

ОЦЕНКА ДЕГРАДАЦИИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ПО ПРОДУКТАМ КОРРОЗИИ АРМАТУРЫ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

А. С. Брюхова¹, А. А. Кузнецов¹, И. В. Селиверстова²,
А. М. Попов², Т. А. Лабутин^{2*}, Н. Б. Зоров²

УДК 543.42:621.375.826

¹ Омский государственный университет путей сообщения,
644046, Омск, Россия

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119234, Москва, Россия; e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru

(Поступила 6 марта 2020)

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) рассматривается в качестве метода для проведения элементного анализа бетона *in situ*. Однако содержание хлора, ответственного за коррозию железной арматуры, может быть ниже чувствительности ЛИЭС, необходимой для выявления коррозии на начальном этапе. Это особенно актуально для портативных ЛИЭС-систем без стробирования и усиления сигнала. Предложено использовать аналитические сигналы элементов-продуктов коррозии арматуры (Fe, Mn, Cr) при их выходе на поверхность бетона для выявления коррозии. Обнаружено, что сигналы железа, марганца и особенно хрома могут быть надежно зарегистрированы с помощью LIBZ-200 только на окрашенных продуктах коррозии участках поверхности.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, коррозия, железобетонные конструкции.

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is considered as a method for elemental analysis of concrete in situ. However, the content of chlorine responsible for corrosion of iron reinforcement may be lower than the LIBS sensitivity needed to detect corrosion at the initial stage. This is especially true for the portable LIBS systems without gating and signal amplification. To detect corrosion, it is proposed to use analytical signals of elements-products of reinforcement corrosion (Fe, Mn, Cr) when they emerge on the concrete surface. It was found that the signals of iron, manganese, and especially chromium can be reliably registered using LIBZ-200 only on the surface areas painted with corrosion products.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, corrosion, reinforced concrete structures.

Введение. Контактная сеть (КС) — важнейшая часть комплекса взаимосвязанных устройств электрифицированной железной дороги. Ее эксплуатация осуществляется в тяжелых климатических и эксплуатационных условиях. Основная причина снижения прочностных характеристик железобетона — коррозия стальной арматуры, находящейся в бетоне. Она подвергается воздействию различных агрессивных сред и факторов (хлоридов, сульфатов, нитратов и др. солей), значительным перепадам температуры окружающей среды, осадкам, токам утечки, нагреванию проводов и т. д. [1]. К надежности сети предъявляются высокие требования, поскольку она не имеет резерва. Один из ее основных элементов — опора, служащая для поддержания и фиксации устройств сети. Из-за падения опор происходит обрыв проводов КС, что вызывает нарушение режима движения поездов [2].

EVALUATION OF AGING OF REINFORCED CONCRETE STRUCTURES BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY OF PRODUCTS OF REINFORCEMENT CORROSION

A. S. Bryukhova¹, A. A. Kuznetsov¹, I. V. Seliverstova², A. M. Popov², T. A. Labutin^{2*}, N. B. Zorov²
(¹ Omsk State Transport University, Omsk, 644046, Russia; ² M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234, Russia; e-mail: timurla@laser.chem.msu.ru)

По состоянию на 2017 г. общее количество опор КС на всех российских железных дорогах составляло 1.738 млн, из которых 91.5 % — железобетонные опоры (1.59 млн). Поэтому диагностированию состояния опор КС необходимо уделять внимание.

Методы диагностики состояния железобетонных опор КС имеют ряд недостатков [3]. Индуктивный метод ограничен откопкой опоры, влиянием внешнего электромагнитного поля, невозможностью диагностирования через арматурную сетку, влиянием толщины защитного слоя и усилия прижатия датчика, определением коррозии по косвенным показателям. Акустический и электрохимический методы определяют наличие коррозии по косвенным признакам. Вибрационный метод не определяет наличие и степень коррозии.

Опасными для коррозии арматурных стержней в бетоне являются ионы хлора, поскольку они разрушают пассивную пленку арматуры и приводят к развитию коррозии. Накопление NaCl в порах бетона вызывает образование двуводного кристаллогидрата, который занимает в 2—3 раза больше объема бетона, приводя к его разрушению. Максимально допустимая концентрация NaCl в почве 0.2—0.3 % соответствует концентрации NaCl в морской воде [4, 5]. Таким образом, концентрации хлоридов необходимо уделять должное внимание, поскольку их присутствие вызывает развитие коррозии арматуры.

Существующие методы определения хлора имеют существенные недостатки. Хотя методы с разложением пробы (ICP-MS/OES) характеризуются высокой чувствительностью определения хлора [6], их невозможно реализовать в полевых условиях. Кроме того, отбор пробы, осуществляемый высверливанием, технологически сложен и представляет опасность для самой конструкции опоры. Рентгенофлуоресцентное определение хлора сопряжено с сильным влиянием кальция — основного компонента пробы [7], и значительными матричными эффектами, обусловленными содержанием влаги. Интересную возможность предоставляет определение хлора в бетонах с помощью лазерной абляции и последующим ICP-MS/OES детектированием [8] — это картирование с высоким пространственным разрешением. Однако измерительная система слишком громоздкая для полевых условий анализа. Среди прямых методов наиболее перспективна лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС), особенно в двухимпульсном варианте определения хлора [9, 10], когда чувствительность достигает 0.01 мас.%. Как и методы с лазерной абляцией, ЛИЭС позволяет проводить картирование бетонов [11], однако значительные матричные эффекты [12] по-прежнему затрудняют анализ бетонов в полевых условиях. В то же время портативные ручные системы типа “пистолет”, выпускаемые компанией SciAps, вполне пригодны для работы в полевых условиях [13]. Отсутствие стробируемого детектора у таких портативных систем — одна из причин плохой чувствительности при определении хлора.

В настоящей работе предложено альтернативное решение проблемы определения степени деградации арматуры по продуктам коррозии без использования эмиссионной линии хлора — по эмиссионным линиям металлов-компонентов арматурной стали, для которых нестробируемые ЛИЭС-системы имеют хорошую чувствительность и высокую точность определения.

Эксперимент. Для экспериментального определения коррозии железобетонных опор КС методом ЛИЭС подготовлены лабораторные образцы — бетонные блоки размером 200×60×60 мм с металлической арматурой в центре (Ø10 мм). Технология изготовления образцов соответствует технологии изготовления реальных железобетонных опор КС. Марка цемента М350, класс бетона по прочности В30. Бетон состоит из цемента, песка, щебня (керамзита) и воды. Щебень и песок в растворе выступают в качестве наполнителя бетонной смеси, цемент — связующего вещества. Раствор замешан в отношении 1/1.9/3.7/0.5 (цемент/песок/щебень/вода). Стальная арматура соответствует классу А-III по ГОСТ 5781. Марка стальной арматуры 25Г2С, ее химический состав (%): С 0.20—0.29, Мn 1.20—1.60, Si 0.60—0.90, Cr ≥0.30, Ni 0.30, S 0.045, P 0.04, Cu 0.30

Лабораторные образцы помещались в 1 %- и 3 %-раствор NaCl и подключались к внешнему источнику напряжения (рис. 1), что соответствует реальным условиям эксплуатации опор КС. Подключение внешнего источника питания объясняется тем, что на опоры воздействуют токи утечки и блуждающие токи от электрифицированного рельсового транспорта. Место стекания электрического тока с арматуры является анодом, на нем происходит окисление железа. В слое бетона, выполняющего роль электролита, насыщенного различными ионами, проходит электролиз. Подобная электрокоррозия происходит в грунте под действием блуждающих токов. Условия, в которых находятся образцы, представлены в табл. 1, пористость образцов бетона определена в соответствии с [14]. После нахождения образцов в агрессивной среде в течение 60 ч на поверхности бетона наблюдались следы коррозии [15].

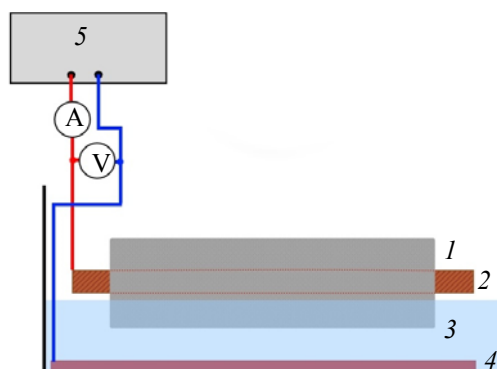


Рис. 1. Схема проведения электролиза: 1 — железобетонный образец; 2 — стальная арматура; 3 — раствор NaCl; 4 — медная пластина; 5 — блок питания

Т а б л и ц а 1. Условия протекания электролиза

№	Концентрация NaCl, %	Напряжение, В	Ток, мА	Пористость, %
1	1	5	20	2
2	3	5	80	8
3	—	—	—	5

Измерения с временной селекцией проведены на экспериментальной установке, описанной в [16]. Излучение второй гармоники АИГ:Nd-лазера с ламповой накачкой LOTIS LS-2134UTF (532 нм, энергия импульса 80 ± 1 мДж, длительность 6 нс, частота 5 Гц) фокусировали на поверхность образца с помощью ахроматического дублета с $f = 150$ мм. Излучение плазмы зарегистрировано с помощью спектрографа, оснащенного стробируемым высокоскоростным детектором “Наноскан-2В”. В качестве нестробируемой ЛИЭС-системы использован портативный комплекс LIBZ-200 (SciArs, США). Образцы размещались на однокоординатном столике, лазерное излучение фокусировалось на 3 мм ниже поверхности для улучшения воспроизводимости измерений (диаметр образующегося кратера ~ 0.2 мм).

Результаты и их обсуждение. Образец № 1 (табл. 1) имеет минимальное количество следов коррозии на поверхности бетона, образец № 2 — максимальное. Для сравнения образец № 3 не подвергался электрокоррозии (чистый бетон). Подаваемое напряжение 5 В, ток различался, так как увеличение концентрации NaCl усиливает протекание электрокоррозии. После искусственного старения проведен рентгенографический контроль толщины стальной арматуры образцов № 3 и № 2 (рис. 2). Полученные изображения арматуры позволили установить, что толщина арматур при электролизе уменьшилась на $\sim 7.5\%$, т. е. эта часть стальной арматуры проникает в цементный камень и за счет соединений железа окрашивает его.

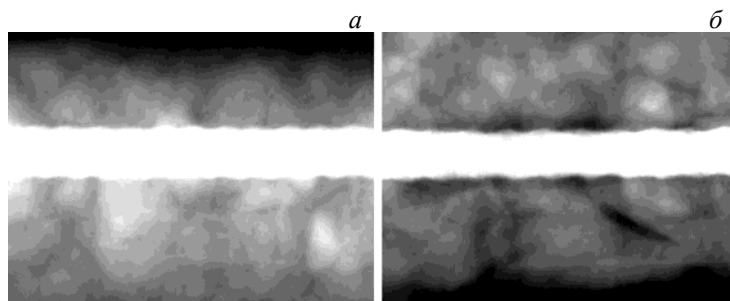


Рис. 2. Рентгенографические снимки образцов № 3 (а) и № 2 (б)

Спектры получены при использовании нестробируемого детектора, т. е. без возможности выбора времени наблюдения (рис. 3). Представлены типичные спектры двух частей лабораторных образцов железобетонных конструкций: бетон в разных местах и стальная арматура в разных местах. Как видно, в спектрах бетона независимо от области основные линии — линии кальция, однако их интенсив-

ности для областей разного цвета сильно варьируются. В спектрах же арматуры наблюдаются интенсивные линии железа и других компонентов стали, при этом интенсивность линий для ржавчины существенно меньше, что предполагает наличие значительных матричных эффектов, обусловленных молекулярно-фазовым составом анализируемого вещества.

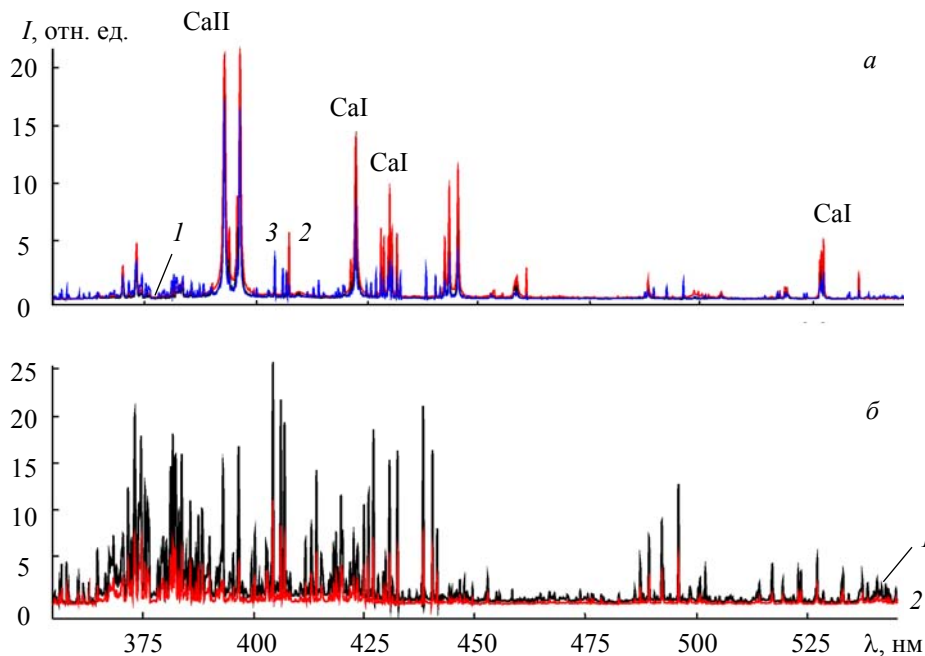


Рис. 3. Типичные ЛИЭС-спектры бетона: 1 — серая область, 2 — белая область, 3 — коричневая область (а) и стальной арматуры: 1 — арматура, 2 — ржавчина (б), полученные для системы с высокочастотным лазером и нестробируемым ПЗС-детектором

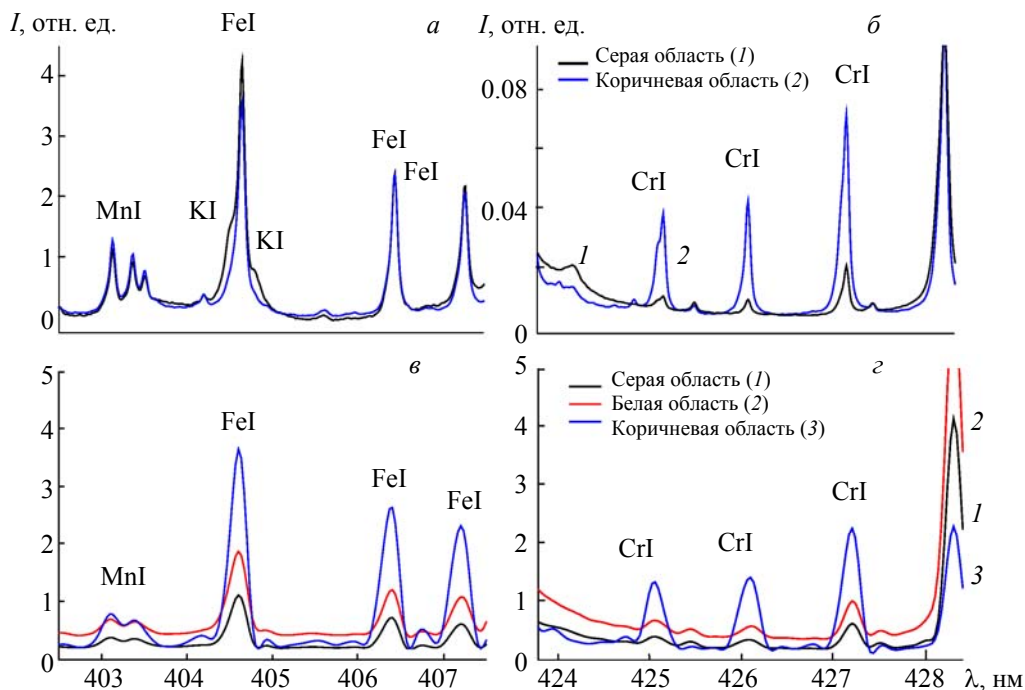


Рис. 4. Сравнение ЛИЭС-спектров бетона для стробируемого (а, б) и нестробируемого (в, з) ПЗС-детекторов вблизи $\lambda = 404$ (а, в) и ~ 426 нм (б, з)

На рис. 4, в представлен спектр, полученный с помощью LIBZ-200, вблизи выбранных линий марганца. В данном случае наблюдается плазма за весь период своего существования, когда значительно изменяются температура и электронная плотность, поэтому штарковский сдвиг и ширина линий также изменяются. Это приводит к асимметрии контуров линий. Также в этом случае аппаратная функция не позволяет полностью разрешить резонансные линии марганца вблизи 403 нм. При таком варианте значимые различия наблюдаются только между точками поверхности с заметными следами коррозии. Совершенно иная картина при использовании стробирования (рис. 4, а): сигналы железа и марганца существенно выше в образце, подвергавшемся электролитической коррозии. Причиной такого различия для разных типов детекторов могут быть изменения свойств бетона при старении, что сказывается на процессе абляции и времени свечения лазерно-индуцированной плазмы. Схожая ситуация наблюдается с линиями хрома (рис. 4, б, з), при этом линии достаточно интенсивны в случае как стробируемого, так и нестробируемого детектора.

Заключение. На основании рентгеновского исследования образцов бетона установлено значительное растворение арматуры при старении железобетонных изделий в электролитической ванне. Сравнение стробируемого и нестробируемого детекторов в методе лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для определения продуктов коррозии на поверхности бетона показывает существенные различия в сигналах железа, хрома и марганца на всех участках поверхности только при выборе подходящего времени наблюдения спектров. В случае нестробируемого детектора различия проявляются только при попадании на окрашенные участки поверхности, т. е. в местах наибольшего накопления продуктов коррозии. По-видимому, это связано с влиянием матричных эффектов на время свечения лазерной плазмы. Продемонстрирована перспективность лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для определения продуктов коррозии на поверхности железобетонных изделий при использовании стробируемого детектора.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 19-03-00858-а, 19-38-50047-мол_нр).

- [1] С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Модры, П. Шисль. Долговечность железобетона в агрессивных средах, Москва, Стройиздат (1990)
- [2] В. И. Подольский. Железобетонные опоры контактной сети. Конструкция, эксплуатация, диагностика: Труды ВНИИЖТ, Москва, Интекст (2007) 152
- [3] И. В. Вазем, А. В. Пономарев. Материалы второй Всерос. научн.-техн. конф. с междунар. участием “Приборы и методы измерений, контроля качества и диагностики в промышленности и на транспорте”, Омск, Омский гос. ун-т путей сообщения (2016) 220—225
- [4] Справочник химика, т. I, Госхимиздат, Москва—Ленинград (1968) 103
- [5] ГОСТ 31384-2017. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования, Москва (2018)
- [6] E. Tjabadi, N. Mketi. Trends Anal. Chem., **118** (2019) 207—222
- [7] A. Dehghan, K. Peterson, G. Riehm, L. H. Bromerchenkel. Constr. Build. Mater., **148** (2017) 85—95
- [8] M. Bonta, A. Eitzenberger, S. Burtscher, A. Limbeck. Cem. Concr. Res., **86** (2016) 78—84
- [9] T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, M. V. Belkov, V. V. Kiris, S. N. Raikov. Spectrochim. Acta B, **99** (2014) 94—100
- [10] А. С. Закускин, А. М. Попов, С. М. Зайцев Н. Б., Зоров, М. В. Бельков, Т. А. Лабутин. Журн. прикл. спектр., **84** (2017) 303—307 [A. S. Zakuskin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, M. V. Belkov, T. A. Labutin, J. Appl. Spectr., **84** (2017) 319—323]
- [11] C. Gottlieb, S. Millar, S. Grothe, G. Wilsch. Spectrochim. Acta B, **134** (2017) 58—68
- [12] C. Gottlieb, A. Gojani, T. Völker, T. Günther, I. Gornushkin, G. Wilsch, J. Günster. Spectrochim. Acta B, **165** (2020) 105772
- [13] B. Connors, A. Somers, D. Day. Appl. Spectr., **70** (2016) 810—815
- [14] ГОСТ 12730.4-78 “Бетоны. Методы определения показателей пористости”
- [15] А. А. Kuznetsov, А. S. Bryukhova А. А. Zaprudskiy, К. I. Fomichenko. XXVIII междунар. науч. симпоз. “Метрология и метрологическое обеспечение 2018”, София, Болгария (2018) 169—177
- [16] S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov, T. A. Labutin. J. Instrum., **9** (2014) P06010