingimused korrosioonitsentrite tekkeks ja laienemiseks. Pikematel vaatlusaegadel korrosiooni kiirused vähenevad tunduvalt, sest tingimused korrosiooniks on temperatuuri languse tõttu märgatavalt ebasoodsamad. Teatav korrosiooni kiiruste tõus kõikide kattematerjalide liikide korral esineb 90-päevasel vaatlusajal, kuid 150- ja 300-päevastel vaatlusaegadel ilmneb jällegi kiiruste ajalise langemise tendents. Nii on vaht- ja vibreeritud silikaltsiidis kiirus 300-päevasel vaatlusajal 3, betoonis aga 2 korda madalam kui vastavad kiirused 90-päevasel vaatlusajal. Nimetatud tulemused on kooskõlas ka Rivlini andmetega korrosiooniprotsessi kiiruse ajalise muutumise kohta niiskes õhus. Kui autoklaavimisel on raudarmatuuri korrosiooni kiirus silikaltsiidis 4—5 korda (valatud silikaltsiidis isegi kuni 10 korda) kõrgem vastavaist väärtustest betoontooteis, siis ajas väheneb see kiiruste erinevus tunduvalt ja juba 300-päevasel vaatlusajal ületab armatuurraua korrosiooni kiirus silikaltsiidis kiiruse betoonis sõltuvalt mahukaalust 1,5—3 korda. Tabeli 3 andmetele toetudes

võib oletada, et pikematel vaatlusaegadel kui 300 päeva (vastavad katsed on teostamisel) see kiiruste erinevus väheneb veelgi ja võrdlemisi tõenäone on järeldus, et silikaltsiidi korrodeeriv toime armatuurrausse on mitte rohkem kui 1,5—3 korda suurem vastavast väärtusest betooni korral. Sealjuures kõige tugevamat korrodeerivat toimet avaldab armatuurrausse valatud silikaltsiit, kus korrosiooni kiirus on ca 3 korda kõrgem kui valatud betoonis, vahtsilikaltsiidis on korrosioon 1,7 korda intensiivsem kui vahtbetoonis ja vibreeritud silikaltsiidis on korrosiooni kiirus 1,5 korda kõrgem kui valatud betoonis. Vaatamata erinevuste korrosiooni kiirustes erinevate tooteliikide korral on armatuurraua püsivuse hindeks 300-päevase vaatlusaja järel 4—5 palli, mis annab kuuluvuse püsivuse gruppi «стойкие» ja «весьма стойкие» [5].

Armatuurraua korrosiooni niisugune kulgemine pärast autoklaavimist niiske õhu režiimis säilitatud silikaltsiitproovides on selgitatav õhuhapniku difusiooniprotsessi tingimuste ajalise muutumisega ja korrosiooniproductide kogunemisega armatuurraua pinnale. Nagu näitavad tabelis 4 toodud pinna iseloomustuse hinnangud, on lühematel vaatlusaegadel tingimused korrosiooni toimumiseks armatuuri korrosiooniproductidest puhta pinna esinemise tõttu soodsad. 90-päevases vaatlusajast alates on pea-aegu kõikides tooteliikides armatuurpulga pinna iseloomustuseks hinne 5 palli või vähem. Tabeli 2 skaala järgi hinne 5 palli korral on keskmiselt 90—100% armatuurpulga pinnast kaetud korrosiooniproductide kihiga. 300-päevasel vaatlusajal on aga kõikide (välja arvatud inhibiitoreid sisaldavad proovid) tooteliikide korral pinna iseloomustuseks hinne alla 5 palli, millest järeldub, et pind on täielikult kaetud korrosiooniproductide kihiga ja et korrosiooniprotsessi toimumine on raskendatud ning protsessi kiirus langeb. Teiselt poolt ka hapniku difusiooniprotsessi kiirus väheneb ajas, kuna küllaldase niiskuse kogunemisega kattematerjalide pooridesse toimub veeauru kapillaarne kondensatsioon ja hapniku juurdepääs armatuuri pinnale on halvenenud ning armatuurraua korrosiooni kiirus väheneb. Nimetatud kahe teguri koosmõju arvestamine lubab selgitada käesolevas töös leitud korrosiooniprotsessi kiiruste ajalise muutumise iseärasusi.

Eespool esitatud seisukohad ja tabelis 3 toodud andmed on teataval määral kooskõlas Rivlini töödega. Rivlini poolt määratud armatuurraua korrosiooni kiirused silikaltsiidis niiske õhu režiimis on mõnevõrra kõrgemad meie poolt leitud väärtustest. Andmete niisuguse lahkumineku üheks põhjuseks on arvatavasti kasutatud tooteliikide pH-de erinevus, sest pH väärtuste kasv vähendab korrosiooni kiirust. Käesolevas töös kasutatud kattematerjalide küllastatud vesilahuste pH väärtused olid keskmiselt 1—1,5 pH ühiku võrra kõrgemad Rivlini poolt leitud vastavaist andmeist ja võib arvata, et niisuguse erinevuse põhjuseks on

antud töös kasutatud kattematerjalide kõrgem CaO protsentuaalne sisaldus. Rivlin küll väidab, et kattematerjali küllastatud vesilahuse pH väärtused ei sõltu kasutatud segude CaO algsisaldusest, kuid mingisugust muud erinevust proovikehade tehnoloogilise valmistamise protsessis, millega võiks kaasneda kattematerjalide küllastatud vesilahuse pH suurenemine, Rivlini ja meie töödes ei esine. Teiseks tulemuste teatava lahkuminekü põhjuseks võib olla ka armatuurraua tsitraatse lahustumise paranduse võimalik mitteamestamine Rivlini poolt (tema töödes pole sellele vihatud), mis suurendab korrosiooni kiiruste väärtusi.

Käesoleva töö tulemustest, mis näitavad uurimiseks valitud inhibiitorite kaitsetoimet armatuurrauas, järeldub, et portlandtsemmentvõõpades kasutatud inhibiitoreist kaitseb raudarmatuuri täielikult korrosiooni eest igasugustes tooteliikides vaid 5%-line  $\text{NaNO}_2$ , kuna ainult valatud silikaltsiidis omab kaitsetoimet ka 2%-line  $\text{NaNO}_2$  võõp. Teised meie poolt kasutatud inhibiitorid ei osutunud silikaltsiidi korral efektiivseks. Üheks inhibiitori kaitsetoimet vähendavaks teguriks on võõba ja armatuurpulga vaheline halb nake, mida oluliselt ei parandanud ka kaseiini kui liimaine hulga varieerimine võõpades. Väga tugevasti kinnitus kõikidel juhtumel armatuurpulkadele 5%-line  $\text{NaNO}_2$  võõp. Halva nake tõttu võõba ja armatuuri vahel esines armeerimisel sageli võõbakihi purunemist ja seega nõrgenes ka inhibiitori kaitsetoime. Teiseks halvendas inhibiitorite toime efektiivsust inhibiitori difusioon võõbast katteaine massi. Difusiooniprotsess on eriti intensiivne autoklaavimisel ja jätkub silikaltsiidi poorsuse tõttu ka hiljem säilitamisel. Selle tulemusena langeb inhibiitori kontsentratsioon võõbas alla kaitsetoimeks vajalikku piiri ning inhibiitor hakkab korrosiooni isegi soodustama. Viimast seisukohta kinnitavad tabelis 3 esitatud andmed korrosiooni kiiruste kohta 2%-lise  $\text{NaNO}_2$  ja  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  võõbaga kaetud armatuurpulkadel vahtsilikaltsiidis, kus poorsus on eriti suur ja tingimused difusiooniks soodsad.

Inhibiitorid, mis olid lisatud kattematerjali kogu massile, osutusid efektiivseteks igasuguste kasutatud kontsentratsioonide korral. Korrosiooniprotsessi täielikuks vältimiseks piisab ~ 2%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  või  $\text{NaNO}_2$  lisamisest silikaltsiidi massile, kuna antud juhtumil ei esine tegureid, mis vähendasid võõpadena kasutatava inhibiitorite kaitsetoimet. Arvestades aga niisuguse kaitseviisi ebaökonoomsust inhibiitorite suurte hulkade tarvitamise tõttu, võib seda soovitada vaid erandjuhtumel. Võõpadena kasutatavaist inhibiitoreist võib leida rakendamist ainult 5%-line  $\text{NaNO}_2$ , kuid arvestades inhibiitori difusiooni võõbast katteaine massi, tuleb andmeid, mis iseloomustavad selle võõba kaitsetoimet armatuurrauas, kontrollida pikemate kui 300-päevaste vaatlusaegade vältel.

Meie poolt kasutatud meetodiline võimalus — armeeritud raua statsioonarse potentsiaali ja polarisatsioonikõverate mõõt-

mine -- andis kaalukaomeetodil saadud andmetega kokkulangevaid tulemusi. Tabelis 5 esitatud statsionaarsete potentsiaalide väärtuste võrdlemine tabelis 3 toodud kaalukaomeetodil määratud korrosiooni kiirustega näitab, et korrosiooniprotsessi intensiivsus on teatavas seoses statsionaarsete potentsiaalide suurus-  
tega. Võib märgata, et potentsiaalide puhul, mis on positiivsemad kui normaalvesinikelektroodi nullpotentsiaal, korrosiooni praktiliselt ei esine. Näiteks 5%-lise  $\text{NaNO}_2$  võõbaga kaetud armatuurraua ja kõikide katematerjali kogu massile lisatud inhibiitorite korral on potentsiaalid suuremad kui 0 mV, samal ajal aga ka kaalukaomeetodil korrosiooni ei avastatud. Vesinikelektroodi nullpotentsiaalset märgatavalt negatiivsemate potentsiaalide puhul on armatuurraud korrosioonivõimeline ja korrosiooniprotsessi toimimine on soodustatud. Tuleb märkida, et statsionaarse potentsiaali suur negatiivne väärtus ei tähenda veel intensiivset korrosiooni, kuid näitab armatuurraua pinna passiveerumise astet ja seoses sellega ka korrosioonivõimet. Näiteks 5%-lise  $\text{NaNO}_2$  võõbaga kaetud armatuurpulga potentsiaal vahtsilikaltsiidis peale autoklaavimist on — 390 mV, kuid korrosioonikiirus on praktiliselt võrdne nulliga.

Statsionaarsete potentsiaalide väärtuste ajaline muutumine näitab, et kõikide proovide korral nihkuvad potentsiaalid positiivsemate väärtuste suunas, muutudes paljudel juhtudel isegi märgatavalt positiivsemaks vesinikelektroodi nullpotentsiaalset (näiteks potentsiaalid valatud betoonis 300-päevasel vaatlusajal, inhibiitoreid sisaldavais proovikehades). Statsionaarsete potentsiaalide niisugune ajaline muutumine ühtib kaalukaomeetodil määratud andmeist tehtud järeldusega korrosiooniprotsessi kiiruse vähenemise kohta ajas. Seega on võimalik kasutada esialgsel andmetel armatuuri korrodeeruvuse iseloomustamise poolkvantitatiivse meetodina statsionaarsete potentsiaalide mõõtmist vastaval vaatlusajal.

Kaugemale ulatuvaid järeldusi korrosiooniprotsessi kohta võimaldavad teha polarisatsioonikõverad. Polarisatsioonikõverate kuju järgi on võimalik otsustada armatuurraua korrosiooni intensiivsuse üle ja neist saab määrata raua iselahustumisvoolu vastavas ehitusmaterjalis. Samal ajal kui katoodpolarisatsioonikõverad kulgevad kõikide proovide korral enam-vähem analoogiliselt, sõltuvad anoodpolarisatsioonikõverate asetus ja kuju täielikult korrosiooniprotsessi intensiivsusest ja iseloomust antud keskkonnas. Joonistel 2 ja 3 esitatud kujuga kõverail loeti tinglikult metalli iselahustumisvooluks\* anood- ja katoodpolarisatsiooni-

\* Metalli iselahustumisvooluks loetakse kirjanduse anood- ja katoodpolarisatsioonikõverate lineaarsete osade pikenduste lõikepunktile vastavat väärtust, kuid antud kujuga kõverate korral on nende keerulisuse tõttu nimetatud pikenduste leidmine raskendatud ja seetõttu loetakse tinglikult iselahustumisvooluks anood- ja katoodpolarisatsioonikõverate lahkuminekupunktile vastav voolu väärtus.

kõverate lahkumineku punktile vastavat voolu amprites ja seda suurust tähistatakse edaspidi  $I_i$ -ga. Metalliliselahustumisvoolu teadmine võimaldab arvutada ligikaudselt tema korrosiooni kiirust antud keskkonnas. Polarisaatsioonikõverate kuju järgi saab teha järeldusi ka armatuurraua pinna passiivsuse kohta. Näiteks joonisel 3 esitatud kõverast 1 nähtub, et peale autoklaavimist on armatuurpulk veel täiesti aktiivne ja korrosioonivõimeline (seda kinnitab ka statsionaarse potentsiaali suur negatiivne väärtus) ning armatuurpulk korrodeerub teatava, kuigi väga väikese iselahustumisvooluga. Hiljem aga kestvam kokkupuude 5%-lise  $\text{NaNO}_2$  võõbaga passiveerib pulga pinna (ka statsionaarne potentsiaal nihkub positiivses suunas, vt. tabel 5) ja samal joonisel polarisaatsioonikõveraist 2,3, mis on mõõdetud pikematel vaatlusaegadel, määratud  $I_i$  väärtused on märgatavalt vähenenud, võrreldes  $I_i$  väärtusega kõveral 1. Kõverate 2 ja 3 põhjal võib oletada, et armatuuri korrosiooni kiirus antud keskkonnas on ligikaudu  $0 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$ . Seda oletust kinnitavad kaalukaomeetodil määratud korrosiooni kiirused 5%-lise  $\text{NaNO}_2$  võõbaga kaetud armatuurpulkadel vahtsilikaltsiidis (vt. tabel 3). Kõveralt 1 joonisel 3 määratav  $I_i$  on niivõrd väike (alla  $10^{-6}$  A), et kaalukaomeetodil korrosiooniprojekte nende äärmiselt väikese koguse tõttu avastada pole võimalik.

Joonisel 2 kõverast 1 määratud armatuurpulga  $I_i$  suurusjärgu valatud silikaltsiidis on  $10^{-5}$  A. Eeldades, et korrosiooni elektrokeemilisel staadiumil tekivad 2-valentse raua oksüüdid, on võimalik arvutada allpool esitatud lihtsa valemi järgi armatuurraua korrosiooni kiirust vastavas ehitusmaterjalis:

$$k = \frac{I_i t E_{\text{Fc}}}{s \cdot F}, \text{ kus}$$

$k$  — korrosiooni kiirus  $\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$ ,

$s$  — armatuurpulga pindala  $\text{m}^2$ -tes,

$t$  — 86 400 sekundit,

$E_{\text{Fc}}$  — Fe(II) ekvivalentkaal grammides,

$F$  — Faraday arv.

Asetades katseliselt määratud suurused  $s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$  ja  $I_i = 10^{-5}$  A toodud valemisse, saame armatuurraua korrosiooni kiiruse väärtuseks 30-päevasel vaatlusajal  $0,125 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$ , mis rahuldavalt ühtib tabelis 3 antud kaalukao meetodil määratud kiirusega  $0,13 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ ööpäevas}}$ . Samalaadilisi arvutusi teostati ka teistesse tooteliikidesse armeeritud raua korral mitmesugustel vaatlusaegadel ja leitud tulemused ühtisid suurusjärgult kaalukao meetodil saadud andmetega.

Teostatud mõõtmistele ja arvutustele toetudes võib järeldada, et polarisatsioonikõverate mõõtmise meetod on rakendatav ehitusmaterjalidesse armeeritud raua korrosiooni kuumuste uurimiseks kiiruse määramise eesmärgil. Polarisatsioonikõverate abil on võimalik määrata ka äärmiselt väikesi korrosiooni kiiruse ja visuaalselt mittetäheldatavaid muutusi armatuurraua pinna olekus (kõver 1 joonisel 3), mida kaalukaomeetod ei võimalda teha. Peab aga märkima, et siinkohal esitatud tulemused armatuurraua korrosiooni kiiruste määramise kohta ehitusmaterjalides polarisatsioonikõverate mõõtmise abil on esialgsed ja vajavad täpsustamist edasistes uurimistes, mis meil jätkuvad.

## JÄRELDUSED

1. Määrati armatuurraua korrosiooni kiirused niiske õhu režiimis 1,2, 1,6 ja 1,8 g/cm<sup>3</sup> mahukaaluga silikaltsiidis ja võrreldi saadud andmeid vastavate väärtustega betoonproovides. Leiti, et silikaltsiidis on armatuurraua korrosiooni kiirus 1,5—3 korda suurem kui betoonis.

2. Tehti kindlaks, et inhibiitoreist kaitsevad efektiivselt armatuurrauda korrosiooni eest silikaltsiidis 10 kuu vältel 5%-line NaNO<sub>2</sub> portlandtsementvõõbas ja 2%-line NaNO<sub>2</sub> või K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> kogu kattematerjali massi lisatuna.

3. Näidati, et armatuurraua statsionaarse potentsiaali mõõtmine silikaltsiidis lubab poolkvantitatiivselt otsustada armatuuri korrosioonivõimelisuse ja korrosiooni kiiruse üle.

4. Tehti kindlaks, et polarisatsioonikõverate mõõtmise meetod võimaldab määrata suurusjärgult raudarmatuuri korrosiooni kiirust ehitusmaterjalides.

## KIRJANDUS

1. Хинт И. А., Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий, Таллин, 1952.
2. Ривлин И. Я., Труды Таллинского Политехнического Института, 59, 1955.
3. Ривлин И. Я., Труды Таллинского Политехнического Института, 93, 1957.
4. Ривлин И. Я., Труды Таллинского Политехнического Института, 92, 1957.
5. Баранник В. П., Краткий справочник по коррозии, Москва — Ленинград, 1953.
6. Розенфельд И. Л., Замедлители коррозии в нейтральных средах. Изд. АН СССР, 1953.
7. Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П., Ингибиторы коррозии металлов, М., 1958.
8. Kaser, J. P., Corros. Prevent. and Control, 3, 37, (1956); (РЖХим., 1957, 76157).
9. Dougill, G., Engineering, 197, 659 (1954); (РЖХим., 1955, 37991).
10. Lewis, J. I. M., Mason, C. E., Brereton, D., Civil Engng. and Public Works Rev., 51, 881, (1956); (РЖХим., 1957, 16449).

11. Москвин В. М., Алексеев С. Н., Бетон и железобетон, № 1, 28, (1957).
12. Belg. pat., 509, 370 ja 509, 131; (С. А., 1954, 7530e).
13. Таани pat., 75768, 13. 04. 53.; (РЖХим., 1953, 5895).
14. Лавринович Е. В., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой., № 6, 8, 1957; (РЖХим., 1958, 25502).

## О КОРРОЗИИ АРМАТУРНОГО ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАЛЬЦИТЕ

В. Лоодмаа, У. Пальм, В. Паст

Резюме

В настоящей работе определяется скорость коррозии железной арматуры в силикальците весовым методом и сравнивается корродирующая активность силикальцита с корродирующим действием портландцемента. Изучается зависимость значений стационарных потенциалов от интенсивности коррозии. Результаты измерений потенциала армированного железа в зависимости от поляризующего тока представлены графически в виде поляризационных кривых. При помощи значений тока саморастворения арматуры, найденных из поляризационных кривых, рассчитываются скорости коррозии железа в силикальците. При этом выяснилось, что метод поляризационных кривых применим для ориентировочного определения скорости коррозии железной арматуры в силикальците.

Поступило  
29. 10. 1959.

## ÜBER DIE KORROSION DES ARMATUREISENS IM SILIKALZIT

V. Loodmaa, U. Palm, V. Past

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Korrosionsgeschwindigkeit der Eisenarmatur im Silikalzit nach der Gewichtsverlustmethode erforscht und der korrodierende Einfluß des Silikalzits auf die Eisenarmatur mit der korrodierenden Wirkung des Portlandzements verglichen. Es wird die Abhängigkeit der stationären Potentialwerte von der Korrosionsintensität untersucht. Die Meßergebnisse an Armatureisen werden graphisch als Polarisationskurven dargestellt. Aus den an Hand der Polarisationskurven erhaltenen Werten des Selbstlösungsstromes, wird die Korrosionsgeschwindigkeit des Armatureisens im Silikalzit berechnet. Dabei ließ es sich feststellen, daß die beschriebene Methode der Polarisationskurven zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit der Eisenarmatur im Kontakt mit Silikalzit mit gewisser Annäherung anwendbar ist.