

Adam ZYBURA

ANALIZA PROCESU ELEKTROCHEMICZNEJ REHABILITACJI BETONU SKAŻONEGO AGRESYWNYM DZIAŁANIEM ŚRODOWISKA

Streszczenie. Przedstawiono charakterystykę betonu skarbonizowanego i skażonego chlorkami, a następnie przebieg elektrochemicznej rehabilitacji tego betonu za pośrednictwem prądu stałego i zewnętrznej elektrody. Procesy opisano równaniami chemicznymi oraz równaniami teorii ośrodka wieloskładnikowego.

THE ELECTROCHEMICAL REHABILITATION ANALYSIS OF CONCRETE UNDER INFLUENCE OF AGGRESSIVE EFFECT OF THE ENVIRONMENT

Summary. In the paper was presented the characteristic of carbonated and chloride contaminated concrete, and next the course of electrochemical rehabilitation of this concrete using direct current and external electrode. The processes were described by means of the chemical equations and the equations of multicomponent medium theory.

1. Wstęp

Działanie środowiska powoduje stopniową degradację konstrukcji żelbetowych. Szczególne zagrożenie stwarza dwutlenek węgla z powietrza atmosferycznego oraz jony chlorkowe, pochodzące z soli stosowanej do odładzania lub środowiska morskiego. Agresywne składniki migrują przez beton otulenia wywołują korozję zbrojenia.

W obiektach o dużym znaczeniu negatywny wpływ karbonizacji betonu lub skażenia chlorkami można istotnie zredukować elektrochemicznym zabiegiem realkalizacji lub odsalania – por. [1, 2, 3]. Zabiegi naprawcze były w ostatnich latach wykonywane za granicą pod-

czas rehabilitacji konstrukcji zagrożonych jednym z wymienionych czynników agresywnych [4, 5]. Przeprowadzone badania doświadczalne [6] wskazują na możliwość odtworzenia ochronnych właściwości także w betonie dotkniętym łącznie karbonizacją i obecnością chlorków.

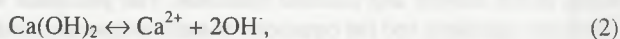
W pracy analizuje się procesy wywołane reakcjami elektrodowymi oraz działaniem pola elektrycznego w skarbonizowanym betonie, zawierającym chlorki wolne i chlorki związane. Zachodzące przemiany w otuleniu elementów żelbetowych konstrukcji proponuje się modelować równaniami teorii ośrodka wieloskładnikowego. Zastosowany sposób opisu umożliwia łącznie ujęcie problemów należących tradycyjnie do odrębnych zagadnień chemii, elektrochemii i mechaniki.

2. Charakterystyka betonu skarbonizowanego i skażonego chlorkami

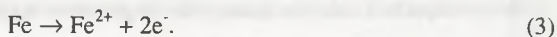
Powietrze atmosferyczne powoduje karbonizację betonu zewnętrznych stref elementu żelbetowego. Proces karbonizacji charakteryzuje się reakcją gazowego dwutlenku węgla ze składnikami cieczy porowej betonu.



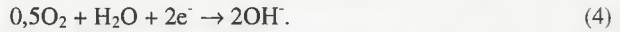
Produktem reakcji jest trudno rozpuszczalny węglan wapnia oraz cząsteczki wody. Ponieważ wodorotlenek wapniowy występuje w cieczy w postaci zdysocjowanej



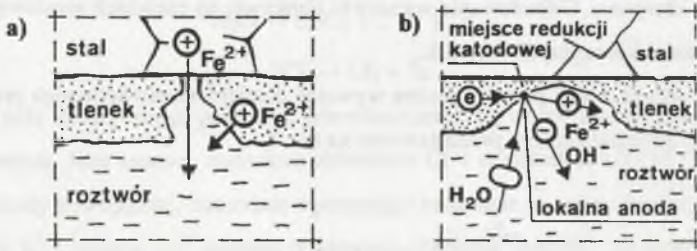
więc reakcja karbonizacji powoduje zmniejszenie w roztworze porowym liczby jonów wodorotlenowych oraz rozcieńczenie tego roztworu powstającą wodą. W wyniku tych dwóch procesów następuje zmniejszanie wartości wskaźnika pH. Zasięg strefy skarbonizowanej rozbudowuje się w miarę migracji CO_2 przez system porów. Jeżeli pH cieczy porowej w betonie osiągnie w pobliżu prętów zbrojeniowych wartości, przy których warstwa pasywna zanika, to stal przechodzi w stan aktywny i rozpoczyna się korozja – rys.1a. W miejscu uszkodzenia warstewki tlenkowej powstaje lokalna anoda, powodująca roztrawianie stali zgodnie z reakcją



Równocześnie na miejscach katodowych przebiega reakcja redukcji tlenu



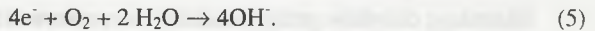
Zagrożenie korozyjne zbrojenia stwarzają także jony chlorkowe wnikające w strukturę betonu za pośrednictwem cieczy zaadsorbowanej na ściankach porów. Część jonów chlorkowych, znajdujących się w systemie porów, może być unieruchomiona fizycznie lub chemicznie.



Rys.1. Schemat depastywacji zbrojenia wskutek: a) karbonizacji, b) działania chlorków

Fig.1. Depassivation diagram of the reinforcement, as a result of: a) carbonisation, b) chloride action

Chlorki tworzące związki ze składnikami cementu lub zaadsorbowane na powierzchni minerałów zostają wyeliminowane z udziału w procesach elektrochemicznych. Natomiast jony chlorkowe, przemieszczające się w roztworze porowym (tzw. chlorki wolne), powodują depasywację powierzchni zbrojenia oraz intensyfikują procesy korozyjne stali zbrojeniowej. Depasywacja wywołana działaniem jonów chlorkowych ma charakter elektrochemiczny i polega na aktywacji „słabych” miejsc w strukturze krystalicznej warstewki pasywnej – rys. 1b. Elektrochemicznej aktywacji sprzyja tendencja tlenku żelaza do tzw. redukcji katodowej, w trakcie której następuje przyłączenie elektronów przez cząsteczki tlenu z warstewki tlenku oraz cząsteczki wody z roztworu porowego

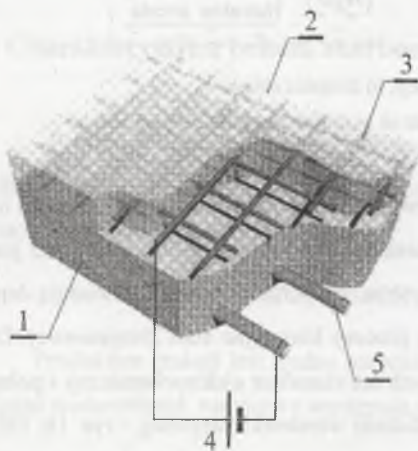


Uwolnione w strukturze tlenku kationy żelaza Fe^{2+} przechodzą do roztworu. Tlenek fazowy staje się utleniaczem (dawcą jonów Fe^{2+}) i ulega rozkładowi tracąc zwartość oraz własności pasywne. W miejscu uszkodzenia tworzy się anoda i następuje roztwarzanie stali zgodnie z reakcją (3) i (4). Uważa się, że korozję stali wzbudzają jony Cl^- o stężeniu wynoszącym 0,4% masy cementu.

1. Przebieg elektrochemicznej rehabilitacji skażonego betonu

W otuleni betonym odtworzenie właściwości chroniących zbrojenie przed korozją może nastąpić w wyniku zwiększenia wartości pH cieczy porowej oraz usunięcia jonów chlorkowych. Działanie na powierzchnię stali roztworu porowego o wysokim odczynie zasadowym $\text{pH} \geq 12,5$ i zredukowanej liczbie jonów chlorkowych powoduje repasywację miejsc aktywnych na zbrojeniu. Odbudowanie warstewki tlenkowej na częściach anodowych hamuje przebieg procesów korozyjnych wkładek.

Zmiany składu cieczy porowej można wywołać działaniem zewnętrznego prądu stałego – por. [1, 2, 3]. Schemat zabiegu przedstawiono na rys. 2.



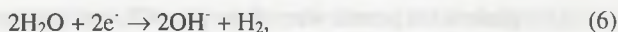
Rys.2. Schemat procesu realkalizacji i odsalania betonu [5]

Fig. 2. The realkalisation and chloride extraction process diagram [5]

Powierzchnię betonu 1 pokrywa się elektrolitem 2, w którym umieszcza się metalową siatkę 3, połączoną z biegunem dodatnim źródła prądu stałego 4, natomiast zbrojenie 5 elementu żelbetowego - z biegunem ujemnym tego źródła.

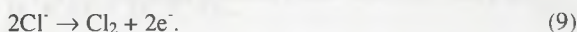
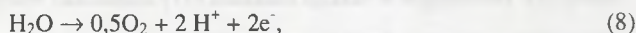
Ekstrakcję chlorków przeprowadzano w roztworach NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 i w wodzie wodociągowej. Realkalizację betonu wykonywano najczęściej w roztworze Na_2CO_3 . Podczas rehabilitacji betonu skarbonizowanego i skażonego chlorkami stosowano roztwór Na_3BO_3 . W obwodzie elektrycznym napięcie wynosiło od 8V do 36V, natomiast natężenie prądu 0,5-1,0 A/m² powierzchni betonu. Zadowalające rezultaty otrzymywano po 8-10 tygodniach działania pola elektrycznego.

Po włączeniu źródła prądu zbrojenie elementu staje się katodą, na której powierzchni przebiegają reakcje elektrolizy wody (6) i redukcji tlenu (7) [1, 3]



Powstanie na powierzchni zbrojenia jonów OH^- powoduje stopniowy wzrost odczynu zasadowego cieczy porowej wokół prętów.

Na siatce anodowej zachodzi elektroliza wody (8) oraz wydzielanie chloru (9) [1, 3]



Siły pola elektrycznego powodują przemieszczanie się jonów znajdujących się w cieczy porowej betonu. Jony ujemne, zwłaszcza chlorkowe Cl^- i wodorotlenowe OH^- , przepływają w kierunku anody zewnętrznej, natomiast występujące naturalnie w cieczy porowej kationy sodu Na^+ , potasu K^+ i wapnia Ca^{2+} migrują w kierunku zbrojenia (katody). Na skutek przepływów zmienia się rozkład koncentracji jonów. W szczególności na powierzchni zbrojenia zmniejsza się koncentracja jonów Cl^- oraz następuje rozproszczenie jonów OH^- w otuleniu betonowym.

Pod wpływem pola elektrycznego następuje częściowy rozkład chlorków związanych. Do roztworu porowego przechodzą jony Cl^- związane fizycznie z powierzchnią minerałów oraz jony Cl^- połączone chemicznie w wykrystalizowanych solach, zawierających chlorek wapnia



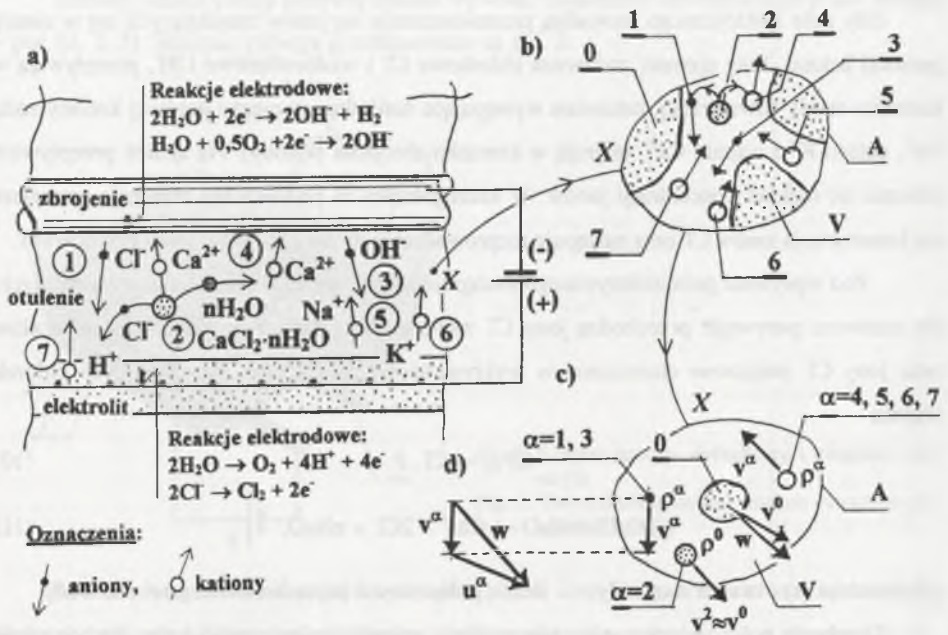
gdzie indeks (s) oznacza stan stały, n – liczbę połączonych krystalicznie cząsteczek wody.

Działanie pola elektrycznego nie zmienia rodzaju stałych produktów karbonizacji. Odłożony na ściankach porów węglan wapnia zmniejsza przepuszczalność betonu, utrudniając w pewnym stopniu ekstrakcję chlorków.

4. Modelowanie procesu rehabilitacji skażonego betonu

Model procesu zachodzącego w otuleniu poddawanych działaniu pola elektrycznego obejmuje zasadnicze składniki, których zmiany decydują o postępie rehabilitacji betonu – rys.3a.

Uwzględnia się przede wszystkim jony Cl^- , występujące w postaci wolnej (składnik 1), chlorek związany (składnik 2) oraz jony OH^- (składnik 3) wchodzące w skład cieczy porowej przed elektrolizą i tworzone w wyniku reakcji (6) i (7). Chlorek związany (składnik 2) ulega rozkładowi na wymienione już jony Cl^- (składnik 1) oraz kationy Ca^{2+} (składnik 4). W procesie uczestniczą także pozostałe główne składniki jonowe cieczy porowej: kationy Na^+ (składnik 5), kationy K^+ (składnik 6) oraz jony H^+ (składnik 7), stanowiące produkt reakcji elektrodowej (8). Powstające w reakcji rozkładu (11) cząsteczki wody zalicza się do rozpuszczalnika cieczy porowej, stanowiącej element szkieletu.



Rys.3. Schemat modelu procesów przebiegających pod wpływem pola elektrycznego

Fig.3. Diagram of the processes model proceeding under influence of the electric field

W dowolnej cząstce X otulenia (rys.3b) wyróżnia się szkielet 0 oraz pory zawierające roztwór wodny. W roztworze porowym występują wszystkie wymienione składniki $\alpha=1,2,\dots,7$. Następnie cząstkę X homogenizuje się oraz każdy składnik α określa gęstością masy ρ^α i prędkością v^α (rys.3c). Prędkość całkowitą v^α rozkłada się na prędkość środka ciężkości masy w i prędkość dyfuzyjną u^α (rys.3d).

Sprowadzenie złożonych przemian fizykochemicznych realkalizacji i ekstrakcji chlorków do schematów przedstawionych na rys. 3 umożliwił analityczny opis równaniami:

- parcjalnych bilansów masy

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = \int_V R^\alpha dV., \quad (12)$$

- parcjalnych bilansów ładunku elektrycznego

$$\frac{d}{dt} \int_V e^\alpha \rho^\alpha dV = \int_V e^\alpha R^\alpha dV., \quad (13)$$

- bilansu pędu

$$\int_V \left(\rho \frac{dw}{dt} \right) dV = \int_V \sum_\alpha (\rho^\alpha \mathbf{F}^\alpha + \rho^\alpha \mathbf{F}_e^\alpha) dV + \int_A \sum_\alpha \mathbf{P}^\alpha dA, \quad (14)$$

- bilansu energii

$$\sum_\alpha \frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha (U^\alpha + K^\alpha) dV = \sum_\alpha \int_V [\rho^\alpha r^\alpha + \rho^\alpha (\mathbf{F}^\alpha + \mathbf{F}_e^\alpha) \mathbf{v}^\alpha + E^\alpha] dV + \sum_\alpha \int_A (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{v}^\alpha - q^\alpha) dA, \quad (15)$$

- nierównością entropii

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho S dV \geq \int_V \frac{1}{T} \left(\rho r - \sum_\alpha M^\alpha R^\alpha \right) dV - \int_A \frac{q}{T} dA, \quad (16)$$

gdzie R^α oznacza źródło masy składnika α , e^α - ładunek elektryczny jednostki masy, dw/dt - przyspieszenie cząstki X , \mathbf{F}^α - siłę masową, \mathbf{F}_e^α - siłę działającą na ładunek elektryczny jednostki masy składnika α , \mathbf{P}^α - siłę powierzchniową, U^α - energię wewnętrzną, $\rho^\alpha r^\alpha$ - parcjalne źródło ciepła, q^α - parcjalny strumień ciepła.

Dalsza analiza wymienionych równań prowadzi do określenia postaci związków fizycznych, opisujących strumienie masy przemieszczających się jonów oraz potencjałów chemicznych, stanowiących bodźce występujących zjawisk.

5. Podsumowanie

Opracowanie jest próbą analitycznego opisu procesów zachodzących pod wpływem pola elektrycznego w skarbonizowanym i skażonym chlorkami otuleniem betonowym zbrojenia konstrukcji żelbetowych. Wywołane przemiany powodują podniesienie odczynu zasadowego cieczy porowej i redukcję chlorków, sprzyjając w ten sposób odbudowaniu warstewki pasywnej na powierzchni stali i zahamowaniu korozji. Zastosowanie teorii ośrodka wieloskładnikowego umożliwia ujęcie wzajemnych zależności między przepływami poszczególnych jonów. Równania bilansów dokładniej odwzorowują procesy zachodzące w kapilarno-porowatej strukturze otulenia betonowego w porównaniu z obecnie przyjmowanymi klasycznymi zależnościami dyfuzji jednoskładnikowej według praw Ficka.

LITERATURA

1. Jungwirth D., Grübl P., Windisch A.: Elektrochemische Schutzverfahren für bewehrte Bauteile aus baupraktischer sicht, Beton und Stahlbetonbau, 86, H.7, 1991, s. 167-170
2. Jungwirth D., Grübl P., Windisch A.: Elektrochemische Schutzverfahren für bewehrte Bauteile aus baupraktischer sicht, (Fortsetzung aus Heft 7/1991 und Schluß) Beton und Stahlbetonbau, 86, H.8, 1991, s. 190-192
3. Mietz J.: Elektrochemische Schutzverfahren zur Beseitigung von Korrosionsrisiken an Stahlbetonbauwerken, Bauingenieur 68, 1993, s. 533-538
4. Elsener B., Molina M., Böhm H.: The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete, Corrosion Science, vol. 35, 5-8, 1993, pp. 1563-1570
5. Jaśniok M., Zybura A.: O zabezpieczeniu zagrożonych korozją konstrukcji żelbetowych metodą elektrochemicznej realkalizacji, Inżynieria i Budownictwo, LV, 7-8, 1999, s. 434-437
6. Ihekweba N.M., Hope B.B., Hansson C.M.: Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete, Cement and Concrete Research, vol. 26, 7, 1996, pp. 1095-1107

Abstract

The model of the processes proceeding in carbonated concrete cover including chlorides and under the influence of electric field was presented. Electrochemical chloride extraction and production of OH^- ions in the pore water, cause the reconstruction of passive state on the reinforcement steel and the stop of corrosion process. In the paper was presented the characteristic of carbonated and chloride contaminated concrete, the processes were described using chemical equations and were enumerated the changing components of the process. Next were suggested the thermo-mechanical description using equations of the mass balance, the electrical charge balance, the momentum balance, the energy balance and the entropy inequality.