

Andrzej ŚLIWKA*
Politechnika Śląska

OKREŚLENIE WŁAŚCIWOŚCI DYFUZYJNYCH W BETONIE INHIBITORA MIGRUJĄCEGO

Streszczenie. W pracy przedstawiono sposób określenia właściwości dyfuzyjnych związku chemicznego proponowanego jako główny składnik projektowanego inhibitora korozji. Oszacowano współczynnik dyfuzji tej substancji oraz porównano z dostępnymi w handlu substancjami.

QUALIFICATION OF DIFFUSION PROPERTY IN CONCRETE OF MI- GRATION INHIBITOR

Summary. In paper is shown the way of diffusion property qualification of chemical compound proposed as a main component of designed corrosion inhibitor. Diffusion coefficient is estimated and compared to commercial substance.

1. Wstęp

W ostatnim czasie coraz wyraźniej pojawia się problem korozji zbrojenia w żelbecie – materiale uważanym przez wiele dziesięcioleci za trwały i odporny na czynniki środowiskowe. W związku ze znacznymi kosztami wynikającymi z konieczności przeprowadzania napraw konstrukcji poszukuje się metod ochrony stali zbrojeniowej przed korozją. Wzorując się na stosowanych w przemyśle związkach do ochrony stali przed korozją, zaproponowano do żelbetu związki pełniące rolę inhibitorów.

Obecnie firmy zajmujące się produkcją materiałów do naprawy betonu mają w swojej ofercie produkty do ochrony żelbetu metodą inhibitorową, np. MCI czy Ferrogard SIKA. Są one najczęściej oferowane w dwóch rodzajach. Pierwszy z nich jest przeznaczony do nowo budowanych konstrukcji żelbetowych w celu przedłużenia trwałości materiału. Stosowany jest w postaci do-

* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. Pol. Śl.

datków do mieszanki betonowej [3]. Drugi rodzaj inhibitorów, nazywanych migrującymi inhibitorami korozji, służy do zabezpieczenia zbrojenia w istniejących konstrukcjach zagrożonych korozją. Najczęściej stosowany jest on w postaci płynu nanoszonego różną techniką na powierzchnię betonu lub jako składnik zapraw naprawczych [4].

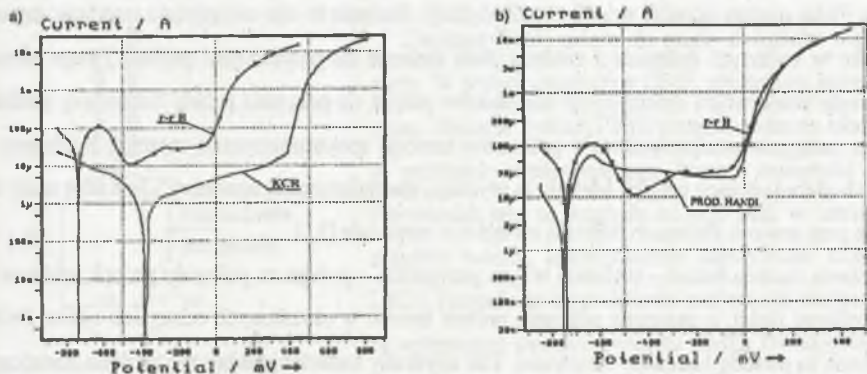
Mimo podkreślanych przez producentów zalet tych produktów i wielu zastosowań, szczególnie w Stanach Zjednoczonych, na rynku krajowym nadal jest niewiele przykładów ich aplikacji. Istnieją obawy co do ich skuteczności działania i wpływu na materiał konstrukcyjny. Istota działania inhibitorów polega na reakcjach/procesach zachodzących na granicy stali zbrojeniowej i cieczy porowej – w warstwie pasywnej. Ciecz porowa jest roztworem wielu składników. Jej skład może się różnić w zależności od wykorzystanych materiałów do produkcji mieszanki betonowej. Równocześnie może to mieć wpływ na działanie inhibitora. Związek stosowany jako inhibitor, który wykazał dużą skuteczność działania w danym kraju, w warunkach lokalnych na skutek użycia innych surowców może mieć gorszą skuteczność działania, a w ekstremalnych sytuacjach może nawet być szkodliwy.

Obawy związane ze stosowaniem inhibitorów korozji generują potrzebę badań potwierdzających ich działanie w warunkach lokalnych. Równocześnie poszukuje się innych związków, które mogą się okazać skuteczniejsze i tańsze w lokalnych warunkach. Przejawem tych dążeń jest projekt badawczy [10]. Jednym z prowadzonych badań jest określenie właściwości dyfuzyjnych, które w przypadku inhibitorów migrujących decydują o możliwości praktycznego zastosowania w ochronie przed korozją zbrojenia istniejących konstrukcji żelbetowych. Prawidłowa szybkość dyfuzji umożliwia przepływ inhibitora przez system porów betonu do krawędzi zbrojenia i wytworzenia się na powierzchni stali stężenia potrzebnego do skutecznego przebiegu zjawisk blokujących korozję. Należy przypuszczać, że bezpośrednio po dotarciu inhibitora do wkładek nie nastąpi natychmiastowe (docelowe) spowolnienie korozji. Dopiero po osiągnięciu przez związek czynny odpowiedniego stężenia na powierzchni zbrojenia można spodziewać się pełnej ochrony. Znajomość cech dyfuzyjnych inhibitora pozwala więc określić szybkość zainicjowania ochrony zbrojenia oraz przewidzieć właściwe zachowanie się inhibitora [3, 4].

2. Charakterystyka właściwości ochronnych inhibitora

Prowadzone badania w ramach projektu badawczego [10] miały na celu wyselekcjonowanie nowego związku chemicznego, który mógłby pełnić rolę inhibitora migrującego korozji stali zbrojeniowej w żelbecie. Jednym z wytypowanych do badań związków był DME. Związek ten

jest stosowany jako inhibitor korozji stali w instalacjach przemysłowych. Jest on wykorzystywany w środowisku zasadowym. Wykazał się dużą skutecznością w tym zastosowaniu, w którym pracuje głównie w środowisku gazowym i ciekłym, o stałym, dobrze znanym składzie. W porównaniu do betonu jest to środowisko bardzo jednorodne. Natomiast w betonie występuje układ składający się z trzech faz – stałej, ciekłej i gazowej, o bardzo skomplikowanej budowie. Już sama faza ciekła, czyli ciecz porowa, ma złożony zmienny skład. Do tego dochodzi jeszcze złożona budowa warstwy pasywnej na powierzchni stali. Badania przeprowadzone w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej obejmowały pomiary polaryzacyjne korozji stali St3S w trzech roztworach [10]. Pierwszy roztwór odwzorowywał ciecz porową betonu nie poddanego wpływowi agresywnego środowiska (roztwór A), natomiast dwa następne roztwory modelowały ciecz porową betonu skarbonatyzowanego i skażonego chlorkami (roztwory B i C). W wyniku pomiarów otrzymywano wykresy krzywych polaryzacji anodowej i katodowej w pełnym zakresie (rys. 1). Otrzymane wykresy w roztworach bez danego inhibitora i z dodatkiem tego inhibitora pozwalały określić stopień skuteczności zabezpieczenia antykorozyjnego oraz mechanizm działania inhibitora. Badaniu poddano różne związki mogące wykazywać właściwości inhibitujące oraz dostępne w handlu inhibitory korozji. Pomiary wykazały największą skuteczność ochrony zbrojenia przy zastosowaniu inhibitora KCR, którego głównym składnikiem jest związek chemiczny oznaczony jako DME. Na rys. 1 zamieszczono przykładowe krzywe otrzymane w tym samym roztworze dla inhibitora KCR oraz dostępnego w handlu. Wyraźnie zaznaczyło się zarówno zmniejszenie potencjału stacjonarnego, jak i prądu korozyjnego oraz wystąpiło przesunięcie potencjału przebicia w stronę wartości dodatnich.



Rys. 1. Krzywe polaryzacyjne: a) inhibitora KCR, b) preparatu handlowego [10]
Fig. 1. Polarization curves: a) inhibitor KCR b) commercial preparation [10]

Uzyskane wyniki potwierdzono na podstawie badań impedancyjnych w roztworach modelujących ciecz porową. Badania te miały jedynie charakter selekcyjny i pozwoliły na określenie najskuteczniejszych związków, wśród których był również DME. Po wyselekcjonowaniu związków, które charakteryzowały się pożądanymi właściwościami, przystapiono do badań, które miały określić ich skuteczność w ochronie stali zbrojeniowej w żelbecie. Badania przeprowadzono na elementach próbnych w postaci belek żelbetowych. Po zarysowaniu elementów zainicjowano w nich korozję stali zbrojeniowej. Po stwierdzeniu rozpoczęcia procesów korozyjnych na elementy naniesiono wyselekcjonowane związki i badano ich skuteczność metodą polaryzacji liniowej. Badania te wykazały wysoką skuteczność związku DME w ochronie stali zbrojeniowej. Dalszy etap badań przeprowadzonych w Katedrze Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej obejmował oszacowanie współczynnika dyfuzji DME w betonie. Po określeniu właściwości dyfuzyjnych DME porównano je z właściwościami istniejących związków stosowanymi jako inhibitory korozji w żelbecie.

3. Metody badań dyfuzyjnych

Jednym ze sposobów określenia właściwości dyfuzyjnych inhibitora jest metoda komór dyfuzyjnych. Badanie polega na umieszczeniu materiału, w którym wyznacza się współczynnik dyfuzji, między dwoma roztworami. Jeden roztwór zawiera badany związek o stężeniu utrzymywanym na stałym poziomie. Następnie w drugim roztworze określa się zmiany stężenia związku w czasie. Po ustabilizowaniu się przepływu (zależność liniowa stężenia od czasu) korzystając z I prawa Ficka można określić współczynnik dyfuzji. Badanie to nie uwzględnia rozkładu stężenia związku w badanym materiale i zakłada stałe stężenie na powierzchni próbki. Druga metoda określania właściwości dyfuzyjnych inhibitorów polega na pokryciu próbki betonowej inhibitorem, a następnie przeprowadzaniu pomiarów metodą spektrometryczną stężenia inhibitora na różnych głębokościach próbki. Metoda ta wymaga specjalistycznej aparatury i jest zbyt mało dokładna przy małych zmianach stężenia związku w materiale [11].

Trzecia metoda badań – wybrana w tym przypadku – polega na pokryciu próbek inhibitorem w określonej ilości, a następnie pobraniu próbek betonu w określonych odstępach czasu. próbki pobierane są metodą ścierania warstwami. Tak uzyskany materiał poddaje się analizie chemicznej w celu określenia rozkładu stężenia inhibitora. Uzyskane wyniki pozwalają wyznaczyć szybkość migracji oraz współczynnik dyfuzji. W przypadku DME badania dyfuzyjne przeprowadzono po upływie 14 dób oraz 28 dób od nałożenia na powierzchnię próbki. Rozkład stężenia wyznaczono

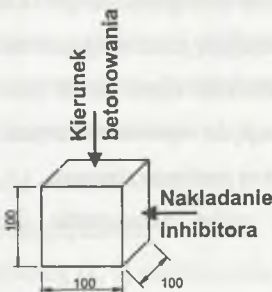
na podstawie analiz chemicznych rozdrobnionego betonu pobieranego warstwami co 2 mm. Rozdrobniony materiał pobierano z dwóch próbek wykonanych z jednego zarobu betonu o zakładanej klasie B25. Ze względu na obecność w cząsteczce DME azotu wybrano do analizy chemicznej metodę Kjeldahla [7].

4. Wykonanie próbek i przygotowanie do badań

Próbki przeznaczone do badań dyfuzyjnych zostały przygotowane w postaci sześcianów o wymiarach 100x100x100 mm (próbki typu C wg [6]). Zostały przygotowane z mieszanki o zaprojektowanej klasie betonu B25. Do przygotowania mieszanki użyto cementu szybkosprawnego „Górażdze Cement SA” CEM I klasy 32,5R. Po 28 dniach dojrzewania betonu nałożono inhibitor DME na próbki. Inhibitor został nałożony w ilości 3 g/dm², przyjętej na podstawie średniego zużycia podawanego przez producentów inhibitorów [5, 6]. Związek został naniesiony dwukrotnie na powierzchnię betonu techniką malarską. Inhibitor nakładano na jeden bok kostek (rys. 2). Do badań zastosowano 3 próbki. Dwie z nich pokryto inhibitorem DME, natomiast trzecia próbka posłużyła jako próbka porównawcza. Tak przygotowane próbki były przechowywane dalej w tych samych warunkach, w których dojrzewały.

5. Badania migracji inhibitora DME

5.1. Przebieg i wyniki badań dyfuzyjnych



Rys. 2. Schemat nakładania inhibitora na próbkę przeznaczoną do badań dyfuzyjnych

Fig. 2. Schema of placing of inhibitor on sample appropriated for diffusion researches

Związek DME należy do grupy związków organicznych. W jednej cząsteczce DME występuje jeden atom azotu. Badanie dyfuzji DME przeprowadzono określając w próbkach rozdrobnionego betonu zawartość azotu. Pierwiastek ten, ze względu na jego brak w naturalnym składzie betonu, jednoznacznie identyfikuje cząsteczki DME. Pozwala to na podstawie znajomości stężenia azotu wyznaczyć stężenie związku DME. Dyfuzję związku DME badano na trzech próbkach. Rozkład stężenia inhibitora wyznaczono w jednej próbce po 14 dniach od nałożenia inhibitora, natomiast w drugiej próbce po 28

dniach. Dodatkowo pobrano jeszcze dwie próbki rozdrobnionego materiału z trzeciej kostki betonowej pozostawionej jako świadek w celu wyeliminowania ewentualnego zanieczyszczenia związkami zawierającymi azot. Próbki do badania stężenia pobierano do głębokości 38 mm co 2 mm. Rozdrabnianie betonu przeprowadzano za pomocą urządzenia Profile Grinding Kit firmy Germann Instruments AS, umożliwiającego pobieranie próbek betonu co 0,5 mm. Ścieranie betonu wykonywano na obszarze o kształcie koła o średnicy $\phi 73$ mm. Uzyskany z każdej warstwy rozdrobniony materiał umieszczono w oddzielnych woreczkach foliowych i przekazano do analiz chemicznych.

Przeprowadzając analizę chemiczną określano w każdej próbce rozdrobnionego betonu zawartość azotu. Próbki analizowano metodą Kjeldahla według normy PN-90-C-87030/16 [7]. Metoda polega na redukcji azotanów do amoniaku w środowisku kwaśnym, w obecności sproszkowanego metalicznego chromu. Kolejnym krokiem jest konwersja stężonym kwasem siarkowym w obecności katalizatora mocznikowej i organicznej formy azotu do amoniaku. Następnie oddestylowuje się amoniak z alkalicznego roztworu i poddaje absorpcji w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego. Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkowuje się mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego przy zastosowaniu wskaźników w postaci czerwieni metylowej lub wskaźników mieszanych. Uzyskaną zawartość azotu przeliczono na masę DME. Uwzględniając, że jeden atom azotu znajduje się w jednej cząsteczce DME, określono gęstość masy DME w betonie¹.

5.2. Analiza wyników

Rozkład stężeń inhibitora DME wskazuje na jego dużą zdolność do migracji. Już po 14 dniach od nałożenia inhibitor docierał na głębokość ok. 20 mm, odpowiadającą przeciętnej grubości otuliny i może rozpocząć blokowanie korozji stali zbrojeniowej. Rozkład stężeń po 28 dniach od nałożenia inhibitora wskazuje na dalszy postęp dyfuzji z tendencją do wyrównania stężeń. Wyrównywaniu stężeń towarzyszy zwiększenie zawartości inhibitora w poziomie zbrojenia.

Na podstawie otrzymanego rozkładu stężenia podjęto próbę oszacowania wartości współczynnika dyfuzji, posiłkując się pierwszym prawem Ficka

¹ analizę chemiczną wykonano w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej

$$j = -D \text{grad} C, \quad (1)$$

gdzie j oznacza strumień masy, D – współczynnik dyfuzji, C – stężenie określone masą inhibitora w jednostce objętości betonu. Obliczając na podstawie rozkładów stężeń zmiany masy Δm w ustalonym przekroju, można wyznaczyć strumień masy według wzoru

$$j = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad (2)$$

gdzie A – pole powierzchni przepływu masy, Δt – czas trwania przepływu.

Gradient stężeń określa się przybliżoną zależnością

$$\text{grad} C \cong \frac{\bar{C}(x_2) - \bar{C}(x_1)}{x_2 - x_1} \quad (3)$$

gdzie $\bar{C}(x_2)$ oznacza średnie w czasie stężenie w punkcie x_2 leżącym głębiej od powierzchni betonu, $\bar{C}(x_1)$ – średnie stężenie w punkcie x_1 leżącym bliżej powierzchni betonu.

Poszczególne warstwy, w których określano masę inhibitora oraz jego gęstości masy, sprowadzono do obliczeniowych płaszczyzn położonych w środku geometrycznym danej warstwy.

Wartość współczynnika dyfuzji obliczono w przedziale płaszczyzn o współrzędnych 5 i 15 mm. Po wykonaniu obliczeń przy wykorzystaniu zależności (1) do (3) uzyskano współczynnik dyfuzji $D = 5,153 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$.

Określając strumień masy na podstawie I prawa Ficka z oczywistych przyczyn technicznych nie można było zbadać stacjonarności przebiegu procesu. Ograniczono się do przyjęcia odcinków czasu oraz położenia obliczeniowych płaszczyzn, w których przepływ wydawał się jak najmniej zależny od czasu. Założenie to można zaakceptować, gdyż w oszacowaniu liczbowym starano się zasadniczo ustalić rząd wielkości współczynnika dyfuzji związku DME. Uzyskany wynik liczbowy potwierdzono dodatkowymi obliczeniami na podstawie rezultatów pomiarów odniesionych do płaszczyzn obliczeniowych w miejscach $x_1 = 3 \text{ mm}$ i $x_2 = 13 \text{ mm}$ oraz $x_1 = 7 \text{ mm}$ i $x_2 = 17 \text{ mm}$. Wyniki obliczeń $D = 5,140 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ i $D = 5,257 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ różnią się nieznacznie od oszacowanej poprzednio wartości.

Według [8, 9] współczynnik dyfuzji obecnego na rynku inhibitora w dwóch rodzajach otulin betonowych zawierających jony chlorkowe wynosi $D = 1,78 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ i $D = 1,45 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$, natomiast współczynnik dyfuzji bardzo ruchliwego jonu Cl^- jest równy $D = 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$. Uzyskany rezultat oszacowania wskazuje na bardzo dobre właściwości

dyfuzyjne inhibitora DME, porównywalne z szybkością przepływu chlorków, oraz 4 rzędy lepsze od porównawczego preparatu, dostępnego na rynku.

6. Podsumowanie

Badania dyfuzyjne wykazały, że:

- Związek DME charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami dyfuzyjnymi. Po 14 dniach od nałożenia na powierzchnię betonu dociera on na głębokość 20 mm, odpowiadającą przeciętnej grubości otuliny.
- Po upływie dalszych 14 dni następuje dalszy postęp migracji DME z tendencją do wyrównywania stężeń. Wyrównywaniu stężeń towarzyszy zwiększenie zawartości inhibitora w poziomie zbrojenia, co jest korzystne ze względów ochrony stalowych wkładek przed korozją.
- Oszacowana wartość współczynnika dyfuzji związku DME wynosiła około $D \cong 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ i była zbliżona do wartości współczynników dyfuzji bardzo ruchliwych jonów chlorkowych $D \cong 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.
- Na podstawie wyników oszacowań współczynnika dyfuzji można oczekiwać o 4 rzędy (10 000 razy) lepsze właściwości dyfuzyjne DME od porównawczego PREPARATU.

LITERATURA

1. Gonzalez J.A., Ramfrez E., Bautista A.: Protection of steel embedded in chloride-containing concrete by means of inhibitors. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, 1998.
2. Saraswathy V., Muralidharan S., Kalyanasundaram R.M., Thangavel K., Srinivasan S.: Evaluation of a composite corrosion-inhibiting admixture and its performance in concrete under macrocell corrosion conditions. *Cement and Concrete Research*, No. 31, 2001.
3. Hansson C.M., Mammoliti L., Hope B.B.: Corrosion inhibitors in concrete – part I: The principles. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 12, p. 1775-1781, 1998.
4. Phanasgaonkar A., Cherry B., Forsyth M.: Organic corrosion inhibitors; how do they inhibit and can they really migrate through concrete? CAP'97, Paper 054, Australia 1997.
5. Bastian S., Gruener M., Teżycki W.: MCI[®] - innowacyjna technika antykorozyjnego zabezpieczenia zbrojenia w mostach żelbetowych. Konferencja naukowo-techniczna „Mosty w drodze do XXI wieku” Teoria, Badania ..., Gdańsk, 3-5 września 1997.

6. PN-88/B-06250 Beton zwykły.
7. PN-90-C-87030/16 Nawozy sztuczne ogrodnicze. Oznaczenie azotu.
8. Eydelnant A., Ostrowski A.B., Demidov A.M.: Analysis of Diffusion Rate of Migrating Corrosion Inhibitor MCI in Concrete Using Radioactive Isotope Tagging Techniques. *ConChem Journal*, 2/93, 8th Europ. Symp. on Corr. Inhib., Ferrara, September 1995.
9. Flis T., Zakroczyński J.: Impedance Study of Reinforcing Steel in Simulated Pore Solution with Tanin. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 8, 1996, p. 2458-2464.
10. Klakočar-Ciepacz M. i inni: Projekt badawczy Nr 7 T07E 016 18 „Badanie skuteczności inhibitorowej ochrony przed korozją zbrojenia elementów żelbetowych”. Wrocław 2000.
11. Olsson C-O.A., Agarwal P., Frey M., Landolt D.: An XPS study of the adsorption of organic inhibitors on mild steel surfaces. *Corrosion Science* 42, 2000, p. 1197-1211.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Maria Fiertak

Abstract

In this paper was shown the way of diffusion researches of chemical compound proposed as a main ingredient of designed corrosion inhibitor. Main part of researches was collecting concrete samples after application of inhibitor and qualification its distribution in concrete. Distribution in concrete of DME was qualified in 14 and 28 day after application. This enabled to estimate diffusion coefficient of DME according to I Fick Law. Estimated results shows high ability of DME to migrate through concrete.