

Mariusz JAŚNIOK¹
Adam ZYBURA²

BADANIA SKUTECZNOŚCI ZABIEGU ELEKTROCHEMICZNEJ REALKALIZACJI BETONU

1. Wprowadzenie

Dwutlenek węgla zawarty w powietrzu atmosferycznym oddziałując na konstrukcje żelbetowe doprowadza z biegiem czasu do stopniowej karbonatyzacji otulenia betonowego. Skutkiem tego procesu jest obniżenie wysoko alkalicznego odczynu cieczy porowej betonu i dekompozycja naturalnie istniejącej na powierzchni stali zbrojeniowej warstewki pasywnej. W efekcie następuje inicjacja i rozwój procesów korozyjnych wkładek zbrojeniowych.

Zatrzymanie postępującej korozji zbrojenia można osiągnąć metodą elektrochemicznej realkalizacji, przywracając wysoką alkaliczność cieczy porowej betonu [1, 2]. Metoda polega na katodowej polaryzacji zbrojenia w zewnętrznym polu elektrycznym, przy użyciu alkalicznego elektrolitu [1]. Podniesienie odczynu zasadowego cieczy porowej betonu następuje na skutek wnikania jonów Na^+ z zewnętrznego elektrolitu oraz jonów OH^- powstających w reakcji elektrodowej na powierzchni zbrojenia [2]. W tych warunkach następuje odbudowanie warstewki pasywnej na zbrojeniu i zablokowanie reakcji elektrodowych.

Zabieg elektrochemicznej realkalizacji stosuje się od 1987 r. za granicą do zabezpieczenia zagrożonych korozją odpowiedzialnych obiektów żelbetowych o dużym znaczeniu gospodarczym i historycznym. W praktyce skuteczność zabiegu ocenia się przez sprawdzanie odczynu odwiertów betonu oraz pomiary potencjału stacjonarnego zbrojenia.

Celem referatu jest przedstawienie elektrochemicznej metody oceny skuteczności przeprowadzonego zabiegu realkalizacji skarbonatyzowanego betonu. Ocenę dokonano na podstawie nie tylko badań potencjału stacjonarnego [3] ale także znacznie precyzyjniejszych badań potencjodynamicznych polaryzacji liniowej [4] zbrojenia elementów próbných.

2. Przebieg badań doświadczalnych zabiegu realkalizacji

Badania doświadczalne procesu realkalizacji przeprowadzono na prostopadłościennych elementach próbných o wymiarach $60 \times 100 \times 100$ mm, wykonanych z betonu klasy B30. W elementach symetrycznie umieszczono dwa pręty zbrojeniowe o średnicy 6 mm ze stali

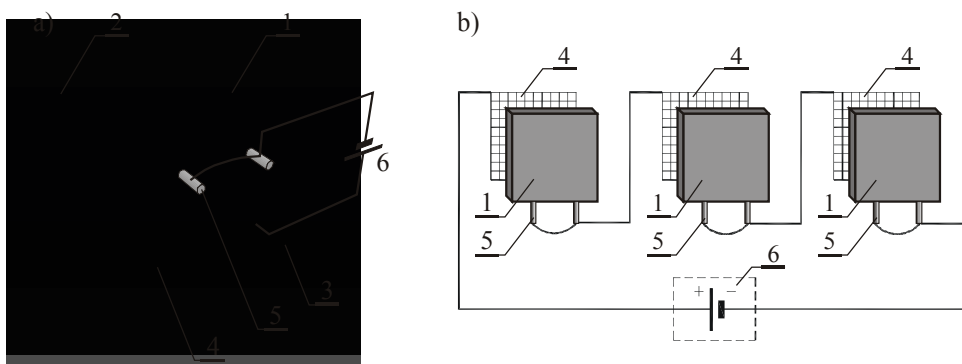
¹ Dr inż., Katedra Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej

² Dr hab. inż., prof. PŚl, Katedra Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej

gładkiej St3S. Bezpośrednio po osiągnięciu przez beton 28. dobowej wytrzymałości, elementy próbne poddano procesowi przyspieszonej karbonatyzacji. Karbonatyzację realizowano przez około 6 miesięcy w komorze zawierającej dwutlenek węgla o stężeniu wahającym się w granicach 4%÷14%.

Zasadniczy zabieg realkalizacji przeprowadzono na indywidualnie zbudowanym stanowisku przedstawionym na rys. 1a. Skarbonatyzowane elementy próbne 1 umieszczono w pojemnikach z tworzywa sztucznego 2. Pojemniki wypełniono jednomolowym roztworem Na_2CO_3 – 3, natomiast metalową siatkę anodową 4 oraz zbrojenie 5 elementów próbnych, podłączono do zasilacza stabilizowanego prądu stałego 6.

Zabieg realkalizacji przeprowadzono w 2. etapach, łącznie na 12. elementach próbnych. Pierwsze 6 elementów realkalizowano przez 2 tygodnie odwzorując warunki pośrednie, natomiast kolejne 6 elementów realkalizowano przez okres 4. tygodni, oczekując całkowitej alkalizacji betonu. Każde 6 elementów próbnych równocześnie realkalizowano w 2. niezależnych obwodach elektrycznych – rys. 1b. W jednym obwodzie łączono szeregowo trzy kasety z próbkami, stosując zalecaną gęstość prądu 1 A/m^2 powierzchni betonu.

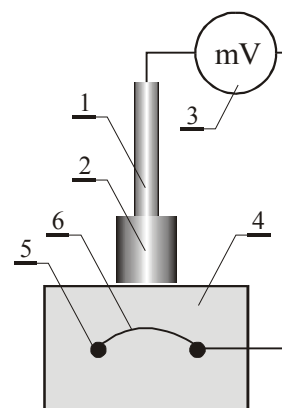


Rys. 1. Zabieg realkalizacji: a) stanowisko, b) połączenie szeregowe próbek – opis w tekście

3. Pomiary potencjału stacjonarnego zbrojenia

W celu dokonania elektrochemicznej oceny skuteczności przeprowadzonego zabiegu realkalizacji w pierwszym etapie wykonano pomiary potencjału stacjonarnego zbrojenia [3]. Badaniami objęto elementy po 14. dobach i 28. dobach realkalizacji.

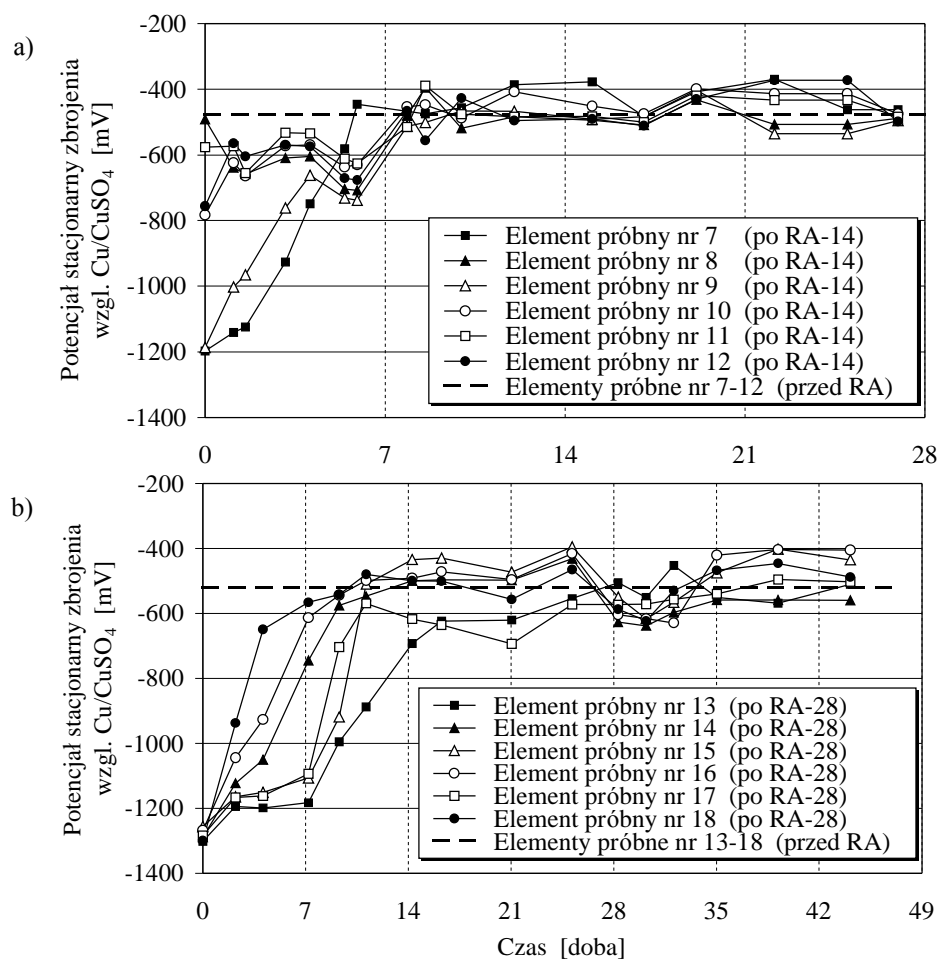
Pomiary potencjałowe polegają na ustaleniu wartości potencjału elektrycznego generowanego przez ogniwo korozyjne powstające na powierzchni wkładek zbrojeniowych [3]. Badania wykonano specjalistycznym zestawem pomiarowym przystosowanym fabrycznie do badania konstrukcji żelbetowych. Schemat badania elementów próbnych przedstawiono na rys. 2. Urządzenie było wyposażone w elektrodę chlorowo-srebrową (Ag/AgCl) 1 z wilgotną gąbką 2 zapewniającą dobre połączenie elektryczne oraz w miliwoltomierz 3 z ciekłokrystalicznym wyświetlaczem. Wyniki pomiarów były automatycznie przeliczane względem elektrody Cu/CuSO_4 . Na każdym



Rys. 2. Schemat pomiaru potencjału zbrojenia

elementie próbnym 4 wykonywano odczyty potencjału w sześciu punktach pomiarowych. Następnie odczyty były uśrednione. W celu zapewnienia kontaktu elektrycznego zbrojenia, dwa oddzielne pręty zbrojeniowe 5 połączone przewodem 6.

Pomiary wykonano łącznie na 12. elementach próbnych. Potencjał stacjonarny mierzono we wszystkich elementach skarbonatyzowanych, a następnie w 6. elementach po realkalizacji trwającej 14 dni oraz w pozostałych 6. elementach poddawanych realkalizacji przez 28 dni. Po zabiegu realkalizacji zmiany potencjału rejestrowano przez około 4 i 6 tygodni w odstępach jednej doby, dwóch lub trzech dni. Wyniki pomiarów przedstawiono graficznie na rys. 3 (skrót RA oznacza realkalizację, cyfra – okres trwania zabiegu w dniach).



Rys. 3. Wyniki badań potencjału stacjonarnego zbrojenia przed i po:
a) 14. dobach realkalizacji, b) 28. dobach realkalizacji

Liniami przerywanymi zaznaczono uśredniony poziom potencjału stacjonarnego bezpośrednio przed rozpoczęciem zabiegu realkalizacji, obliczony na podstawie wyników pomiarów na 6. elementach.

Po 14. dobach katodowej polaryzacji zbrojenia wystąpiło wyraźne obniżenie potencjału (na wykresie – czas „0”). W przypadku elementów nr 8 i 11 spadek potencjału zbrojenia był

stosunkowo niewielki, natomiast potencjał zbrojenia elementów próbnych nr 7 i 9 został bardzo silnie obniżony o ponad 0,7 V w stosunku do potencjału wyjściowego.

Dłuższy okres realkalizacji trwający 28 dób, wywołał bardzo wyraźną ujemną polaryzację zbrojenia we wszystkich sześciu elementach próbnych. Obniżenie potencjału zbrojenia nastąpiło prawie do wartości $-1,3$ V – por. rys. 3b.

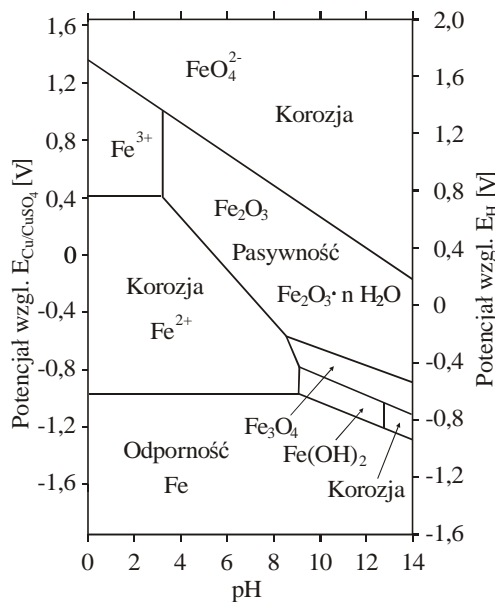
Zarówno w przypadku dłuższego okresu, jak i krótszego okresu realkalizacji, po wychyleniu potencjału stacjonarnego ze stanu początkowego, wraz z upływem czasu następowała jego powolna zmiana w kierunku dodatnim. W przybliżeniu, potencjał asymptotycznie zbliżał się do poziomu potencjału wyjściowego przed zabiegiem realkalizacji (linia przerywana). Zgodnie z oczekiwaniem, w krótszym czasie około 10. dób w miarę stabilny poziom potencjału osiągnęło zbrojenie polaryzowane przez okres 14. dób (por. rys. 3a). W przypadku dłuższej polaryzacji trwającej 28 dób potencjał stacjonarny stabilizował się dopiero po upływie ponad miesiąca (por. rys. 3b).

Oceniając stan zagrożenia korozyjnego zbrojenia na podstawie badań potencjałowych stosuje się kryterium normy ASTM-C 876-91 [3], które określa prawdopodobieństwo wystąpienia korozji zbrojenia w konstrukcjach betonowych – tablica 1.

Tablica 1. Kryterium zagrożenia korozyjnego zbrojenia wg ASTM-C 876-91; [3]

$E_{st} < -350$ mV	95% prawdopodobieństwo korozji
-350 mV $\leq E_{st} \leq -200$ mV	50% prawdopodobieństwo korozji
-200 mV $< E_{st}$	5% prawdopodobieństwo korozji

Porównując uzyskane w badaniach wartości potencjału stacjonarnego zbrojenia elementów próbnych przed zabiegiem realkalizacji z podanym w tablicy 1 kryterium, można stwierdzić, że przeprowadzona przyspieszona karbonatyzacja betonu spowodowała 95% prawdopodobieństwo wystąpienia korozji. Z drugiej strony zaś potencjał stacjonarny zbrojenia ustabilizowany po procesie realkalizacji na podobnym jak przed zabiegiem poziomie mogłby sugerować zgodnie z warunkami kryterium brak skuteczności przeprowadzonego zabiegu. Jednak podczas realkalizacji oprócz polaryzacji zbrojenia zachodzą również zmiany właściwości cieczy porowej betonu i następuje wzrost wartości wskaźnika pH. Korozyjny stan stali zależy nie tylko od wartości potencjału stacjonarnego, ale także od odczynu otaczającego środowiska [5]. Zależność tę poglądowo ujmuje wykres Pourbaix [5] – rys. 4. Na wykresie wskazano obszary występowania korozji oraz zaznaczono strefy pasywacji i odporności żelaza. Wykres Pourbaix ujmuje warunki idealne, natomiast w rzeczywistości na powierzchni stali zbrojeniowej stykającej się z betonem podane granice termodynamicznej stabilności lub pasywności żelaza najprawdopodobniej są odmienne – por [5]. Pomimo trudności wykazania według kryterium potencjału stacjonarnego korzystnego wpływu przepro-



Rys. 4. Wykres Pourbaix dla żelaza [5]

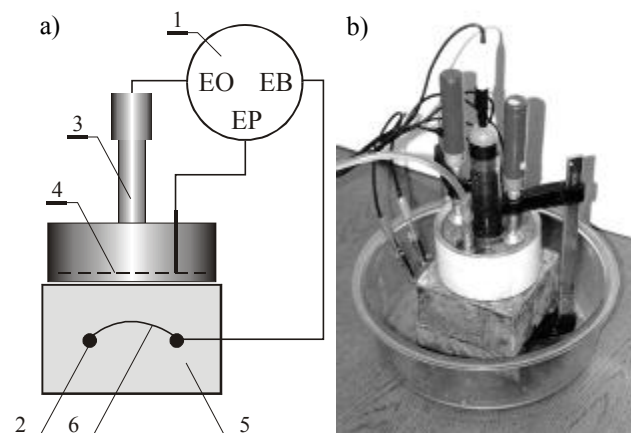
wadzonego zabiegu, nie należy w tym momencie przesądzać o braku odzyskania przez beton właściwości ochronnych. Badania doświadczalne [6] potwierdziły wywołany zabiegiem realkalizacji wzrost odczynu zasadowego cieczy porowej, który wpływa na poprawę właściwości pasywujących powierzchnię zbrojenia. Dalsze badania skuteczności realkalizacji przeprowadzono znacznie bardziej zaawansowaną metodą polaryzacji liniowej.

4. Badania polaryzacji liniowej zbrojenia

Badania polaryzacji liniowej umożliwiają określenie gęstości prądu korozyjnego w układzie metal (zbrojenie) – roztwór elektrolitu (ciecz porowa betonu) [4, 5] i za jego pośrednictwem rzeczywisty stopień rozwoju procesów niszczących.

Badania polaryzacyjne zbrojenia realkalizowanych elementów próbnych przeprowadzono zestawem pomiarowym wykonanym na bazie przenośnego komputera przemysłowego, przystosowanego do użytkowania w warunkach polowych. Integralną częścią zestawu jest umieszczona w obudowie komputera elektroniczna karta pomiarowa amerykańskiej firmy Gamry, umożliwiająca wykonywanie badań polaryzacyjnych, impedancyjnych i szumowych. Drugim elementem zestawu pomiarowego jest wykonana indywidualnie zintegrowana głowica pomiarowa. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 5a.

Pomiary polaryzacyjne przeprowadza się w układzie trójelektrodowym za pomocą potencjostatu 1 (karta pomiarowa Gamry) – por. [4, 5]. Elektroda badaną jest zbrojenie 2 elementu próbnego. W głowicy pomiarowej (której widok podczas pomiarów przedstawiono na rys. 5b) znajduje się elektroda odniesienia 3 i elektroda pomocnicza 4. Elektrode odniesienia stanowi elektroda Cu/CuSO₄ charakteryzująca się dużą odpornością na uszkodzenia mechaniczne, natomiast elektroda pomocnicza ma kształt pierścienia i wykonana była ze stalowej siatki nierdzewnej. Podczas pomiaru głowicę połączono z potencjostatem 1 oraz z elementem próbnym 5, którego dwa pręty zbrojeniowe 2 zostały zwarte przewodem 6. Kontakt elektryczny elementu próbnego z głowicą zapewniała wkładka filcowa stale nasączona doprowadzaną z zewnątrz wodą. W celu ustabilizowania tego kontaktu głowicę dociskano do elementu stalowymi uchwytami – por. rys. 5b.

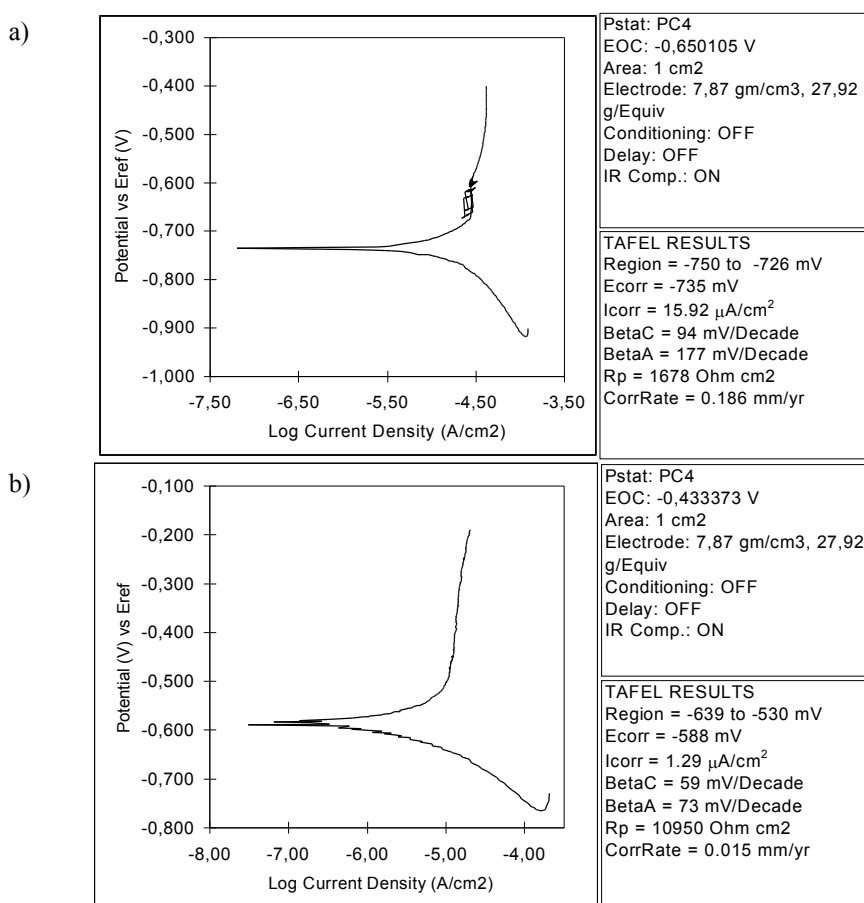


Rys. 5. Badanie polaryzacji zbrojenia: a) schemat pomiaru, b) widok głowicy pomiarowej

Pomiary gęstości prądu korozyjnego w zbrojeniu wykonano w dwóch etapach. Pierwszy etap przeprowadzono na 18. skarbonatyzowanych elementach, rozszerzając zakres badań o dodatkowe 6 elementów nie poddawanych realkalizacji (nr 1÷6). W drugim etapie pomiary wykonano na 6. elementach (nr 7÷12) po realkalizacji trwającej 14 dób oraz 6. elementach (nr 13÷18) realkalizowanych przez 28 dób. Do pomiarów polaryzacyjnych przystępowano po upływie 2. miesięcy od zakończenia realkalizacji i całkowitym zaniknięciu wpływów działania prądu stosowanego podczas zabiegu. Po podłączeniu elementu do

zestawu potencjał stacjonarny (korozyjny) ustalał się w ciągu około 30 minut. Następnie, zgodnie z programem pomiarowym polaryzowano zbrojenie (elektrodę badaną) w zakresie potencjałów ± 250 mV od potencjału stacjonarnego, zmieniając jego wartość z szybkością 2 mV/s. Pomiary przeprowadzono z uwzględnieniem kompensacji opornościowej IR . Gęstość prądu podawana była w odniesieniu do zadanej jednostkowej powierzchni (1 cm^2) stali zbrojeniowej.

Wyniki badań polaryzacyjnych otrzymano w postaci wykresów komputerowych z wydrukiem potencjału korozyjnego E_{corr} , gęstości prądu korozyjnego I_{corr} , nachyleń prostych Tafela $BetaC$, $BetaA$, oporu polaryzacji R_p oraz wskaźnika szybkości korozji $CorrRate$. Wydruk zawiera także dobierany indywidualnie zakres ($Region$) analizy przebiegu liniowego wykresów. Na rys. 6 zamieszczono przykładowe wykresy uzyskane podczas badań elementu próbnego nr 10 poddawanego realkalizacji przez 14 dób.



Rys. 6. Wyniki polaryzacji zbrojenia: a) przed realkalizacją, b) po 14. dobach realkalizacji

Wykresy składają się z krzywej polaryzacji anodowej i katodowej oraz ekstrapolujących prostych, których przecięcie wyznacza gęstość prądu korozyjnego. Zestawienie wyników pomiarów wszystkich elementów przedstawiono w tablicy 2. W celu ujednolicenia opisu zastosowano oznaczenia: $E_{corr} \equiv E_{corr}$, $\beta_k \equiv BetaC$, $\beta_a \equiv BetaA$, $i_{corr} \equiv I_{corr}$, $H_t \equiv CorrRate$.

Tablica 2. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych zbrojenia elementów próbnych

Element próbny	Czas realkalizacji [doba]	E_{corr} [mV]	β_k [V]	β_a [V]	R_p [Ωcm^2]	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
Nr 1	0	-744	0,119	0,197	1766	18,24	0,213
Nr 2	0	-727	0,126	0,242	1509	23,89	0,280
Nr 3	0	-624	0,054	0,121	6273	2,58	0,030
Nr 4	0	-685	0,081	0,154	2254	10,26	0,120
Nr 5	0	-707	0,108	0,147	1136	23,84	0,279
Nr 6	0	-749	0,071	0,122	1686	11,58	0,135
Nr 7	0	-641	0,046	0,163	3026	5,15	0,060
	14	-788	0,063	0,044	600	18,64	0,218
Nr 8	0	-555	0,076	0,099	4952	3,76	0,044
	14	-586	0,065	0,058	2994	4,43	0,052
Nr 9	0	-556	0,045	0,048	2939	3,43	0,040
	14	-735	0,054	0,052	911	12,62	0,148
Nr 10	0	-735	0,094	0,177	1678	15,92	0,186
	14	-588	0,059	0,073	10950	1,29	0,015
Nr 11	0	-599	0,068	0,224	2217	10,24	0,120
	14	-539	0,046	0,083	6089	2,12	0,025
Nr 12	0	-607	0,076	0,167	2137	10,60	0,124
	14	-596	0,045	0,071	2316	5,14	0,060
Nr 13	0	-712	0,080	0,175	2061	11,55	0,135
	28	Zaburzenia pomiarów - brak wyników					
Nr 14	0	-629	0,132	0,642	2756	17,25	0,202
	28	-779	0,087	0,151	720	33,31	0,390
Nr 15	0	-655	0,091	0,178	1702	15,31	0,179
	28	Zaburzenia pomiarów - brak wyników					
Nr 16	0	-617	0,054	0,168	2356	7,53	0,088
	28	-648	0,040	0,066	2481	4,37	0,051
Nr 17	0	-690	0,104	0,215	1699	17,90	0,209
	28	-577	0,058	0,120	2771	6,09	0,071
Nr 18	0	-595	0,065	0,136	3229	5,93	0,069
	28	-670	0,026	0,250	1369	7,50	0,088

Porównując między sobą ujęte w tablicy 2 wartości gęstości prądu korozyjnego i_{corr} trudno ocenić wpływ realkalizacji na hamowanie procesów korozyjnych zbrojenia. Z tego powodu analizę porównawczą wyników pomiarów przeprowadzono testem statystycznym t Studenta zgodnie z metodologią zamieszczoną w pracy [7]. Ocenie statystycznej poddano wyniki pomiarów gęstości prądu korozyjnego i_{corr} , które usystematyzowano w dwóch grupach: „A” – przed zabiegiem realkalizacji (czas 0), „B” – w trakcie i po zakończeniu zabiegu realkalizacji (czas 14 i 28 dób).

Po eliminacji grubych błędów pomiarowych, obliczona średnia wartość gęstości prądu korozyjnego w grupie „A” wyniosła $11,94 \pm 2,73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, natomiast w grupie „B” $5,45 \pm 2,36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Porównując statystycznie wartości średnie gęstości prądu korozyjnego i_{corr} otrzymane w obu grupach „A” i „B” stwierdzono istotne ograniczenie procesu korozji wskutek realkalizacji, przy zaledwie 2% prawdopodobieństwie popełnienia błędu ($\alpha = 0,02$).

5. Podsumowanie

W pracy dokonano próby oceny skuteczności przeprowadzonego zabiegu elektrochemicznej realkalizacji na uprzednio skarbonatyzowanych betonowych elementach próbnych. Ocenę przeprowadzono wykonując pomiary elektrochemiczne potencjału stacjonarnego oraz polaryzacji liniowej. Pierwsza metoda nie określiła jednoznacznie pozytywnych skutków realkalizacji. Natomiast pomiary polaryzacji liniowej wykazały skuteczność ochronną zabiegu, przy bardzo niskim prawdopodobieństwie popełnienia błędu przy wnioskowaniu statystycznym.

Literatura

- [1] ISECKE B., MIETZ J.: Mechanism of Realkalisation of Concrete, *UK Corrosion and Eurocorr 94*, 31 October-3 November, 1994, pp. 216-227.
- [2] BANFILL P.F.G.: Features of the Mechanism of Re-alkalisation and Desalination Treatments For Reinforced Concrete, *International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, 24-28 July, 1994, pp. 1489-1498.
- [3] ASTM-C 867-80. *Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*.
- [4] PRAZAK M.: The polarization resistance method for corrosion testing, *Werkstoffe und Korrosion* 25, H. 2, 1974, pp.104-112.
- [5] WRANGLÉN G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975.
- [6] JAŚNIOK M., ZYBURA A., Badanie składu cieczy porowej betonu poddanego elektrochemicznej realkalizacji, *XIII Konferencja Naukowo-Techniczna „KONTRA 2002”*, Warszawa-Zakopane, 22-25 maja 2002.
- [7] *Mjetodika ispytanij ingibitorow*, Akadjemija Nauk Łatwijskoj CCP, Institut Njeorganicznej Chimii, Riga 1980.

THE EXAMINATION OF CONCRETE ELECTROCHEMICAL REALKALIZATION EFFICACY

Summary

In the paper was made an attempt of the assessment realkalization process efficacy, using electrochemical measurements. First method – the reinforcement corrosion potential measurement – finally hasn't determined favourable effects of realkalization, however the independent test has showed significant increase of the pore water pH value. Second method – the reinforcement linear polarisation resistance measurement – proved the protective efficacy of realkalization. Results of the measurements were analysed statistically.