

властивості // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 2. – С. 45–48. 4. Суберляк О.В., Шаповал Й.М., Красінський В.В.. Клейові композиції на основі феноло-формальдегідних смол. Адгезійні властивості // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 6. – С. 36–38. 5. Красінський В.В., Шаповал Й.М. Дослідження механічних властивостей клеєвого шва на основі модифікованої полімерної складової // Вісн. Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика. – С. 311–314.

УДК 620.197

Т.В. Гуменецький, І.М. Зінь, Л.М. Білий, О.Р. Соколовський
Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра хімічної технології і переробки пластмас

ЗАХИСТ ЗАЛІЗОБЕТОНУ ВІД КОРОЗІЇ СИНЕРГІЧНОЮ СУМІШСЮ ІНГІБІТОРІВ

© Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Білий Л.М., Соколовський О.Р., 2010

Досліджено захисну дію неорганічних інгібіторів щодо корозії арматурної сталі в робочому середовищі, яке імітує умови експлуатації зістарених залізобетонних конструкцій. Встановлено, що найефективнішою є інгібувальна суміш на основі натрію молібдату та кальцію нітрату. Була розроблена нова ін'єкційна поліуретанова композиція, яка містила ці інгібітори. Імпедансні дослідження показали її високу захисну здатність.

It was studied a protective action of inorganic inhibitors concerning steel armature corrosion in working environment, which models exploitation conditions of aged reinforced concrete constructions. Inhibitors blend on basis of sodium molybdate and calcium nitrate has been found most effective. New injection polyurethane composition containing these inhibitors was developed and impedance investigation has shown its high protective ability.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Залізобетонні споруди поступово руйнуються під впливом вологого середовища. При цьому відбувається корозія сталеві арматури та розтріскування бетону [1]. На початку експлуатації водно-сольове середовище у бетоні має лужний характер, що сприяє пасивації поверхні сталеві арматури. Пізніше, внаслідок взаємодії бетону з вуглекислим газом та іншими кислими газами, показник рН цього середовища знижується і розпочинається процес корозії арматури (рис. 1). Крім того, у атмосфері, забрудненій викидами промислових підприємств, випадають слабкокислі опади [2], що додатково погіршує умови експлуатації залізобетонних конструкцій і пришвидшує їхню корозію та руйнування. На розтріскування бетонної матриці та її відшарування від арматури істотно впливає те, що продукти корозії заліза займають більший у 2–7 разів об'єм, ніж вихідний метал. Застосування інгібіторів може істотно зменшити корозію сталевих елементів та її негативний вплив на міцність залізобетонної конструкції [3].

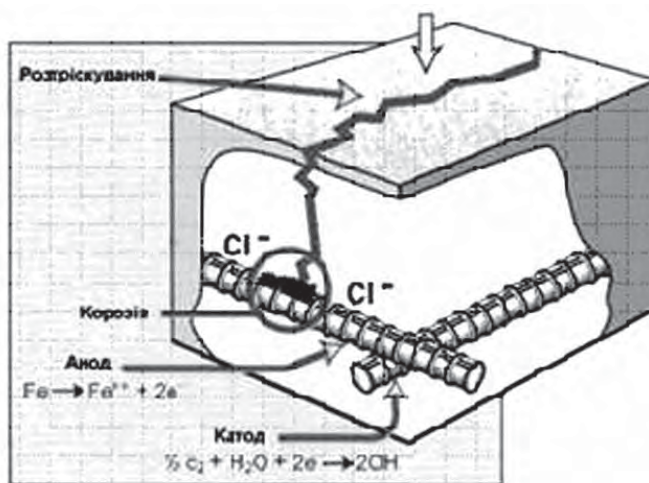


Рис. 1. Схема корозійного руйнування залізобетону

Аналіз останніх досліджень. Останнім часом значно поширена технологія відновлення працездатності бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд введенням під тиском у тріщини та інші корозійно-механічні пошкодження в'язкотекучих поліуретанових композицій [4]. Високий ступінь заповнення об'єму корозійно-механічних тріщин рідкими поліуретановими композиціями та заповнення вершин тріщин досягається за умови подачі відновлювальних матеріалів у бетонну матрицю під тиском. Для реалізації вказаної операції використовують спеціальні ін'єкційні установки мембранного або плунжерного типу, що подають в отвори у бетонній матриці одно- або двокомпонентні поліуретанові композиції. Технологічний процес відновлення працездатності бетонних конструкцій і споруд, пошкоджених глибокими тріщинами, складається з візуально-інструментального обстеження зі встановленням типу, розмірів та інших характеристик дефектів; неруйнівного контролю пошкоджених ділянок (за необхідності) ультразвуковими та акустичними методами; виконання розрахунків і визначення оптимальних ділянок зміцнення; буріння отворів у масі бетонної матриці з досягненням тріщин, розшарувань та інших дефектів; ін'єкції під тиском рідких поліуретанових композицій у тріщини, розшарування тощо через пробурені отвори; взаємодії поліуретанових композицій з поверхнями бетону в тріщинах і дефектах та формування композиційних з'єднань типу "бетон-полімер-бетон".

Ця технологія переважно забезпечує гідроізоляцію залізобетонних конструкцій з тріщинами, однак вона не створює умов для пасивування та захисту поверхні сталеві арматури після проникнення до металу середовища крізь масу бетону та дефекти в ін'єктованому полімерному шарі. Арматура в залізобетоні потребує додаткового захисту від корозії. У літературі відомі інгібовані композиції для просочування залізобетону [5], які, однак, мають недостатні захисні властивості.

Мета роботи. Пошук та дослідження властивостей нової суміші інгібіторів з ефектом синергізму захисної дії для використання в ін'єкційних композиціях на поліуретановій основі.

Методики досліджень. Для корозійно-електрохімічних досліджень використовували арматурну сталь А500С (ДСТУ 3760-98) у стані постачання. Корозійним середовищем слугував слабкоокислий корозійний розчин з рН близько 4,5 (3,18 мг/л H_2SO_4 + 4,62 сульфату амонію + 3,20 сульфату натрію + 1,58 HNO_3 + 2,13 нітрату натрію + 8,48 мг/л хлориду натрію), що імітує атмосферні опади в промислових районах України. У цей розчин додавали інгібітори: 1 г/л кальцію нітрату або натрію молібдату та їх суміші. Використовували трьохелектродну електрохімічну комірку з робочою площею зразка 2 см², насичений каломельний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали на потенціостаті ІРС-ProM, з'єднаному з комп'ютером. Струми корозії сталі в інгібованих середовищах визначали екстраполяцією тафелевських ділянок поляризаційних кривих.

Аналіз захисних плівок, утворених на арматурній сталі після 24 год витримки в інгібованих розчинах, здійснювали за допомогою сканівного електронного мікроскопу EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Захисні властивості інгібованих ін'єкційних композицій вивчали ємнісно-омічним методом [6]. Вимірювання здійснювали при кімнатній температурі автоматичним мостом змінного струму Р-5083 за частоти змінного струму 0,1 кГц. Використовували бетонні зразки у вигляді циліндрів висотою 100 мм та діаметром 100 мм з просвердленими боковими (Ø 12 мм, для прутків сталеві арматури) та центральним (Ø 20 мм, для графітового протиелектрода) отворами (рис. 2). Зразки виготовляли з портландцементу марки 500 та піску з модулем крупності від 1,5 до 2,0 за водоцементного співвідношення 0,4. Прутки арматури Ø 10 мм зі сталі А500С розміщали в отворах бетонних зразків, попередньо заповнених ін'єкційною поліуретановою композицією Webac 1403. Композиція структурувалася за кімнатної температури взаємодією компонента А з компонентом Б (А/В=1.00/1.05) з утворенням хімічно тривкого матеріалу. У неї додавали неорганічні інгібітори – нітрат кальцію та молібдат натрію за масового співвідношення між ними 1/1. Робоча площа поверхні зразка арматури становила 35 см². Досліджували по 6 зразків кожного складу композиції.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження інгібування корозії арматурної сталі в робочому середовищі нітратом та молібдатом. У випадку додавання в слабкокислий корозійний розчин 1 г/л нітрату кальцію значення електродного потенціалу сталі А500С перебувають в межах -600...-650 мВ, що характерно для неї в неінгібованому робочому середовищі. Як зазначають автори роботи [3], ефективність нітрату при $pH < 6$ сильно знижується. Можна припустити, що кінетика потенціалу арматурної сталі в слабкокислому дощовому розчині, інгібованому $Ca(NO_3)_2$ у кількості 1 г/л, вказує на недостатнє гальмування корозійних процесів. Додавання нітрату кальцію в корозійний розчин разом з молібдатом натрію істотно впливає на потенціал корозії сталі А500С, зсуваючи його в бік позитивніших значень. Найбільші значення потенціалу спостерігаються в сталевих зразках у розчині, інгібованому композицією молібдат / нітрат за співвідношення 1/1. Імовірно, що тут варто очікувати максимального сповільнення корозії металу.

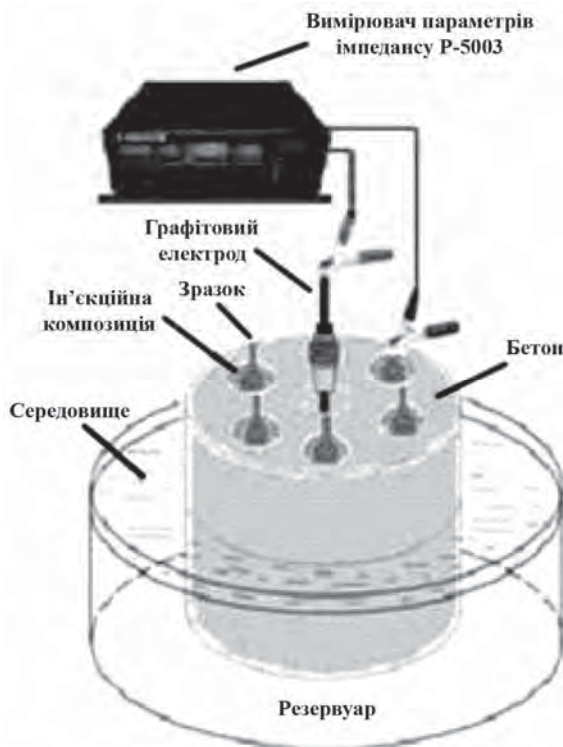


Рис. 2. Схема вимірювання емпірично-омічних параметрів системи бетонний зразок – ін'єкційна композиція – сталева арматура

Потенціодинамічні поляризаційні залежності арматурної сталі в інгібованих молібдатом та нітратом розчинах вказують на недостатні захисні властивості нітрату кальцію в цьому середовищі за концентрації 1 г/л (рис. 3). У нітратному розчині спостерігається переважно катодний контроль корозійних реакцій, а анодна реакція значно полегшена. Очевидно, що в слабкокислому корозійному розчині з pH біля 4,5 пасивуюча здатність нітрату не проявляється достатньою мірою. При додаванні в середовище молібдату натрію характер поляризаційних залежностей істотно змінюється – на анодних ділянках кривих з'являються плато пасивності. Таке плато найбільше виражене в середовищі, в якому перебувають однакові за масою кількості молібдату та нітрату.

Дані визначення струмів корозії сталі в інгібованих розчинах графічною екстраполяцією тафельєвських ділянок поляризаційних кривих показані на рис. 4. Залежності струму корозії сталі від відносного вмісту молібдату натрію в інгібувальній суміші з нітратом кальцію мають екстремальний характер. Мінімум струму корозії сталі за всіх часових витримок у робочому середовищі спостерігається за співвідношення молібдат / нітрат, що дорівнює 50/50 мас. %.

Електронномікроскопічними та мікрорентгеноспектральними дослідженнями поверхні арматурної сталі після витримки в корозійному слабкокислому розчині, інгібованому сумішшю

молібдату натрію та нітрату кальцію встановлено (рис. 5, а, б), що на поверхні сталі після доби витримки у інгібованому середовищі починає осідати захисна плівка, яка є скупченням округлих нерозчинних утворень.

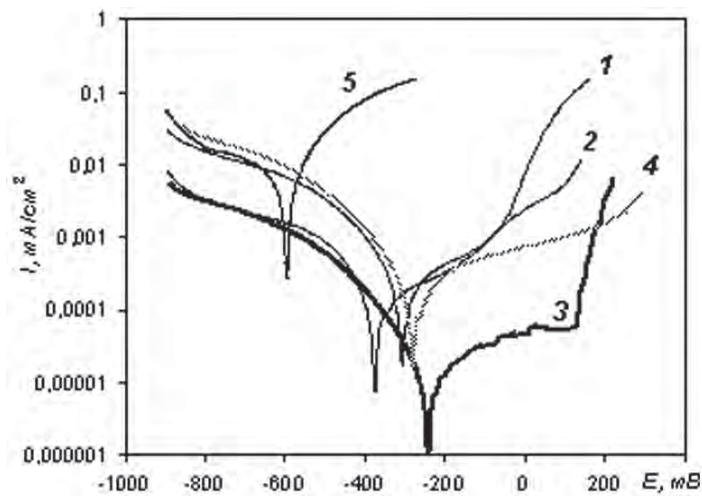


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні криві арматурної сталі після 24 год витримки в корозійних розчинах, які містили такі інгібітори:
 1 – 1 г/л молібдату натрію; 2 – 0,33 г/л молібдату натрію + 0,66 г/л нітрату кальцію;
 3 – 0,5 г/л молібдату натрію + 0,5 г/л нітрату кальцію; 4 – 0,66 г/л молібдату натрію + 0,33 г/л нітрату кальцію; 5 – 1 г/л нітрату кальцію

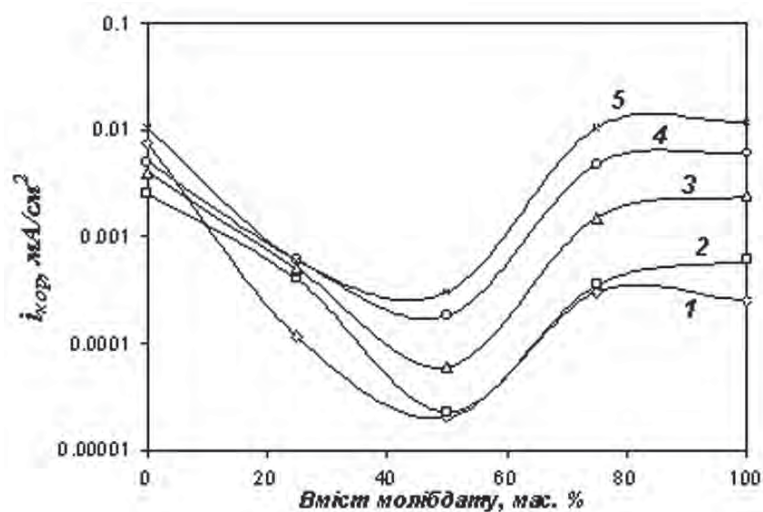
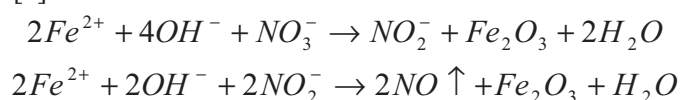


Рис. 4. Залежності струму корозії арматурної сталі від відносного вмісту молібдату в інгібувальній суміші (сумарна концентрація молібдату та нітрату в розчині становила 1 г/л):
 1 – після 24 год витримки; 2 – після 48 год витримки; 3 – після 96 год витримки;
 4 – після 170 год витримки; 5 – після 220 год витримки

Судячи з даних мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 5, в), ці утворення містять атоми молібдену, кальцію та кисню. Найімовірніше тут присутній молібдат кальцію, розчинність якого за зростання рН розчину істотно зменшується. Можна припустити, що адсорбційна плівка на основі молібдату кальцію переважно формується на катодних ділянках металу, а нітрат-іони гальмують розчинення металу на анодних ділянках, сприяючи утворенню пасивного шару на основі оксиду заліза за такою схемою [7]:



Отже, захисна дія суміші інгібіторів може полягати в такому – молибдат та іони кальцію взаємодіють між собою з утворенням адсорбційної плівки на катодних ділянках металу, а нітрат іони гальмують розчинення металу на анодних ділянках, сприяючи утворенню пасивного шару на основі оксиду заліза.

Імпедансні дослідження системи бетонний зразок – ін'єкційна композиція – сталева арматура. Дослідженнями встановлено, що опір модельної системи: бетонна комірка – ін'єкційна поліуретанова композиція – стержень арматурної сталі в перші дні витримки в слабкокислому дощовому розчині різко знижується, що свідчить про набухання полімерного шару в отворах бетонної комірки. Ця поведінка є типовою для полімерних плівок та інших виробів. Надалі значення опору модельної комірки стабілізуються і протягом 125 діб витримки у середовищі змінюються незначно. Однак модельна комірка, ін'єкована поліуретановою композицією з сумішшю нітратного та молибдатного інгібіторів має приблизно в 2,2–2,7 раза вищий опір, ніж інші комірки за присутності в полімерному шарі тільки одного з інгібіторів (рис. 6, а).

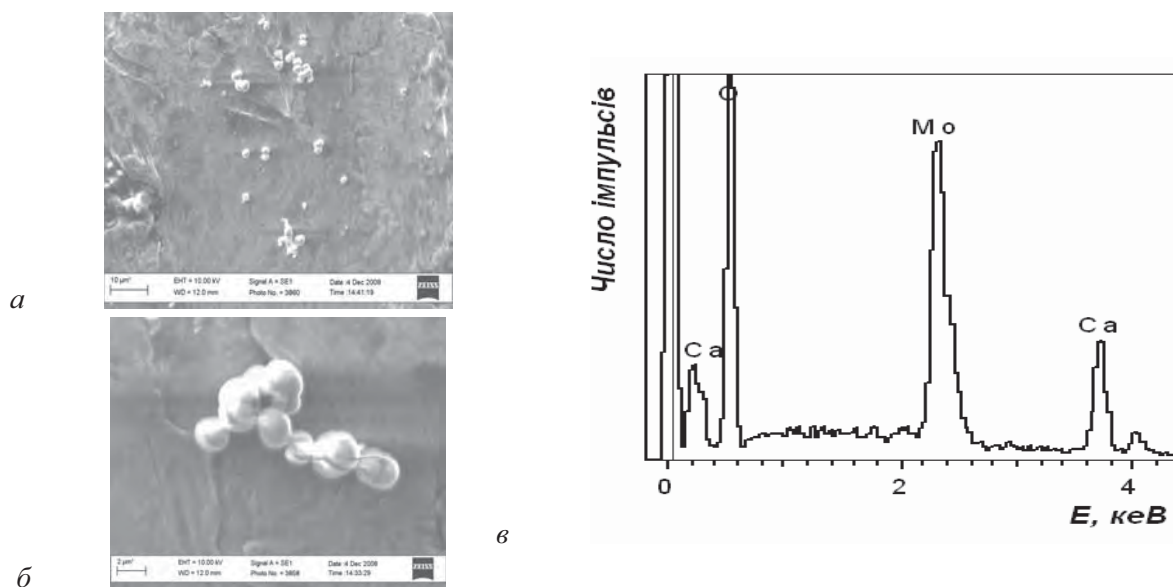


Рис. 5. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні арматурної сталі (а, б) та дані мікрорентгено-спектрального аналізу аморфних відкладень на ній (в) після 24 год витримки в слабкокислому корозійному розчині, який містив 1 г/л суміші молибдат/нітрат за співвідношення 1/1

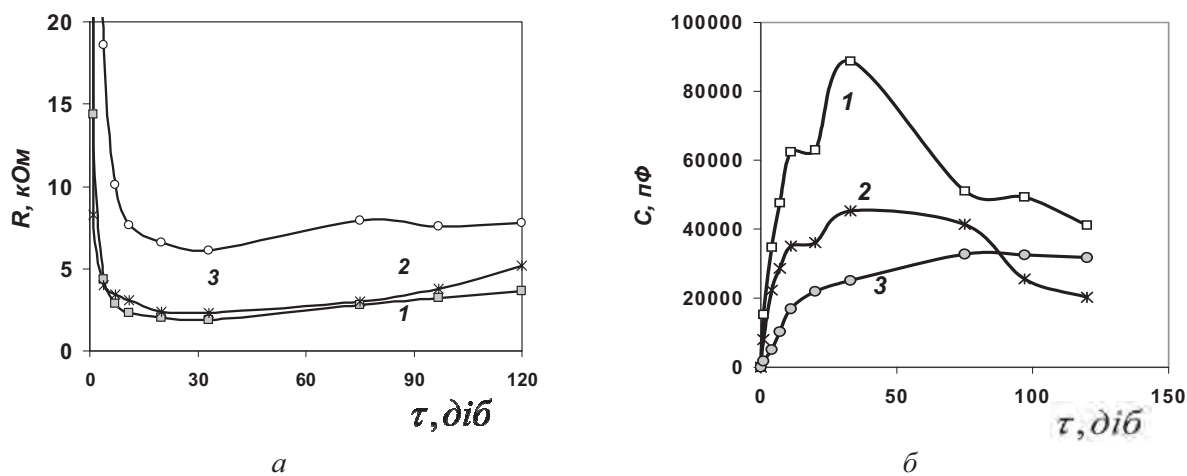


Рис. 6. Кінетичні залежності опору змінному струмові (а) та ємності (б) (частота 0,1 кГц) модельної залізобетонної комірки, імпрегнованої поліуретановою композицією, яка містила: 1 – 3 об. % молибдату натрію, 2 – 3 об. % нітрату кальцію, 3 – 1,5 об. % молибдату натрію та 1,5 об. % нітрату кальцію

Часові залежності ємності переважно корелюють з даними щодо опору. Протягом 50 діб витримки в слабкокислому середовищі спостерігається зростання ємності модельних комірок, очевидно викликане проникненням молекул води та іонів розчину в ін'єкційний шар через мікрodefekти та в проміжки тривимірної структури. Тут також можливе повільне розчинення неорганічних інгібіторів і попадання їх в корозійне середовище біля арматурних стержнів. Після 50 діб експозиції ємність модельних комірок починає знижуватись, що найімовірніше зумовлене пасивацією поверхні арматурних стержнів під впливом інгібіторів. У разі поліуретанової композиції з сумішшю інгібіторів, нітратного та молібдатного, ємність модельної комірки найнижча.

Висновки. 1. Встановлено, що найефективнішою для антикорозійного захисту сталеві арматури є суміш інгібіторів, яка містить натрію молібдат та кальцію нітрат в співвідношенні за масою 1–1,5/1. Інгібувальна ефективність цієї суміші в 10–12 разів вища, ніж її компонентів, взятих кожен, зокрема. Механізм захисної дії суміші інгібіторів полягає в перебігу на поверхні металу двох процесів, які взаємно посилюють один одного. Кальцію нітрат, як анодний інгібітор, взаємодіє з іонами Fe^{2+} і модифікує оксидну плівку на сталі, підвищуючи її захисні властивості, а натрію молібдат, крім анодного контролю електрохімічної корозії металу, сприяє осадженню на його поверхні корозійнотривкої плівки. Плівка, в основі якої є молібден, кальцій та кисень, спочатку формується на катодно поляризованих ділянках металу, ймовірно, внаслідок підвищення показника рН в локальному об'ємі розчину.

2. Для корозійно-електрохімічних досліджень виготовлено модельні залізобетонні зразки-комірки. Досліджено поляризаційні характеристики модельних зразків, витриманих у робочому середовищі, кінетику і частотні залежності їх ємності та імпедансу. На основі експериментальних та теоретичних даних розроблено склад нової інгібованої ін'єкційної поліуретанової композиції.

1. Алексеев С.Н., Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. -М.: Стройиздат, 1976. -132 с. 2. Acid rain. A review of the phenomenon in EEC and Europe. A report prepared for the Commission of the European Communities. Brussels and Luxemburg. Graham and Trofman Lim. 1983. 3. Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. – М.: Стройиздат, 1985. -272 с. 4. Розробка ін'єкційних технологій та створення комплексу пересувного устаткування для діагностики та відновлення працездатності бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд, що експлуатуються в умовах корозійно-механічного руйнування / В.І. Маруха, Я.А. Середницький, І.П. Гнип, В.П. Силованюк. Наука та інновації. – 2007. – Т 3, № 5. – С. 26–33. 5. United States Patent № 6174461. C04B41/45. Concrete sealers with migrating corrosion inhibitors / B.A. Miksic, C.M.Suchy, M. Kharshan. Publ. 01.16.2001. 6. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с. 7 Saraswathy V. and Song H.-W. Improving the durability of concrete by using inhibitors // Building and Environment. – 2007. – Vol. 42. – P. 64–472.