

Проведенный анализ [4, 5] возможных групп решений (подходов, теорий, моделей), позволяющих учесть большинство факторов и характеристик неопределенности, определяет перспективность использования теории нечетких интегралов, множеств и мер, базирующихся на нечетких процессах, при этом основу решения составляет достоверная и оптимальная формализация нечетких данных.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измалков В. И., Измалков А. В. Техногенная и экологическая безопасность и управление риском. – С.-Пб, НИЦЭБ РАМ, 1998, 482 с.
2. Обработка нечеткой информации в системах принятия решений / А.Н. Борисов, А.В. Алексеев и др. – М.: Радио и связь, 1989. – 304 с.
3. Прикладные нечеткие системы. Пер. с япон. под ред. Т.Терно. – М.: Мир, 1993. – 386с.
4. Федоров В.Г., Шведовский П.В. К проблеме прогнозных и оптимизационных исследований в области повышения эксплуатационной надежности инженерных объектов. Сб. тр. конференции «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь». – Брест, 2001. – с. 462-467.
5. Шведовский П.В. и др. Выбор оптимальных решений в строительстве. – М.: ЦНИИЭПсельстрой, 1990. – 390с.

Wieczorek Grzegorz, Rutkowska Wioleta, Leonowicz Sergei

OCENA WPŁYWU DOMIESZEK CHEMICZNYCH NA ZAGROŻENIE KOROZYJNE ZBROJENIA I SZYBKOŚĆ KOROZJI STALI POD OTULINĄ BETONOWĄ

Cześć I

1. WPROWADZENIE

Uwodnione fazy cementowe oraz warstewki pasywne na stali zbrojeniowej znajdują się w stanie zbliżonym do równowagi z cieczą porową, a zmiany jej składu oraz właściwości wpływają na te równowagi. Szczególne zainteresowanie badaczy budzi wpływ na właściwości cieczy porowej betonu i żelbetu środowisk korozyjnych gazowych, ciekłych oraz domieszek chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem chlorków [1; 2]. Zainteresowanie to dotyczy również domieszek chemicznych organicznych, które mogą zmieniać właściwości cieczy porowej i inhibować korozję zbrojenia.

Metodę ekstrakcji próżniowej cieczy porowej omawiano w pracach [2]-[8] w tym również porównawczo z metodą ekstrakcji ciśnieniowej, która jest najczęściej stosowana. Posługując się metodą ekstrakcji próżniowej podjęto próbę oceny wpływu wybranych domieszek organicznych na skład chemiczny i właściwości cieczy porowej [2; 7; 13].

2. WPŁYW WYBRANYCH DOMIESZEK ORGANICZNYCH ORAZ CHLORKÓW NA SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI CIECZY POROWEJ

Wpływ domieszek organicznych na równowagi między stwardniałym zaczynem a cieczą porową w układach zawierających chlorki rozpatrywać należy wtedy, gdy domieszki organiczne zmieniają proporcje między anionami i kationami w tej cieczy. Rozpatrzmy trzy domieszki organiczne: trietanolaminy (T), glicerynę (G) i frakcje taninowo - cukrowe (FTC) wyodrębnione z ekstraktu z drewna dębowego. Trietanolamina występuje w cieczy porowej jako kompleks dodatni, gliceryna jako anion, frakcje taninowo - cukrowe wiążą sód i potas grupami fenolowymi i alkoholowymi, ale nie występuje deficyt ładunków ujemnych lub dodatnich tak jak w przypadku trietanolaminy i gliceryny. Stężenia anionu gliceryny i kationu trietanolaminy można próbować określać na podstawie bilansu ładunków dodatnich i ujemnych jonów cieczy porowej lub na podstawie analiz. Nie jest jednak znany ładunek jonu lub kompleksu. Składy chemiczne cieczy porowych z rozpatrywanymi domieszkami omówiono szczegółowo w pracach [2; 7; 13] oraz zamieszczono w tablicy 1. Równowagi między cieczą porową a stwardniałym zaczynem cementowym z domieszkami organicznymi i chlorkami można opisać równaniami empirycznymi (1-3) wyprowadzonymi w pracy [2; 7].

Rozpatrując wpływ domieszek organicznych na zależności opisane równaniami:

$$\log[\text{Cl}^-]_{\text{stward.zaczyn}} = -0,532 \log \frac{[\text{Na}^+ + \text{K}^+]}{[\text{Cl}^-]} - 0,496, \quad (1)$$

$$\log[\text{Cl}^-]_{\text{stward.zaczyn}} = 0,465 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{OH}^-]} - 0,602, \quad (2)$$

$$\log[\text{Cl}^-]_{\text{stward.zaczyn}} = 0,242 \log(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2) + 0,628, \quad (3)$$

należy stwierdzić, że domieszki te wywierają wpływ na właściwości cieczy porowej zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabelicy 2.

Tablica 1 – Skład chemiczny roztworów modelowych odwzorowujących ciecz porową. Cement portlandzki Chełm CEM I 42,5. Temperatura 22±3°C, f_f/f_c = 3, S = [Ca²⁺]/[OH⁻]².

Ozn. próbki	Stężenie jonów w roztworach modelowych [mmol/dm ³]											Wartości obliczone				
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	T(+2)	G(-2)	(-/+)	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Δz±	√I	S·10 ⁶	f _±	$\frac{[\text{Na}^+ + \text{K}^+]}{[\text{Ca}^{2+}]}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
A	210	6,7	1,0	-	-	-	-	4,7	85	130	-1,0	0,487	207,3	0,353	45,74	
B	116,5	5,0	0,6	-	-	-	-	6,5	38	64	-12,7	0,355	88,2	0,469	15,69	
C	145,0	2,2	1,7	29	-	-	-	6,0	69,5	114,5	+4,2	0,446	126,2	0,416	30,67	
D	190	6,7	1,0	-	-	12,5	-	4,0	80	130	-12,6	0,498	144,4	0,398	52,50	
E	165	6,7	1,0	42	-	6,6	-	5,5	85	130	-9,4	0,500	149,7	0,393	39,09	
F	200	6,2	0,7	-	22,2	-	-	4,7	65	95	0,0	0,498	188,0	0,364	34,04	
G	155	6,2	0,7	50	22,2	-	-	7,2	65	95	+0,4	0,503	173,0	0,375	22,22	

Oznaczenia w tablicach 1 i 3: A: CEM I; B: CEM I + 0,25% FTC; C: CEM I + 0,25% FTC + 0,8% CaCl₂; D: CEM I + 1% G; E: CEM I + 1% G + 1,5% CaCl₂; F: CEM I + 0,1% T; G: CEM I + 0,1% T + 2% CaCl₂.

W tabelicy 2 w kolumnie 1 podano całkowitą (początkową) zawartość jonów chlorkowych w milimolach na 1 kg stwardniałego zaczynu cementowego, w kolumnie 2 odpowiednio zawartość domieszki organicznej w procentach w stosunku do masy cementu, zaś w kolumnie 3 podano zawartość jonów chlorkowych w 1 kg stwardniałego zaczynu cementowego w stanie równowagi z cieczą porową (część jonów Cl⁻ przechodzi do roztworu) oraz pogrubionym drukiem wartości uśrednione obliczone na podstawie równań (1) ÷ (3). Kolumny 4, 5 i 6 to wyrażenia związane funkcyjnie z zawartością jonów chlorkowych w stwardniałych zaczynach w równowadze z cieczą porową (wartości te nie zależą od stosunku f_f/f_c).

Tablica 2 – Wpływ domieszek organicznych i chlorków na zależności opisane równaniami (1 ÷ 3).

Zawartości domieszek w stwardniałych zaczynach cementowych			Wielkości charakterystyczne dla równań (1 ÷ 3)		
[Cl ⁻] _{calc} [mmol/kg]	domieszka organiczna [%]	[Cl ⁻] _{stw. zaczyn} [mmol/kg]	$\frac{[\text{Na}^+ + \text{K}^+]}{[\text{Cl}^-]}$	$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{OH}^-]}$	$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6
110,8	-	104,6	7,62	0,162	0,2851
110,8	0,25 FTC	101,2 / 116	6,34	0,200	0,3237
207,9	-	189,1	2,18	0,656	3,8127
207,9	1 G	194,0 / 133	5,12	0,255	0,6084
277,2	-	253,3	1,61	1,041	8,0960
277,2	0,1 T	262,0 / 157	3,20	0,323	0,9942

Jak wynika z tabelicy 2 domieszka FTC w niewielkim stopniu wpływa na równowagi związane z chlorkami, natomiast gliceryna i trietanolamina wywierają znaczny wpływ. W obecności tych domieszek układ zachowuje się tak jak układy bez domieszek organicznych o mniejszej zawartości chlorków. Analiza danych dotyczących domieszki FTC wskazuje na to, że domieszka ta wywołuje efekt pozornego zwiększenia zawartości chlorków w stwardniałym zaczynie w równowadze z cieczą porową. Efekt ten jest wprawdzie

niewielki i należałoby oczekiwać stymulowania korozji zbrojenia przez tę domieszkę, tymczasem - co wykazano w innych pracach [2; 9] - jest ona w tych warunkach inhibitorem korozji. Należy podkreślić, że dane kolumny 5 wskazują na zagrożenie korozyjne. Dane zamieszczone w kolumnach 4 i 6 również wskazują na zagrożenie korozyjne zgodnie z danymi prac [2; 3; 11].

3. BADANIA ELEKTROCHEMICZNE W ODWZOROWANYCH ROZTWORACH CIECZY POROWYCH

Ocena zagrożenia korozyjnego zbrojenia na podstawie wyników badań elektrochemicznych żelaza i stali jest możliwa w oparciu o przyjęte kryteria. Kryteria takie zamieszczono w pracy [2]. W tabelicy 3 zamieszczono wyniki badań elektrochemicznych żelaza Armco w roztworach odwzorowanej cieczy porowej. **Tabela 3** – Wyniki badań elektrochemicznych żelaza Armco w roztworach cieczy porowej odwzorowanej metodą próżniową. Zaczyny z cementu portlandzkiego Chelm CEMI 42,5. Temperatura 22°±3°C.

Ozn. próbki	f _s /f _c	Nachylenie na dekadę [mV]	Galwanostaticzne		Potencjostaticzne i _k [μA/cm ²]			
			E _K [mV _{NEK}]	i _k [μA/cm ²]	czas pomiaru [min]	E = -100 [mV _{NEK}]	czas pomiaru [min]	E = +300 [mV _{NEK}]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	3	100±20	-330 ±30	0,070±0,04	100	0,5±0,1	100 30	0,6 2,5±1
B	3	120	-290±40	0,07±0,004	100 30	0,9 1,8	100 30	0,5 3,3
C	3	120	-315±20	~0,200	100 30	1,5 3,0	100 30	0,5 5,5
D	3	80±10	-330±20	~0,070	100	0,36	100 210	0,76 0,44
E	3	120	-320±10	~0,150	100 160	1,04 0,76	po 30 min przebiecie warstewki	
F	3	120	-300±10	~0,155	100 140	1,04 0,8	100 120	1,24 1,10
G	3	120	-340±10	~0,460	100 160	0,5 0,4	po 25 min przebiecie warstewki	

Poprawna interpretacja danych zawartych w tabelicy 3 wymaga uwzględnienia:

- rodzaju elektrody np. żelazo Armco lub stal St3S, z uwagi na niejednorodność powierzchni i stopień zdefektowania narastającej warstewki pasywnej,
- rodzaju cementu, z uwagi na zawartość C₃A a tym samym zdolność do wiązania chlorków w sól Friedla.

Dla zilustrowania tych uwarunkowań zamieszczono tabelicę 4 i rysunek 1.

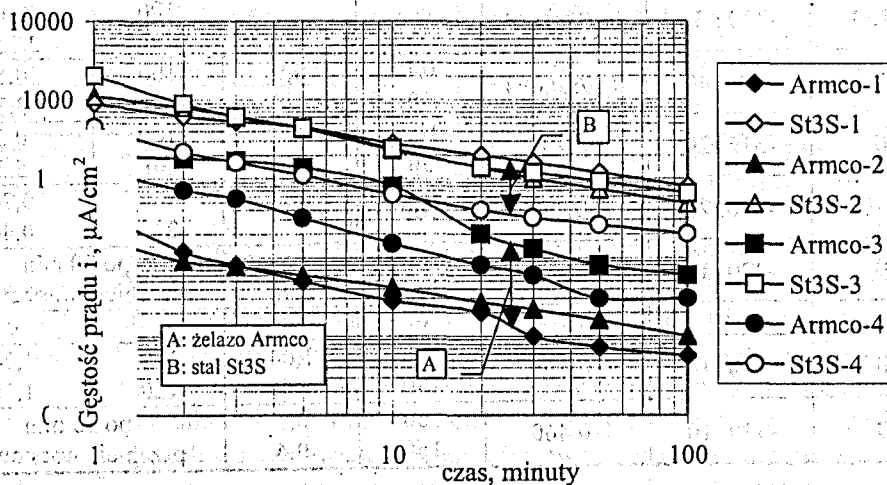
Cement portlandzki siarczanoodporny, dla którego wyniki badań zamieszczono w tabelicy 4 i pokazano na rysunku 1, z uwagi na ~2% zawartość C₃A wiąże słabiej chlorki niż cement portlandzki rodzaju CEM I. Dla cementu portlandzkiego CEM I o zawartości C₃A ~9÷10% i zawartości Na₂O_{rovn.} ~0,51% i ~1,06% charakter zależności nie różni się znacząco od tych pokazanych na rysunku 1. Jak wynika z rysunku warstewki pasywne narastające na elektrodach ze stali St3S przy potencjale -100 mV_{NEK} są znacznie mniej szczelne niż te które narastają na żelazie Armco.

Dane zamieszczone w tabelicy 4 i na rysunku 1 wskazują na to, że oceniając zagrożenie korozyjne zbrojenia przez chlorki i inne domieszki chemiczne w konstrukcji eksploatowanej lub na etapie projektowania konstrukcji należy zagrożenie to oceniać dla stali wbudowanej w elementy żelbetowe i dla stwardniałego zaczynu uzyskanego z betonu badanej konstrukcji albo stali o tym samym gatunku i zbliżonych właściwościach.

Warstewki pasywne na żelazie Armco są mniej zdefektowane niż na stali (na przykład St3S) i przez to szczelniejsze. Wynika to z [2; 10] oraz z danych rysunku 1 dotyczących narastania warstewek pasywnych na żelazie i stali w cieczach porowych uzyskanych metodą ekstrakcji próżniowej.

Tablica 4 – Wyniki porównawczych badań elektrochemicznych elektrod ze stali St3S i żelaza Armco w roztworach odwzorowanej cieczy porowej. Cement portlandzki siarczanoodporny szwedzki, temperatura $22^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$. Roztwory napowietrzane.

Rodzaj domieszki	f_s/f_c	Galwanostaticzne		Potencjostaticzne		Elektroda (gatunek stali lub żelaza)
		E_k [mV _{NEK}]	i_k [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$E = -100$ [mV _{NEK}]	$E = +300$ [mV _{NEK}]	
bez domieszki	3	-315 -286	5,00 0,07	80,0 0,5	140,0 0,6	St3S Armco
0,8% CaCl ₂	3	-330 -360	7,50 0,60	64,0 6,0	110,0 > 50,0	St3S Armco
0,25% FTC	3	-170 -235	4,20 0,04	5,0 0,9	100,0 0,5	St3S Armco
0,8% CaCl ₂ + 0,25% FTC	3	-215 -270	4,00 0,06	20,0 3,0	1000,0 0,5	St3S Armco



Rys. 1 – Zależność gęstość prądu – czas przy potencjale $-100 \text{ mV}_{\text{NEK}}$ w roztworach odwzorowanej cieczy porowej o $f_s/f_c = 3$. Temperatura $22^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$. Katodowa redukcja warstewki pasywnej przy $-1300 \text{ mV}_{\text{NEK}}$ przez 3 minuty. Roztwory napowietrzane.

1: bez domieszki, 2: 0,25% FTC, 3: 0,8% CaCl₂, 4: 0,8% CaCl₂ + 0,25% FTC.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicach 3 i 4 oraz na rysunku 1 do tego aby określić wpływ domieszki organicznej na korozję stali zbrojeniowej należy uwzględnić szereg czynników, z których najważniejsze to:

- wpływ domieszki na skład chemiczny i właściwości cieczy porowej,
- wpływ rodzaju cementu na skład chemiczny i właściwości cieczy porowej,
- wpływ gatunku stali i stanu powierzchni na szczelność warstewek pasywnych narastających na stali,
- wpływ czynników kinetycznych na uszczelnianie warstewek.

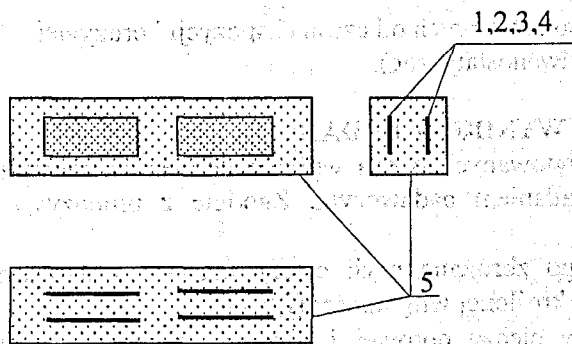
Wynika stąd, że ocena wpływu domieszki chemicznej na szybkość korozji stali, i szczelność warstewek pasywnych pod otuliną betonową wymaga kompleksowych badań uwzględniających ponadto: wyniki badań grawimetrycznych, badań elektrochemicznych elektrod zatopionych w stwardniałej zaprawie i betonie oraz ustalenia korelacji między wynikami badań grawimetrycznych i elektrochemicznych. Ocena wpływu domieszki jest więc zadaniem trudnym a wnioski należy formułować ostrożnie.

Część II

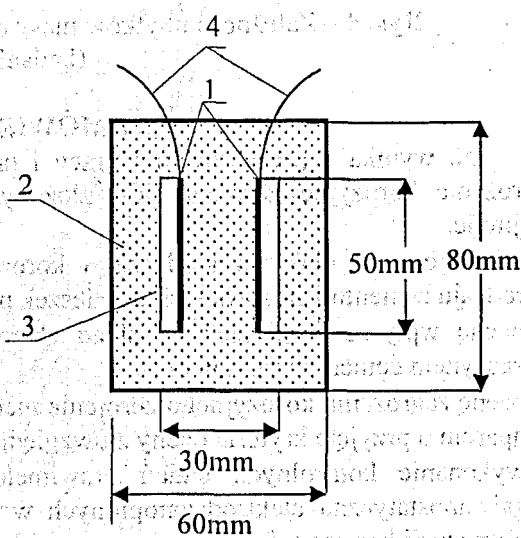
4. MONITOROWANIE SZYBKOŚCI KOROZJI ELEKTROD ZATOPIONYCH W STWARDNIAŁYCH ZAPRAWACH

Badania elektrochemiczne i grawimetryczne elektrod zatopionych w stwardniałych zaprawach prowadzono dla wkładek ze stali St3S o wymiarach 20 x 50 x 0,5 mm. Badania elektrochemiczne polegające na zdejmowaniu tzw. „charakterystyk napięciowych” prowadzono metodą galwanostatyczną. Badania te wykonywano mierząc napięcie na zaciskach identycznych elektrod ze stali St3S izolowanych jednostronnie, zatopionych w stwardniałej zaprawie z różną dawką domieszki organicznej i CaCl₂ poddawanych polaryzacji z zewnętrznego źródła prądu. Po odliczeniu wartości omowego spadku napięcia wykresiano krzywą zależności napięcia na zaciskach od logarytmu gęstości prądu polaryzującego. Z otrzymanych wykresów przez ekstrapolację wyznaczano gęstość prądu korozyjnego. Po zaformowaniu próbki umieszczano na 28 dni w komorze wilgotnościowej a następnie poddawano ekspozycji korozyjnej w zmiennych warunkach ciepłno-wilgotnościowych.

Badania prowadzono co tydzień od momentu zaformowania próbek zapraw z wkładkami stalowymi przez okres trzech miesięcy. Przed pomiarem próbki na okres 48 godzin były umieszczone w szczelnie zamkniętej komorze nad lustrem wody, w celu wyrównania wilgotności wewnątrz zaprawy. Próbki do badań grawimetrycznych ekspozowane były w identycznych warunkach. Identyczne były również wkładki stalowe stosowane w badaniach grawimetrycznych i elektrody stosowane w badaniach galwanostatycznych. Dla celów porównawczych wyniki badań galwanostatycznych przeliczano na równoważniki masowe stosując znany wzór Faraday'a. Na rysunku 2 pokazano schematycznie sposób rozmieszczenia wkładek w zaprawie w badaniach grawimetrycznych a na rysunku 3 sposób rozmieszczenia elektrod stosowanych do zdejmowania „charakterystyk napięciowych”.



Rys. 2 – Schemat rozmieszczenia wkładek stalowych w stwardniałej zaprawie do badań grawimetrycznych. 1-4 - próbki stalowe, 5 - zaprawa.

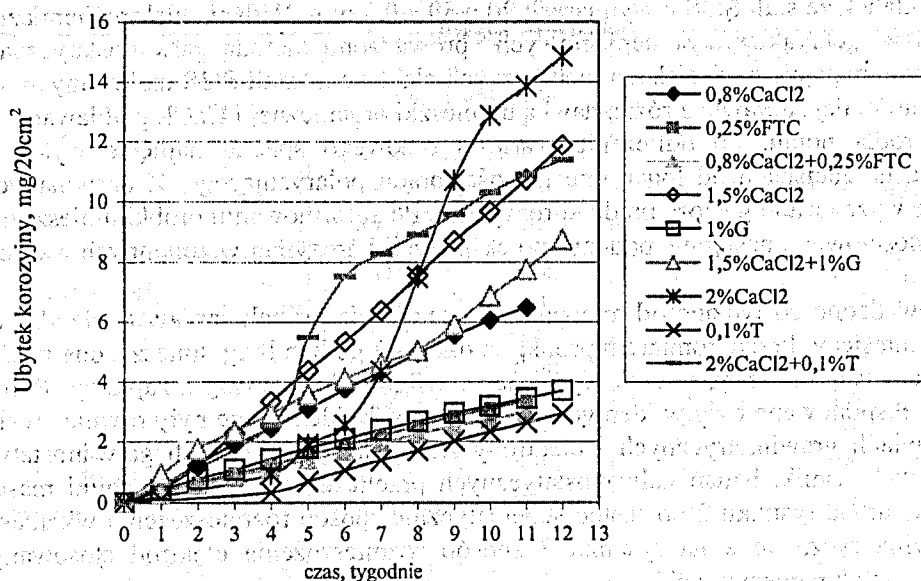


Rys. 3 – Schemat rozmieszczenia elektrod ze stali w stwardniałej zaprawie do badań galwanostatycznych. 1 - elektrody stalowe, 2 - zaprawa, 3 - izolacja, 4 - wyprowadzenie elektryczne.

Tablica 5 – Ubytki masy wkładek stalowych w zaprawach z cementu Chełm CEM I-42,5R po testach korozyjnych według metody grawimetrycznej i elektrochemicznej. Ekspozycja korozyjna w warunkach okresowego nawilżania i osuszania w temperaturze 22±3°C.

Rodzaj domieszki	Ubytek korozyjny po czasie sezonowania [mg/20cm ²]		
	4 tygodniach	8 tygodniach	12 tygodniach
0,8% CaCl ₂	2,15 / 1,83	2,7 / 4,96	3,29 / 6,50
0,25% FTC	1,28 / 1,14	1,4 / 2,51	2,00 / 3,35
0,8% CaCl ₂ + 0,25% FTC	1,39 / 1,10	1,6 / 2,25	2,26 / 2,98
1,5% CaCl ₂	24,61 / 3,34	36,94 / 7,57	51,60 / 11,87
1,0% G	1,74 / 1,44	1,03 / 2,66	1,78 / 3,70

1	2	3	4
1,5% CaCl ₂ + 1,0% G	16,29 / 2,92	19,44 / 5,05	42,46 / 8,74
2% CaCl ₂	8,1 / 0,94	20,6 / 7,50	32,76 / 14,84
0,1% T	1,73 / 0,34	1,97 / 1,71	3,38 / 2,93
2% CaCl ₂ + 0,1% T	14,23 / 2,55	7,24 / 8,91	10,48 / 11,40



Rys. 4 – Zależność ubytków masy elektrod stalowych od czasu ekspozycji korozyjnej (badania galwanostatyczne).

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

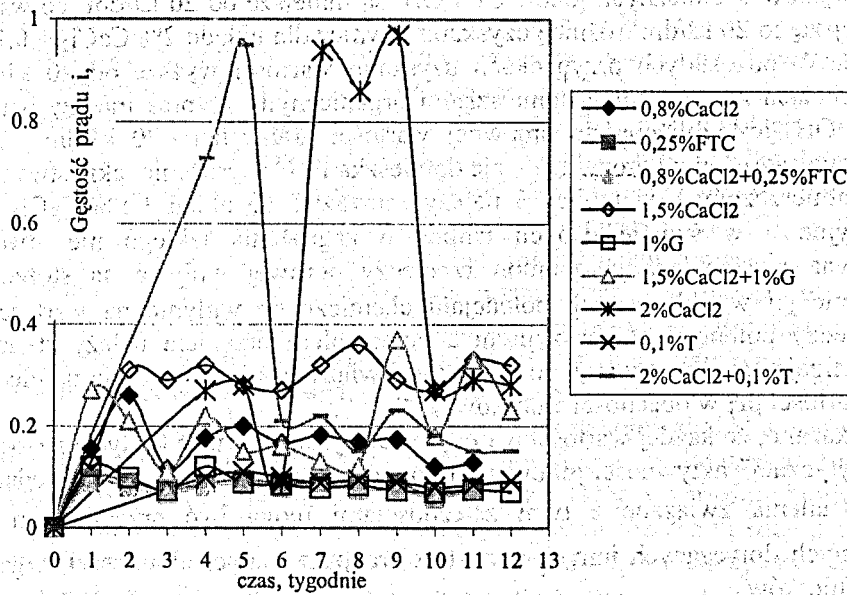
Jak wynika z prezentowanej pracy i prac cytowanych ocena wpływu domieszek chemicznych na zagrożenie korozyjne zbrojenia jest złożonym zadaniem badawczym. Zgodnie z propozycją autorów obejmuje:

- odwzorowanie ciekłego środowiska korozyjnego zbrojenia czyli cieczy porowej z uwzględnieniem rodzaju cementu i stosowanych domieszek przy określonej wilgotności (f_s/f_c),
- ocenę wpływu domieszek na skład chemiczny cieczy porowej i równowagi między stwardniałym zaczynem cementowym i tą cieczą,
- ocenę zagrożenia korozyjnego zbrojenia metodami elektrochemicznymi galwno- i potencjostatycznymi w oparciu o przyjęte kryteria oceny z uwzględnieniem rodzaju elektrody (żelazo, stal),
- wykonanie kontrolnych badań grawimetrycznych oraz monitorowanie szybkości korozji metodą galwanostatyczną elektrod zatopionych w stwardniałych zaprawach lub betonach przy zdefiniowanej ekspozycji korozyjnej próbek zapraw z wkładkami stalowymi,
- wyznaczenie korelacji między wynikami korozyjnych badań grawimetrycznych i elektrochemicznych dla elektrod zatopionych w stwardniałej zaprawie lub betonie.

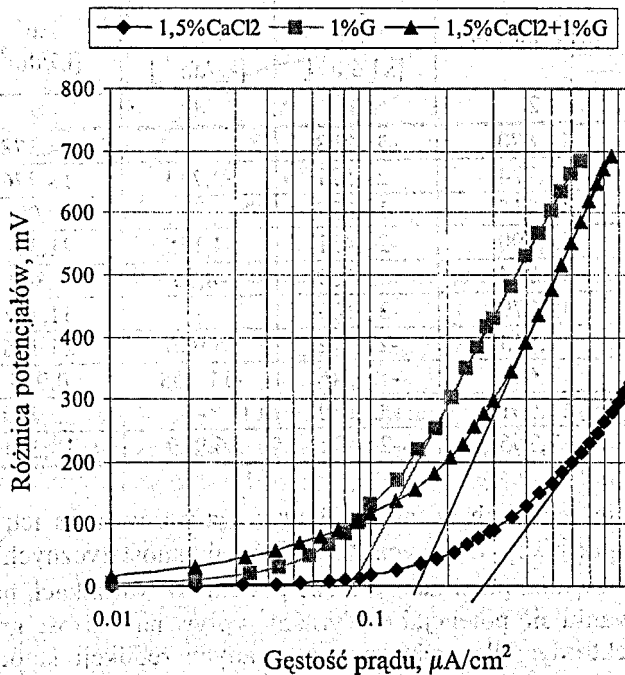
Ocena zagrożenia korozyjnego przez chlorki i rozpatrywane domieszki chemiczne może polegać na zastosowaniu kryterium termodynamicznego dotyczącego chlorków omówionego szczegółowo w pracach [2; 11÷14]. Kryterium to polega na określeniu różnicy potencjałów chemicznych jonów OH⁻ i Cl⁻ w 1 dm³ cieczy porowej, lub różnicy między potencjałem korozyjnym elektrody z żelaza Armco a potencjałem przebicia w rozpatrywanej cieczy porowej. Przyjęto [2, 11÷14], że różnica potencjałów chemicznych

$\Delta\mu_i^* = \mu_{Cl^-}^* - \mu_{OH^-}^*$ mniejsza niż 20kJ/dm³ lub różnica potencjałów $\Delta E = E_{korozyjne} - E_{przebicia} < 0,2V$ wywołują zagrożenie korozyjne zbrojenia. Potencjały chemiczne obu jonów można określić w oparciu o równanie:

$$\mu_i^* = C_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \quad (4)$$



Rys 5. Wyniki monitorowania szybkości korozji elektrod ze stali St3S w zaprawie z cementu Chelm I 42,5 R.



Rys. 6 – Charakterystyki napięciowe (przykład) dla wkładek stalowych zatopionych w zaprawie z cementu Chelm CEM I 42,5R po sześciu tygodniach sezonowania.

gdzie μ_i – potencjał chemiczny jonu w 1dm^3 cieczy porowej [kJ/dm^3],
 C_i – stężenie jonu [mol/dm^3],
 μ_i^0 – standardowy potencjał chemiczny jonu [kJ/mol], R - stała gazowa [kJ/mol],
 T – temperatura [K],
 a_i – aktywność stężeniowa jonu [mol/dm^3].

W oparciu o dane zamieszczone w tablicach 1 i 2 oraz dane prac [2 + 4; 7; 11-14] zestawiono w tablicy 6 dane pomocnicze do kryterium termodynamicznego progu korozji zbrojenia w obecności chlorków. Jak wynika z tablicy 6 chlorki obniżają wartość pH cieczy porowej a rozpatrywane domieszki podwyższają wartość pH w stosunku do układów z chlorkami. We wszystkich układach z chlorkami bez domieszek

organicznych różnice potencjałów chemicznych jonów Cl^- i OH^- są mniejsze od 20 kJ/dm^3 co wskazuje na zagrożenie korozyjne. Mniejszą od 20 kJ/dm^3 różnicę uzyskano również dla układu $2\% \text{ CaCl}_2 + 0,1\% \text{ T}$ oraz dla domieszki $0,25\% \text{ FTC}$. W pozostałych przypadkach uzyskano wartości wyższe od 20 kJ/dm^3 . Jest charakterystyczne, że w układach z chlorkami i domieszkami organicznymi różnica między potencjałami chemicznymi jonów Cl^- i OH^- jest zbliżona do umownej wartości granicznej $\sim 20 \text{ kJ/dm}^3$. Domieszki organiczne T i G nie wywołują zagrożenia korozyjnego, ale domieszka FTC zagrożenie takie stwarza.

W świetle danych zamieszczonych w tabelicy 3 należy zauważyć, że układ $1,5\% \text{ CaCl}_2 + 1,0\% \text{ G}$ stwarza zagrożenie korozyjne a w świetle danych tabelicy 6 zagrożenia takiego nie stwarza. Jest prawdopodobne, że gliceryna występująca jako anion w cieczy porowej wpływa na stężenie jonów chlorkowych i uwzględnienie jej w obliczeniach potencjału chemicznego wpłynie na wartość $\Delta\mu^*$. W odniesieniu do różnicy między potencjałem korozyjnym a potencjałem przebicia należy stwierdzić, że domieszki organiczne rozszerzają zakres pasywny, co może być związane z ich adsorpcją na elektrodach i zdolnością podwyższania wartości pH w obecności chlorków.

W monografii [2] wykazano, że każdej wartości pH odpowiada jedna wartość krytyczna stosunku $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ i jedna wartość „krytycznej” aktywności jonów chlorkowych w cieczy porowej oraz jedna wartość stałej $K_a = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$. Ustalenia związane z tymi zależnościami mogą być przedmiotem odrębnej publikacji po uzyskaniu danych dotyczących innych zawartości rozpatrywanych domieszek organicznych przy innych zawartościach chlorków.

Tablica 6 – Zestawienie danych pomocniczych do kryterium termodynamicznego prognozy korozji. Ciecze porowe $f_s/f_c = 3$, temperatura $22 \pm 3^\circ\text{C}$. Cement portlandzki CEM I 42,5R [2; 7; 11].

Domieszka	pH obliczen.	$\mu_{\text{OH}^-}^*$ [kJ/dm ³]	$\mu_{\text{Cl}^-}^*$ [kJ/dm ³]	$\Delta\mu^*$ [kJ/dm ³]	$\Delta E = E_k - E_p$ [V]
1	2	3	4	5	6
0%	12,870	-34,378	-	34,378	> 0,600
0,8% CaCl_2	12,724	-21,521	-2,743	18,776	0,185
0,25% FTC	12,715	-19,097	-	19,097	> 0,600
0,8% $\text{CaCl}_2 + 0,25\% \text{ FTC}$	12,790	-25,451	-4,125	21,326	> 0,600
1,5% CaCl_2	12,704	-16,189	-8,35	7,842	0,085
1,0% G	12,879	-31,103	-	31,103	> 0,600
1,5% $\text{CaCl}_2 + 1,0\% \text{ G}$	12,813	-27,072	-5,936	21,136	> 0,600
2% CaCl_2	12,611	-12,046	-11,108	0,938	0,015
0,1% T	12,861	-32,760	-	32,760	> 0,600
2% $\text{CaCl}_2 + 0,1\% \text{ T}$	12,766	-25,473	-6,929	18,544	< 0,600

Interpretacja danych zamieszczonych w tabelicy 3 wymaga porównania ich z przyjętymi kryteriami oceny zamieszczonymi w monografii [2]. W przypadku badań galwanostatycznych i elektrod żelaza Armco gęstość prądu korozyjnego nie powinna przekraczać $0,120 \mu\text{A/cm}^2$ w warunkach napowietrzenia elektrolitu przy kilkugodzinnym stabilizowaniu się potencjału. Wyraźny wpływ na wartość graniczną wywiera sposób przygotowania powierzchni elektrody. Dla elektrod poddawanych redukcji katodowej i 2÷3 godzinnym stabilizowaniu się potencjału wartości te ulegają przesunięciu do 0,2 i więcej $\mu\text{A/cm}^2$. Równocześnie dla badań potencjostatycznych przy potencjałach $-100 \text{ mV}_{\text{NEK}}$ i $+300 \text{ mV}_{\text{NEK}}$ gęstość prądu po 100 minutach nie powinna przekraczać odpowiednio $3,5 \mu\text{A/cm}^2$ i $7,0 \mu\text{A/cm}^2$. Potencjał korozyjny żelaza Armco powinien być zawarty w przedziale -270 do $330 \text{ mV}_{\text{NEK}}$. W świetle powyższych kryteriów dane zamieszczone w tabelicy 3 wskazują na zagrożenie korozyjne zbrojenia w układach $1,5\% \text{ CaCl}_2 + 1,0\% \text{ G}$ i $2\% \text{ CaCl}_2 + 0,1\% \text{ T}$. Warto zauważyć, że nachylenie gałęzi katodowej krzywej tafelowskiej dla domieszki gliceryny odbiega od wartości 120 mV/dekadę co może wskazywać na udział tej domieszki w procesie elektrodowym.

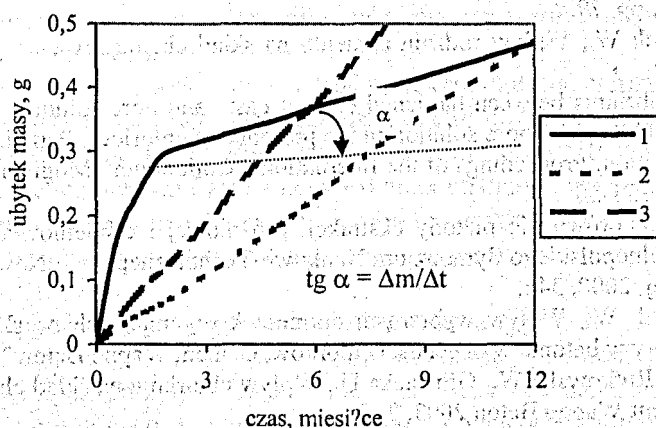
Dane zamieszczone w tabelicy 4 i na rysunku 1 wskazują, że wyniki badań w roztworach cieczy porowych są zależne od rodzaju elektrod. Dla zdefektowanych powierzchni stali gęstości prądów korozyjnych są o dwa rzędy wielkości wyższe niż dla żelaza Armco. Z tych względów w monografii [2] dla elektrod ze stali St3S podane są kryteria w odniesieniu do metody Sterna i metody potencjodynamicznej.

W prezentowanej pracy zasygnalizowano możliwość monitorowania szybkości korozji zbrojenia w czasie ekspozycji korozyjnej metodą galwanostatyczną zdejmowania tzw. „charakterystyk napięciowych” elektrod zatopionych w stwardniałych zaprawach i betonach. Monitorowanie umożliwia rejestrację gęstości

prądów korozyjnych w określonym momencie. Sporządzenie wykresu: gęstość prądu - czas i scałkowanie powierzchni pod wykresem umożliwia określenie ubytków korozyjnych po określonym czasie z zależności $m = k \cdot t$. Prowadząc równoległe badania grawimetryczne można określić korelację między oboma rodzajami wyników korozyjnych. W tablicy 5 zamieszczono wyniki badań dla trzech domieszek. Jak wynika z tablicy 5 w przypadku niewielkiej zawartości chlorków (0,8% CaCl_2) i FTC korelacja między oboma rodzajami badań jest bardzo dobra. Dotyczy to również domieszki gliceryny. W przypadku dużej zawartości chlorków (1,5% CaCl_2) i G rozbieżności są znaczne. Wynik elektrochemiczny jest ~6-krotnie niższy niż wynik grawimetryczny. W przypadku domieszki 0,1%T i domieszki 2% $\text{CaCl}_2 + 0,1\%T$ dla okresów czasu 8 tygodni i 12 tygodni korelacja jest dobra. Rozbieżności występują przy 2% CaCl_2 (wynik elektrochemiczny 2,5 do 9-krotnie niższy) i we wszystkich przypadkach dla okresu ekspozycji 4 tygodnie (wynik elektrochemiczny ~6 do 9-krotnie niższy). Obserwowane prawidłowości można wyjaśnić następująco:

w ciągu 4+5 godzin od momentu zanurzenia stali w zaprawie lub betonie następuje redukcja występujących na powierzchni stali warstewek tlenkowych. Formowanie i wzrost nowej warstewki ochronnej kończy się po upływie 3 dób w temperaturze pokojowej [15] a według [2] czas ten wynosi nawet 5 dób. Warto zauważyć, że pierwszy pomiar galwanostaticzny wykonano po 1 tygodniu,

w początkowym okresie ubytek korozyjny przy dużej zawartości chlorków jest znaczny [2; 14]. Na rysunku 7 pokazano w sposób poglądowy na czym polega różnica między pomiarem szybkości korozji po niewielkim czasie ekspozycji korozyjnej i po znacznym okresie takiej ekspozycji. Rysunek dotyczy dużej zawartości chlorków (~2% CaCl_2). W takim przypadku korelację należy określać po okresie rocznym.



Rys. 7 – Ilustracja graficzna oceny szybkości korozji metodą grawimetryczną ($\Delta m/\Delta t$ - szybkość korozji dla prostoliniowego odcinka krzywej) rzeczywista szybkość korozji w okresie od 3 miesięcy do 1 roku ($\Delta m/\Delta t$), 2 - średnia szybkość korozji za okres 1 roku, 3 - średnia szybkość korozji za okres 6 miesięcy.

W oparciu o podane w monografii [2] kryteria oceny zagrożenia korozyjnego zbrojenia przy ekspozycji korozyjnej polegającej na okresowym nawilżaniu i osuszaniu próbek oraz dane niniejszej pracy zamieszczone w tablicach 5 i na rysunkach 4 oraz 5 możemy stwierdzić, że w układach 1,5% CaCl_2 i 1,5% $\text{CaCl}_2 + 1,0\% G$ występuje zagrożenie korozyjne zbrojenia, ponieważ odpowiednie szybkości korozji określone grawimetrycznie wynoszą 24,61 i 16,29 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$ oraz 17,20 i 14,15 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$ po trzech miesiącach ekspozycji. W układach: 0,8% CaCl_2 , 0,25% FTC, 8% $\text{CaCl}_2 + 0,25\% FTC$ i 1,0% G nie występuje zagrożenie korozyjne dla czasów dłuższych od 1 miesiąca. Po trzech miesiącach dla wymienionych układów szybkości korozji określone grawimetrycznie są niższe od 1 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$. Podobnie wartości szybkości korozji określone metodą elektrochemiczną dla 1,5% CaCl_2 i 1,5% $\text{CaCl}_2 + 1,0\% G$ zawarte są między 1 a 4 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$ co wskazuje na potencjalne zagrożenie korozyjne. Są to jednak wartości bliższe wartości wskazującej na zagrożenie korozyjne (4 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$).

W przypadku 0,1%T występuje nieznaczne potencjalne zagrożenie korozyjne zbrojenia. Wynik grawimetryczny nieznacznie wyższy od 1 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$. Natomiast dla domieszki 2% CaCl_2 i 2% $\text{CaCl}_2 + 0,1\%T$ występuje zagrożenie korozyjne. Wynik grawimetryczny średni wyższy od 4 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$ dla 2% CaCl_2 i średnio zbliżony do 4 $\text{mg}/20\text{cm}^2 \cdot \text{miesiąc}$ dla 2% $\text{CaCl}_2 + 0,1\%T$.

6. PODSUMOWANIE

Prezentowana praca wskazuje na metodykę postępowania przy ocenie zagrożenia korozyjnego zbrojenia przez domieszki organiczne i chlorki.

Dane zamieszczone w tablicy 2 wskazują, że domieszki organiczne takie jak gliceryna (G) i trietanolamina (T) wywołują w obecności chlorków efekt podobny do obniżenia zawartości chlorków w stwardniałym zaczynie w równowadze z cieczą porową. Wskazują na to dane porównawcze zaznaczone pogrubionym drukiem a określone na podstawie równań empirycznych.

Równocześnie w pracy wykazano, że ilościowa ocena szybkości korozji zbrojenia możliwa jest przy zastosowaniu metody galwanostatycznej. Wyniki badań układu 1,5% CaCl₂ + 1,0% G wskazują, że kryterium termodynamiczne progu korozji zbrojenia w obecności chlorków $\Delta\mu^* = \mu_{Cl^-}^* - \mu_{OH^-}^* = 20$ kJ/dm³ w przypadku gliceryny występującej jako anion w cieczy porowej wymaga uściślenia i weryfikacji dla innych domieszek organicznych występujących jako anion w cieczy porowej.

LITERATURA

1. Sandberg P., Critical evaluation of factors affecting chloride initiated reinforcement corrosion in concrete, Report TVBM 3068 LUND, Sweden 1995.
2. Wieczorek G., Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny, Wrocław, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, 2002.
3. Wieczorek G., Pore solution properties in concrete with chlorides, Kurdowski Symposium „Science of cement and concrete”, Kraków, 2001, pp. 79.
4. Wieczorek G., Kondraciuk W., Wpływ rodzaju cementu na skład chemiczny cieczy wypełniającej pory, Cement Wapno Beton 2001, 2, 52.
5. Wieczorek G., The equilibriums between hardened cement paste and pore solution. Part I: The jump of electrical potential on the interface CSH gel – pore solution in the presence of chlorides. Part II: The influence of chlorides on the properties of pore solution. Proceedings of the International Colloquium, Mogilany, 18-19 September 1997, Edited by W. Kurdowski, pp. 21-50.
6. Wieczorek G., Bryłka J., Porównanie metody ekstrakcji próżniowej i ciśnieniowej uzyskiwania cieczy porowej betonu. Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego nt. „Nowe osiągnięcia w badaniach inżynierii korozyjnej”, Poraj, 2000, 342.
7. Wieczorek G., Kondraciuk W., Wpływ wybranych domieszek organicznych na skład chemiczny i właściwości cieczy wypełniających pory w betonie w obecności chlorków, Cement Wapno Beton 2003, 1, 33.
8. Wieczorek G., Bryłka J., Rutkowska W., Głowacka U., Wpływ chlorków na skład chemiczny i właściwości cieczy wypełniającej pory, Cement Wapno Beton 2003, 2, 74.
9. Wieczorek G., Gust J., Tannin-sugar fractions of vegetables extracts as corrosion inhibitors of reinforcing steel, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, University of Ferrara, 1995, Vol. 1, 599-608.
10. Wieczorek G., Backiel - Brzozowska B., Zagrożenie korozyjne zbrojenia wywołane przez chlorki, Ochrona przed Korozją 2001, 7, 171.
11. Wieczorek G., Propozycja kryterium termodynamicznego dla progu korozji zbrojenia inicjowanej przez chlorki, Cement Wapno Beton 2000, 6, 236.
12. Wieczorek G., Bryłka J., Monitorowanie szybkości korozji stali zbrojeniowej metodą galwanostatyczną w zaprawach i betonach zawierających chlorki, Cement Wapno Beton 2002, 2, 60.
13. Wieczorek G., Bryłka J., Rutkowska W., Effect of triethanolamine, glycerin and tannin-sugar fractions on chemical composition and properties of pore solution in concrete, Materiały Międzynarodowej Konferencji „Construction and Architecture” Belarussian Technical University, Mińsk, 2003, T.2, 53-61.
14. Wieczorek G., Backiel-Brzozowska B., Evaluation of corrosion threat of reinforcing steel caused by chemical admixture, Materiały Międzynarodowej Konferencji „Construction and Architecture” Belarussian Technical University, Mińsk, 2003, T.2, 62-71.
15. Nowogrodzki, Trudy NIŻB Beton i Żelazobeton, Gosstroj SSSR, 1974, 11, 89.

Artykuł zrealizowano w ramach pracy badawczej statutowej S/IIB/1/2002.