

# Organiczne związki fosfinowe jako inhibitory korozji stali zbrojeniowej w betonie skażonym jonami chlorkowymi

Dr Magdalena Klakočar-Ciepacz, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, mgr inż. Mateusz Kotlarz, absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, dr hab. inż. Piotr Falewicz, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej

## 1. Wprowadzenie

Żelbet jest materiałem szeroko stosowanym w konstrukcjach budowlanych. Jednakże agresywne środowisko powoduje szybkie obniżenie jakości i trwałości oraz czasu życia konstrukcji żelbetowych. Korozja zbrojenia stalowego jest czynnikiem determinującym trwałość konstrukcji.

Otulina betonowa stanowi dla zbrojenia środowisko wilgotne, utworzone przez ciecz zaadsorbowaną w porach. Ciecz porowa charakteryzuje się odczynem silnie alkalicznym (pH ok. 12,5) i dlatego powoduje pasywację powierzchni stali zbrojeniowej. Powszechnie przyjmuje się, że do chwili zobojętnienia cieczy porowej całej otuliny przez dyfuzję składników kwaśnych z otoczenia zbrojenie jest zabezpieczone przed korozją [1]. Natomiast jony Cl<sup>-</sup> dyfundujące przez ciecz porową do powierzchni stali zbrojonej powodują niszczenie warstewki pasywnej nawet przy pH ok. 12.

W celu przeciwdziałania szkodliwym procesom korozji stali zbrojeniowej stosuje się wiele technik zabezpieczających konstrukcje żelbetowe, np. ochronę katodową, realkalizację betonu, ekstrakcję chlorków, jak i ochronę inhibitorową. Jako inhibitory korozji wżerowej stosowane są jony fosforanowe, wolframianowe, chromianowe, molibdenianowe, azotany i azotyny [2–4].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań potencjodynamicznych i spektroskopii impedancyjnej (EIS) właściwości inhibitujących kwasu dietyloaminometylo(heksametyleno-iminometylo)fosfinowego.

## 2. Metodyka badawcza i materiały

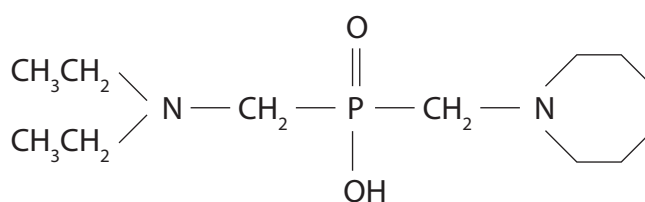
Do badań wykorzystano elektrody ze stali S235JR o składzie: Fe 99,37%, Mn 0,30%, Si 0,17%, C 0,090%, S 0,027%, P 0,025%. Bezpośrednio przed pomiarem elektrody były szlifowane papierem ściernym o ziarnistości 400 i 600, przemywane wodą destylowaną oraz odfuszczone acetonem.

W badaniach zastosowano roztwór modelujący ciecz porową betonu nieskarbonatyzowanego, skażonego jonami Cl<sup>-</sup> (w dalszej części artykułu zwanego roztworem modelowym) o składzie: 0,02M KOH + 0,02M NaOH + 0,02M Ca(OH)<sub>2</sub> + 3% wag. NaCl.

Do badań użyto następujące związki:

- kwas dietyloaminometylo(heksametylenoiminometylo)fosfinowy (zwany dalej IO),
- kwas cytrynowy (zwany dalej KC),
- jony cynku w formie soli: siarczan cynku (zwany dalej SC).

Kwas dietyloaminometylo(heksametylenoiminometylo)fosfinowy (IO) należy do grupy kwasów dialkiloaminometylofosfinowych.



**Rys. 1.** Wzór strukturalny kwasu dietyloaminometylo(heksametylenoiminometylo)fosfinowego

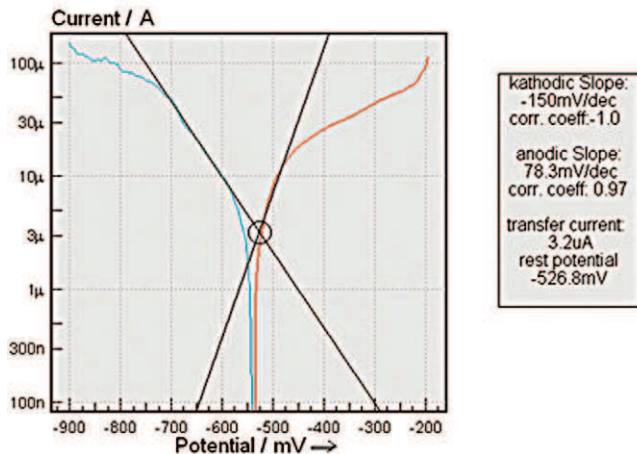
Pomiary potencjodynamiczne oraz spektroskopii impedancyjnej (EIS) przeprowadzono w układzie trójelektrodowym (elektroda badana ze stali S235JR, elektroda odniesienia – nasycona elektroda kalomelowa i elektroda platynowa jako elektroda pomocnicza) aparaturą do pomiarów elektrochemicznych firmy Zahner IM6e.

W trakcie badań potencjodynamicznych elektrodę badaną polaryzowano w zakresie ok. +/- 250 mV od wartości ustalającego się potencjału stacjonarnego (ok. 30 min.). Wyniki pomiarów potencjodynamicznych przedstawiono w postaci krzywych polaryzacyjnych, natomiast wyniki badań impedancyjnych w formie wykresów Bodego.

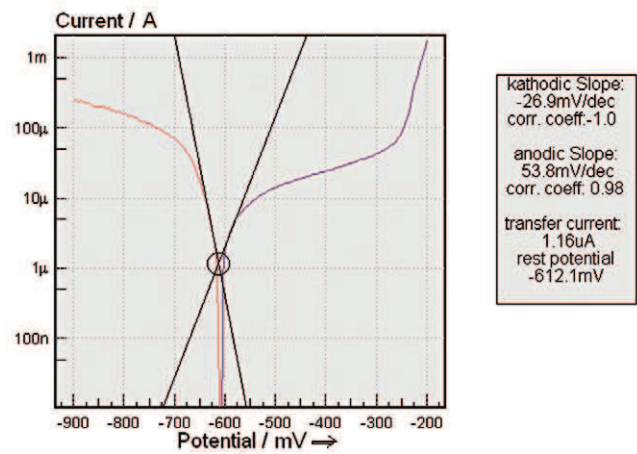
Za pomocą programu obliczeniowego I/E wyznaczono wartości potencjału ( $E_{kor}$ ), gęstości prądu korozyj-

**Tabela 1.** Wyniki badań potencjodynamicznych dla stali S235JR w roztworze modelowym bez i z dodatkami substancji inhibitujących korozję stali

Badany roztwór	$E_{kor}$ [mV]	$i_{kor}$ [ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]	$\beta_a$ [mV/dec]	$\beta_c$ [mV/dec]	$H_t$ [mm/rok]	$S_k$ [%]
<b>Roztwór modelowy</b>	-526,8	3,20	78,3	-150	0,035	–
Roztwór modelowy + 30 mg/dm <sup>3</sup> IO	-474,1	2,29	61,0	-70,0	0,027	24,2
Roztwór modelowy +30 mg/dm <sup>3</sup> IO + 30 mg/dm <sup>3</sup> KC + 30 mg/dm <sup>3</sup> SC	-612,1	1,16	53,8	-26,9	0,014	61,6



**Rys. 2.** Krzywa polaryzacyjna dla stali S235JR w roztworze modelowym



**Rys 3.** Krzywe polaryzacyjne dla stali S235JR w roztworze modelowym z dodatkiem IO, KC i SC

nego ( $i_{kor}$ ) oraz nachylenia tafelowskie  $\beta_a$  i  $\beta_c$ . Na podstawie uzyskanych wyników możliwe było wyliczenie szybkości korozji ( $H_t$ ) i skuteczności ochrony antykorozyjnej ( $S_k$ ) [5].

Szybkość korozji  $H_t$  [mm/rok]:

$$H_t = 1,123 \cdot k \cdot i \quad (1)$$

gdzie:  $i$  – gęstość prądu korozyjnego [A/m<sup>2</sup>],  $k$  – równoważnik elektrochemiczny żelaza [g/Ah], 1,123 – współczynnik przeliczeniowy.

Skuteczność ochrony antykorozyjnej  $S_k$ :

$$S_k = \frac{i_{kor} - i_{inh}}{i_{kor}} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:  $i_{kor}$  – gęstość prądu korozji w roztworze modelowym [A/m<sup>2</sup>],  $i_{inh}$  – gęstość prądu korozji w roztworze modelowym z badanym inhibitorem [A/m<sup>2</sup>].

Pomiar EIS rozpoczynano po wcześniejszym wprowadzeniu wielkości sterujących procesem pomiarowym (maks. zakres częstotliwości od 10<sup>6</sup> Hz do 10<sup>-2</sup> Hz, wartość amplitudy 10 mV, pomiar przy potencjale stacjonarnym).

Przy analizie widm impedancyjnych przyjęto następujące oznaczenia:  $E$  [V] – potencjał korozyjny badanej elektrody;  $R_0$  [ $\Omega$ cm<sup>2</sup>] – rezystancja elektrolitu;  $R_1$  [ $k\Omega$ cm<sup>2</sup>] – rezystancja przeniesienia ładunku przez warstwę podwójną;  $Y_0$  [ $\mu$ F/cm<sup>2</sup>] – pojemnościowy ele-

ment stałej fazy związany z pojemnością warstwy podwójnej ( $Y_0 = C(x/d)$  [F], gdzie  $C$  – pojemność warstwy,  $x$  – głębokość penetracji warstwy,  $d$  – grubość warstwy);  $\alpha$  – pojemnościowy element stałofazowy związany z porowatością warstwy ( $\alpha = 1-x/d$ );  $W$  – impedancja Warburga.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki przeprowadzonych badań potencjodynamicznych zostały przedstawione w tabeli 1.

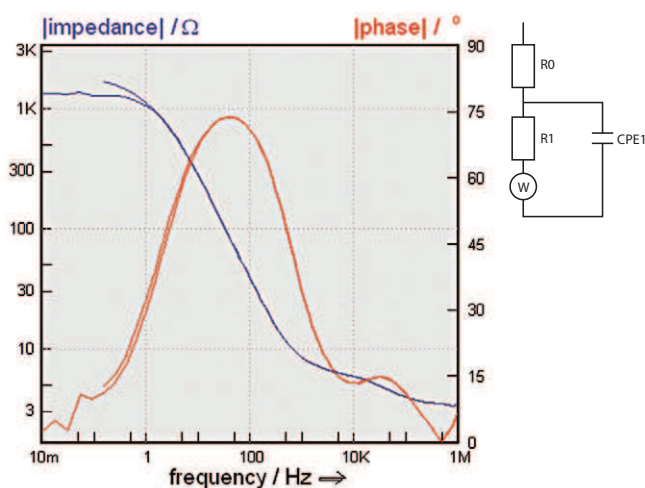
Najlepszy efekt ochrony antykorozyjnej uzyskano dla mieszaniny o składzie: 30 mg/dm<sup>3</sup> IO + 30 mg/dm<sup>3</sup> KC + 30 mg/dm<sup>3</sup> SC. Najniższa gęstość prądu jaką otrzymano podczas tych badań wynosiła 1,16  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Na podstawie rysunku 3 oraz tabeli 1 można wnioskować, że mieszanina wymienionych związków wykazuje dobre właściwości ochrony antykorozyjnej  $H_t = 0,014$  mm/rok. Przesunięcie potencjału korozyjnego w stronę bardziej ujemną oraz zmiany wartości nachyleń  $\beta_a$  i  $\beta_c$  świadczą o katodowo-anodowym charakterze działania mieszaniny inhibitującej.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów EIS oraz danych literaturowych [6, 7] do opisu procesu przyjęto przedstawiony na rysunkach 4 i 5 elektryczny model zastępczy odpowiadający złożonej strukturze beton – stal zbrojeniowa w środowisku zawierającym chlorki.

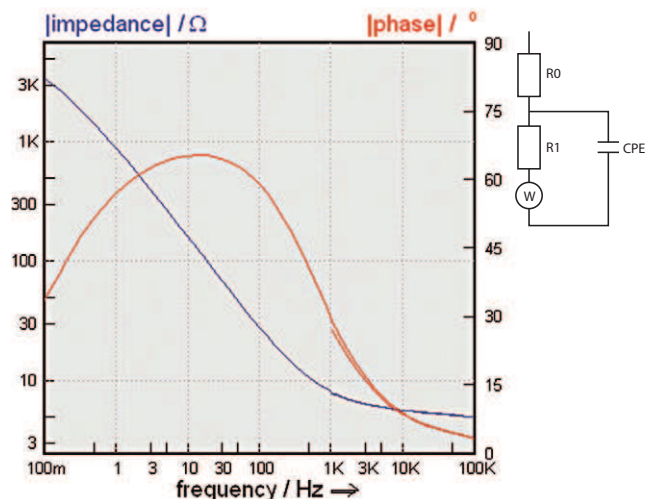
Wyniki badań EIS uzyskane dla stali S235JR w roztworze modelowym wskazują na powstawanie umiarkowanie porowatej warstewki ochronnej na powierzchni

**Tabela 2.** Wyniki pomiarów impedancyjnych dla stali S235JR w roztworze modelowym bez dodatków i z dodatkami substancji inhibitujących korozję stali

Badany roztwór	$E_{k,or}$ [V]	R1 [ $k\Omega \times cm^2$ ]	CPE1		R0 [ $\Omega \times cm^2$ ]
			$Y_{01}$ [ $\mu F \times cm^2$ ]	$\alpha_1$	
Roztwór modelowy	-0,527	1,195	22,65	0,709	3,565
Roztwór modelowy + 30 mg/dm <sup>3</sup> IO + 30 mg/dm <sup>3</sup> KC + 30 mg/dm <sup>3</sup> SC	-0,612	2,662	36,37	0,815	5,467



**Rys. 4.** Wykres Bodego oraz elektryczny model zastępczy dla stali S235JR w roztworze modelowym



**Rys. 5.** Wykres Bodego oraz elektryczny model zastępczy dla stali S235JR w roztworze modelowym z dodatkiem IO, KC i SC

badanej elektrody ( $\alpha < 0,8$ ) (tab. 2) [7]. Niska wartość  $R_p$  świadczy o łatwym zachodzeniu procesów korozyjnych i możliwości wydzielania się jego produktów na powierzchni badanej próbki stalowej (rys. 4 i tab. 2). Natomiast w roztworze modelowym zawierającym 30 mg/dm<sup>3</sup> IO + 30 mg/dm<sup>3</sup> KC + 30 mg/dm<sup>3</sup> SC, można zauważyć wzrost wartości impedancji dla niskich częstotliwości do około 3 k $\Omega$  oraz wzrost współczynnika  $\alpha > 0,8$  (rys. 5 i tab. 2), co sugeruje uszczelnienie powstałej na elektrodzie ze stali S235JR warstewki ochronnej.

#### 4. Podsumowanie

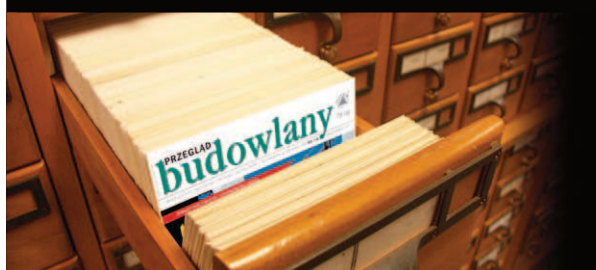
Badania przeprowadzone dla stali S235JR w roztworze modelowym z dodatkami następujących związków inhibitujących: kwas dietyloaminometylo(heksametylenoiminometylo)fosfinowy, kwas cytrynowy i siarczan cynku wykazały, że ich mieszanina przy stężeniu 30 mg/dm<sup>3</sup>

każdego ze składników, daje efekt synergiczny (tab. 1). Skuteczność antykorozyjna mieszaniny wynosi około 61,6%. Przesunięcie wartości potencjału korozyjnego w stronę wartości bardziej ujemnych oraz zmiana wartości nachyleń tafelowskich  $\beta_a$  i  $\beta_c$  (tab.1 oraz rys. 2 i 3) może świadczyć o mieszanym (katodowo-anodowym) charakterze działania tej mieszaniny.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Tutti K., Corrosion of Steel in Cement, Sweedish Cement and Concrete Research Institute, 1982
- [2] Kubo J., Tanaka Y., Page C. L., Page M. M., Construction and Building Materials, 39, 2013, p. 2
- [3] Shi J., Sun W., Internatiol Journal of Minerals, Metallurgy and Materials vol. 19, No 1, 2012, p. 38
- [4] Criado M., Monticelli C., Fajardo S., Gelli D., Grassi V., Bastides J. M., Construction and Building Materials, 35, 2012, p. 30
- [5] Głuszek J. i wsp., Ćwiczenia rachunkowe z korozji i ochrony przed korozją, PWR, Wrocław, 1990
- [6] Królikowski A., Fleszar A., Ochrona przed Korozją, Nr 11s/a/2005, s. 274
- [7] Dhoubi-Hachani L., Triki E., Grandem J., Raharinaivo A., Cement and Conc. Res., 26, 2, 1996, p. 253

[www.przegladbudowlany.pl/archiwum](http://www.przegladbudowlany.pl/archiwum)



**Archiwum od ręki**  
archiwalne spisy treści  
na stronach www