

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ PHỤ GIA BÊ TÔNG ĐẾN ĂN MÒN CỐT THÉP TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BIỂN

VŨ ĐÌNH HUY⁽¹⁾, BÙI BÁ XUÂN⁽²⁾,
LƯU HOÀNG TÂM⁽¹⁾, NGUYỄN BÁ TÀI⁽¹⁾, PHAN BÁ TÚ⁽²⁾

1. MỞ ĐẦU

Ăn mòn cốt thép trong nước biển là nguyên nhân chủ yếu dẫn đến sự hư hỏng nghiêm trọng các công trình xây dựng bằng bê tông cốt thép. Đã có những nghiên cứu trong phòng thí nghiệm về bảo vệ cốt thép bê tông khỏi ăn mòn bằng các chất ức chế ăn mòn, như: Canxi nitrit [1], aminoancol [2], monoflophosphat [3] và hỗn hợp chất ức chế ăn mòn hữu cơ [4]. Sự thay thế một phần xi măng bằng chất độn silica fume đã nâng cao độ bền ăn mòn của cốt thép trong dung dịch NaCl [5].

Nghiên cứu trong phòng thí nghiệm của chúng tôi cho thấy: Natrisilicat (Na_2SiO_3) ức chế sự ăn mòn cốt thép bê tông trong nước biển [6]; urê ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$) và thiourê ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ức chế sự ăn mòn thép trong dung dịch chiết “nước biển - xi măng” [7]; silica fume (SF) thay thế từ 2,5 đến 10% khối lượng xi măng, cũng kìm hãm sự ăn mòn cốt thép bê tông trong nước biển [8].

Trong bài báo này, ảnh hưởng của độ sâu nước biển, của natri silicat, urê, thiourê và silica fume đến mật độ ăn mòn cốt thép trong các mẫu bê tông ngâm dưới nước biển tự nhiên 01 tháng đã được đo lường bằng các phương pháp điện hóa đường cong phân cực thể động và điện trở phân cực.

2. PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Các thép cacbon Pomina và Vina, xi măng, ba chất ức chế ăn mòn thương mại (natri silicat, urê, thiourê), chất độn silica fume, nước vôi, nước biển. Cách đúc mẫu bê tông cốt thép: Bê tông có mác 250, đường kính mẫu 100 mm, trong có 1 cốt thép đường kính 12mm [6]. Thành phần nguyên tố (%) của các thép carbon Pomina và Vina (phân tích bằng phổ kế phát xạ DIA2000SE):

- Thép Pomina, thành phần %: C 0,279; Co 0,009; As < 0,003; S 0,021; V 0,003; Ta 0,01; Si 0,259; Cu 0,26; Zn 0,001; Cr 0,052; W 0,019; Al 0,003; Mn 0,85; Nb < 0,003; Ca 0,002; Mo 0,015; Pb 0,007; Mg 0,001; P 0,013; Ti < 0,001; Ce 0,006; Ni 0,088; Sn 0,02; Fe 98,1.

- Thép Vina, thành phần %: C 0,28; Co 0,008; As < 0,003; S 0,012; V 0,017; Ta < 0,008; Si 0,177; Cu 0,257; Zn 0,007; Cr 0,078; W 0,009; Al 0,035; Mn 1,12; Nb < 0,003; Ca 0,001; Mo 0,018; Pb 0,006; Mg < 0,001; P 0,019; Ti < 0,001; Ce < 0,003; Ni 0,1; Sn 0,028; Fe 97,8.

2.2. Thử nghiệm tự nhiên

Các mẫu bê tông gắn hai cốt thép cacbon Pomina và Vina, chứa natri silicat, urê và thiourê (nồng độ: 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20% theo khối lượng xi măng) và silica fume (thay thế xi măng: 0; 2,5; 5,0; 7,5 và 10%), được treo trên phao nổi ở độ sâu 0,5 m và 1 m so với mực nước biển, cách bờ biển Nha Trang (Việt Nam) khoảng 17 km. Thời gian thử nghiệm 01 tháng.

2.3. Thí nghiệm điện hóa

Điện cực làm việc: Cốt thép Pomina và Vina; điện cực so sánh: Cu/CuSO₄; điện cực đối: Lưới platin; dung dịch: Nước biển. Giá trị mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) của cốt thép xác định theo phương pháp điện trở phân cực và theo ngoại suy Tafel.

Hiệu quả bảo vệ được xác định bằng công thức sau:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} [100\%]$$

Trong đó:

η - Hiệu quả bảo vệ;

ρ_0 - Tốc độ ăn mòn mẫu cốt thép không có chất ức chế;

ρ_1 - Tốc độ ăn mòn mẫu cốt thép có chất ức chế.

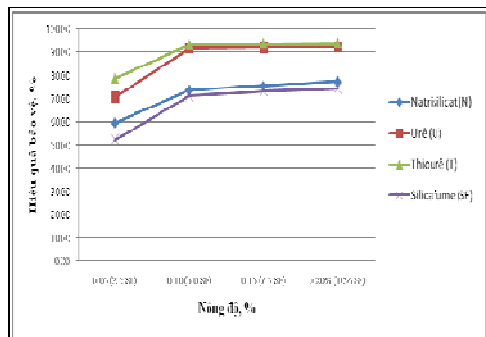
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ natri silicat, urê, thiourê và silica fume đến hiệu quả bảo vệ

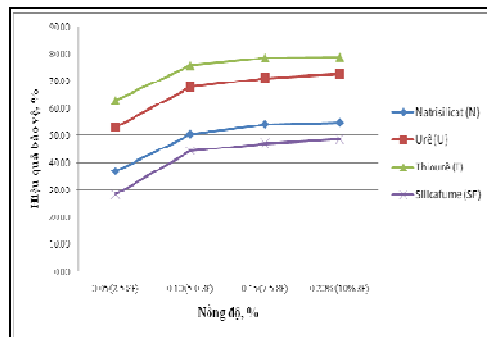
Từ đồ thị trên hình 1 cho thấy: Hiệu quả bảo vệ ($\eta\%$) đối với các cốt thép của natri silicat, urê, thiourê và silica fume, đều tăng dần theo chiều tăng nồng độ của chúng. Trong khoảng nồng độ khảo sát đối với natri silicat, urê và thiourê (từ 0,05 đến 2%), hoặc silica fume (thay thế xi măng từ 2,5 đến 10%), hiệu quả (η) bảo vệ các cốt thép Pomina và Vina của chúng, giảm dần theo dãy sau:

$$\eta (\text{Thioure}) > \eta (\text{Ure}) > \eta (\text{Natri silicat}) > \eta (\text{Silica fume})$$

Từ số liệu trên các hình 1 và 2 có thể nói rằng, nồng độ tối ưu của các chất ức chế ăn mòn natri silicat, urê và thiourê là 0,1%, của chất độn silicafume là 5%.

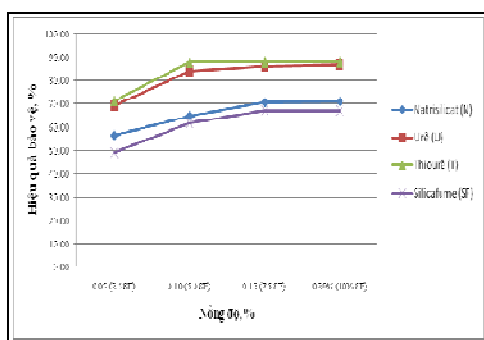


1a

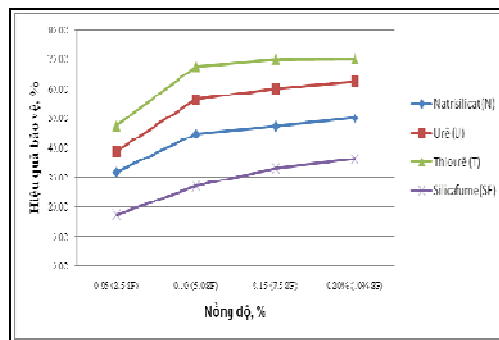


1b

Hình 1. Hiệu quả bảo vệ (η ,%) các cốt thép Pomina (1a) và Vina (1b) của natri silicat, urê, thiourê và silica fume chứa trong xi măng, sau 1 tháng ngâm mẫu bê tông cốt thép dưới nước biển ở độ sâu 0,5 m.



2a



2b

Hình 2. Hiệu quả bảo vệ (η ,%) các cốt thép Pomina (2a) và Vina (2b) của natri silicat, urê, thiourê và silica fume chứa trong xi măng, sau 1 tháng ngâm mẫu bê tông cốt thép dưới nước biển ở độ sâu 1 m.

Dưới nước biển, ở cùng độ sâu 0,5 m hoặc 1 m, giá trị hiệu quả bảo vệ của natri silicat, urê, thiourê và silica fume đối với thép Pomina cao hơn đối với thép Vina (bảng 1, 2).

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất phối trộn trong xi măng đến các tham số điện hóa của cốt thép

Bảng 1. Sự phụ thuộc vào nồng độ các chất phối trộn trong xi măng của điện thế ăn mòn (E_{corr}), độ dốc Tafel anot (B_a) và catot ($-B_c$), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) cốt thép Pomina (Po) và Vina, đối với mẫu bê tông cốt thép ngâm dưới nước biển ở độ sâu 0,5m

Chất ức chế	Nồng độ (%)	$-E_{corr}$ (mV)		B_a (mV)		$-B_c$ (mV)		$i_{corr} \cdot 10^6$ (A/cm ²)	
		Po	Vina	Po	Vina	Po	Vina	Po	Vina
Natri silicat (N)	0	642	541	145	393	117	122	14,23	3,75
	0,05	397	384	331	507	171	175	4,31	2,81
	0,10	369	361	546	670	223	255	2,46	2,05
	0,15	358	341	594	712	241	266	2,32	1,99
	0,20	332	316	619	895	266	319	2,29	1,97
Urê (U)	0,05	389	377	549	730	279	321	3,12	2,17
	0,10	323	306	885	913	382	396	1,89	1,35
	0,15	319	280	943	945	453	478	1,83	1,31
	0,20	305	278	964	988	472	499	1,76	1,31
Thiourê (T)	0,05	372	368	684	721	444	599	2,19	1,88
	0,10	371	255	1069	1178	554	613	1,32	1,23
	0,15	268	247	1188	1390	573	624	1,22	1,14
	0,20	257	242	1229	1417	621	651	1,18	1,12
Silica- fume (SF)	2,5	413	405	270	459	211	267	5,80	3,31
	5,0	383	372	425	474	233	234	3,92	2,93
	7,5	362	357	441	497	244	262	3,24	2,88
	10	354	348	458	499	251	283	3,10	2,74

Bảng 1 và 2 cho thấy, theo chiều tăng nồng độ của natri silicat, urê, thiourê và silica fume chứa trong bê tông:

- Điện thế ăn mòn (E_{corr}) các cốt thép Pomina và Vina dịch chuyển dần về phía các giá trị dương hơn, chứng tỏ mức độ ăn mòn các cốt thép giảm dần theo chiều tăng nồng độ của bốn chất trên;

- Độ dốc Tafel anot (B_a) tăng nhanh về phía giá trị dương hơn, độ dốc Tafel catot ($-B_c$) tăng chậm về phía giá trị âm hơn. Điều đó cho thấy, cả hai phản ứng anot và catot của sự ăn mòn điện hóa cốt thép đều bị kìm hãm (phản ứng anot bị kìm hãm mạnh hơn).

Kết quả này phù hợp với [7, 8], nên có thể xếp natri silicat, urê và thiourê vào nhóm chất ức chế ăn mòn hỗn hợp, nhưng chúng phong tỏa vùng anot của bề mặt thép là chủ yếu. Natri silicat tạo thành lớp bảo vệ trên bề mặt cốt thép nhờ phản ứng của thực-thể-tích-điện-âm $(\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{H}_4\text{Na}_{4-n})^{n-}$ với các cation sắt Fe^{2+} [6]. Urê và thiourê hấp phụ trên bề mặt thép, nhờ tương tác giữa đôi điện tử tự do của nguyên tử ni tơ trong các phân tử urê và thiourê với nguyên tử sắt ở bề mặt thép [7].

Theo chiều tăng của nồng độ silica fume, các hạt cực nhỏ silic oxyt (chiếm 85-98% silica fume [8]) đã lấp kín dần các lỗ rỗng trong khối bê tông, làm tăng độ chắc đặc của bê tông, làm giảm tốc độ khuếch tán của ion clorua Cl^- vào bê tông, kết quả là làm giảm mật độ dòng ăn mòn cốt thép [8]. Thép Vina có độ bền ăn mòn cao hơn thép Pomina khoảng 2 - 3 lần, được giải thích bởi hàm lượng các nguyên tố hợp kim hóa (Cr, Mo, Ni, Al) trong thép Vina cao hơn trong thép Pomina [7].

Bảng 2. Sự phụ thuộc vào nồng độ các chất phối trộn trong xi măng của điện thế ăn mòn (E_{corr}), độ dốc Tafel anot (B_a) và catot ($-B_c$), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) cốt thép Pomina (Po) và Vina, đối với mẫu bê tông cốt thép ngâm dưới nước biển ở độ sâu 1m

Chất ức chế	Nồng độ (%)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)		B_a (mV)		$-B_c$ (mV)		$i_{\text{corr}} \cdot 10^6$ (A/cm ²)	
		Po	Vina	Po	Vina	Po	Vina	Po	Vina
Natri silicat (N)	0	634	473	243	412	121	124	13,87	3,23
	0,05	393	372	3	510	172	176	3,31	2,24
	0,10	365	357	562	711	234	262	2,28	1,91
	0,15	353	338	603	733	258	270	2,17	1,81
	0,20	328	311	611	898	288	321	2,13	1,78
Ure (U)	0,05	382	363	563	736	287	334	2,95	1,94
	0,10	316	302	890	926	392	403	1,64	1,28
	0,15	294	274	957	955	466	483	1,61	1,22
	0,20	289	271	975	999	481	992	1,59	1,18
Thioure (T)	0,05	371	352	690	733	512	600	2,01	1,54
	0,10	264	245	1090	1182	577	626	1,30	1,14
	0,15	258	232	1235	1402	584	630	1,20	1,08
	0,20	251	225	1355	1433	632	665	1,14	1,04
Silica- fume (SF)	2,5	411	401	281	462	232	269	4,37	2,95
	5,0	376	363	444	481	341	243	3,52	2,38
	7,5	361	355	469	505	255	273	3,12	2,36
	10	352	343	478	513	266	291	2,95	2,29

3.3. Ảnh hưởng của độ sâu nước biển đến sự ăn mòn cốt thép

Bảng 3. Tham số nước biển đo lúc 10h hằng ngày

Độ sâu, m	Nồng độ muối, ‰	Độ pH	Nhiệt độ, °C	Nồng độ khí oxy hòa tan, mg/l
0,5 m	34,5 ÷ 34,9	8,30	28,7 ÷ 28,9	6,8 ÷ 7,1
1,0 m	34,5 ÷ 34,9	8,30	28,5 ÷ 28,7	6,4 ÷ 6,6

Từ kết quả bảng 1 và 2 cho thấy, mật độ dòng ăn mòn cốt thép Pomina và Vina trong tất cả các mẫu bê tông cốt thép ngâm dưới nước biển ở độ sâu 0,5 m đều cao hơn ở độ sâu 1 m. Nguyên nhân chủ yếu là do nồng độ khí oxy hòa tan trong nước biển ở độ sâu 0,5m cao hơn ở độ sâu 1 m (bảng 3), đã gia tốc phản ứng catot khử phân tử khí oxy:

Phản ứng anot: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Phản ứng catot: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Ngoài ra, nhiệt độ nước biển ở độ sâu 0,5 m cao hơn ở độ sâu 1 m (bảng 3), cũng góp phần gia tốc phản ứng ăn mòn điện hóa cốt thép.

4. KẾT LUẬN

1. Trong nước biển, hiệu quả bảo vệ (η) các cốt thép cacbon Pomina và Vina của ba chất ức chế natri silicat, urê, thiourê (nồng độ từ 0,05 đến 2%) và của chất độn silica fume (thay thế xi măng từ 2,5 đến 10%), giảm dần theo dãy sau: η (Thioure) > η (Ure) > η (Natri silicat) > η (Silica fume);

2. Tác dụng ức chế ăn mòn cốt thép của natri silicat, urê, thiourê và silica fume thể hiện càng rõ rệt, nếu cốt thép càng kém bền.

3. Natri silicat, urê và thiourê là những chất ức chế ăn mòn hỗn hợp, nhưng chúng kìm hãm mạnh hơn phản ứng anot của sự ăn mòn điện hóa cốt thép trong bê tông.

4. Silica fume làm giảm sự ăn mòn các cốt thép, do đã làm tăng độ chắc đặc của bê tông, làm giảm tốc độ khuếch tán ion clorua Cl^- vào bê tông.

5. Hoạt tính ăn mòn cốt thép bê tông của nước biển ở độ sâu 0,5 m cao hơn ở độ sâu 1m.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngala V. T., Page C. L., Page M. M., *Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: Calcium nitrite*. Corr Sci, 2002, **44**, p.2073-2087.
2. Sawada S., Page C. L., Page M. M., *Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete*, Corrosion Science, 2005, **47**(8):2063-2078.
3. Farcas F., Chaussadent T., Fiaud C., Mabilie I., *Determination of the sodium monofluorophosphate in a hardened cement paste by ion chromatography*. Analytica Chimica Acta, 2002, **472**, p.37-43.

4. Anees U. Malik, Ismail Andijani, Fahd Al-Moaili, Ghazi Ozair, *Studies on the performance of migratory corrosion inhibitors in protection of rebar concrete in Gulf seawater environment*, Cement & Concrete Composites, 2004, **26**, p.235-242.
5. Kayali O., Zhu B., *Corrosion performance of medium-strength and silica fume high-strength reinforced concrete in a chloride solution*, Cement and Concrete Research, 2005, Issue **1**(27):117-124.
6. Vu Dinh Huy, Luu Hoang Tam, Le Khac Huy, *Sodium silicate as a corrosion inhibitor for steel reinforced concrete in sea water*, Vietnam Journal of Chemistry (ISSN 0866-7174), 2012, **6B**(50):36-42.
7. Vu Dinh Huy, Le Khac Huy, Luu Hoang Tam, *Effect of sodium silicate, urea and thio-urea on the corrosion behavior of carbon steels in solutions extracted from "sea-water -cement" admixture*, Vietnam Journal of Chemistry (ISSN 0866-7174), 2012, **6B**(50):60-65.
8. Vũ Đình Huy, Lưu Hoàng Tâm, Lê Khắc Huy, Phạm Thị Triết Bằng, *Nghiên cứu cơ chế ảnh hưởng của chất phụ gia mới đến khả năng ức chế ăn mòn cốt thép bê tông trong nước biển*, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 2013.

SUMMARY

A STUDY ON THE EFFECTS OF SOME CONCRETE ADDITIVES ON REBAR CORROSION IN SEA WATER

In the study natural tests of reinforced concrete samples contained corrosion inhibitors including sodium silicate, urea, thiourea (in the concentrations: 0, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20%) and silica fume (in the volume of 0; 2.5, 5.0, 7.5 and 10%) in the Vietnam tropical sea have been carried out and the effects of depth and their nature and concentration on the corrosion behavior of Pomina and Vina carbon steels embedded in concrete after 01 month of testing were investigated. It is found that the corrosion protection effectiveness (η) of the four inhibitors are η (Thiourea) > η (Urea) > η (Sodium silicate) > η (Silica fume). The steel-reinforced corrosion activity of the sea at the depth of 0.5 m was higher than that at the depth of 1m.

Từ khóa: Bê tông cốt thép, ức chế ăn mòn, nước biển, reinforced concrete, corrosion inhibitors, sea water.

Nhận bài ngày 19 tháng 9 năm 2014

Hoàn thiện ngày 12 tháng 5 năm 2015

⁽¹⁾ Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh

⁽²⁾ Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga