

Tomasz JAŚNIOK*
Politechnika Śląska

CHARAKTERYSTYKA PROCESU POLARYZACJI ZBROJENIA ELEMENTÓW ŻELBETOWYCH

Streszczenie. Przedstawiono mechanizm powstawania krzywych polaryzacji stosowanych do określenia szybkości korozji oraz wyszczególniono czynniki wpływające na ich kształt. Zamieszczono opis przepływów jonowych w cieczy porowej betonu otulenia na podstawie teorii ośrodka wieloskładnikowego podczas polaryzacji zbrojenia.

CHARACTERISTIC OF POLARIZATION PROCESS ON CONCRETE ELEMENT'S REINFORCING

Summary. The paper discusses the mechanism of arising of polarization curves, which are used to determine corrosion rate. Factors which influence on their shape were detailed. The description of ions flow according to theory of multicomponent medium during reinforced bars polarization was shown.

1. Wprowadzenie

Procesy korozji zbrojenia elementów żelbetowych mają charakter elektrochemiczny i z tego powodu do oceny szybkości procesów korozyjnych próbuje się stosować metody wywodzące się z elektrochemii. Zadowalające rezultaty, porównywalne z konwencjonalną metodą wagową, uzyskuje się metodami analizy przebiegu krzywych polaryzacji, do których zaliczyć można metodę ekstrapolacji krzywych oraz bardziej przydatną do badań elementów żelbetowych metodę oporu polaryzacji. Wymienione metody pozwalają określić gęstość prądu korozyjnego i_{kor} , która zgodnie z prawem Faradaya jednoznacznie charakteryzuje szybkość procesów korozyjnych na powierzchni stali. Uzyskanie prawidłowych krzywych polaryzacji stwarza wiele trudności, które są związane z dużą rezystancją betonu i warstwy pasywnej na stali,

* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. Politechniki Śląskiej.

a także z ograniczoną prędkością transportu w cieczy porowej jonów, będących nośnikami ładunku elektrycznego. Odmienne warunki od zapewnionych w laboratorium powodują, że zastosowanie metod elektrochemicznych w elementach żelbetowych wymaga szeregu adaptacji.

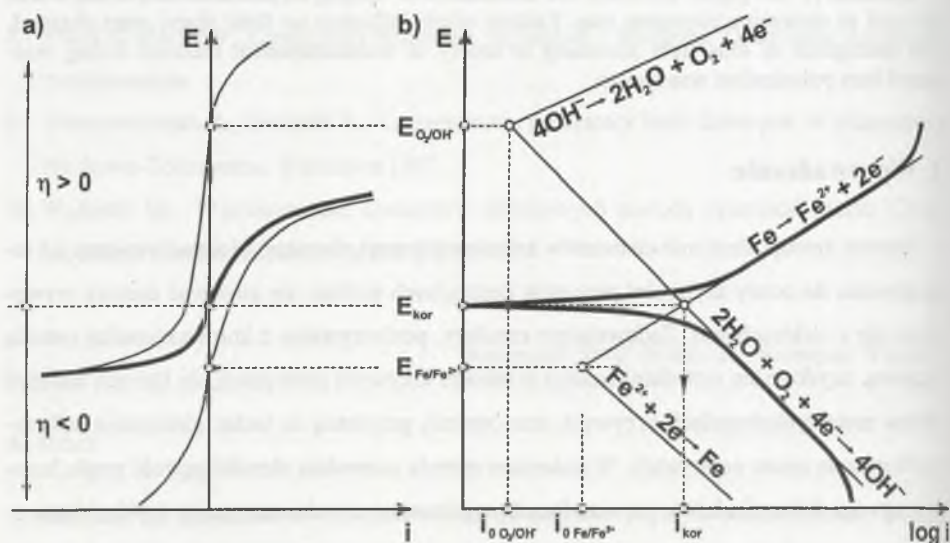
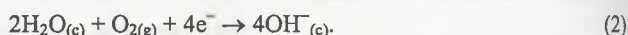
Celem pracy jest analiza czynników wpływających na kształt krzywych polaryzacji oraz odwzorowanie procesu migracji jonów będących nośnikami ładunku elektrycznego w cieczy porowej otuliny betonowej równaniami ośrodka wieloskładnikowego.

2. Krzywe polaryzacji

Korodujące zbrojenie w elemencie żelbetowym charakteryzuje się pewnym potencjałem korozyjnym E_{kor} , któremu odpowiada gęstość prądu i_{kor} . Zaistniały stan równowagi ma charakter dynamiczny, gdyż gęstość prądu i_{kor} jest równa anodowej gęstości prądu reakcji utleniania i_a i katodowej gęstości prądu redukcji i_k – por. [1, 2]. Reakcją katodową jest reakcja roztwarzania żelaza



natomiast reakcją katodową – reakcja depolaryzacji tlenowej



Rys. 1. Krzywe polaryzacji żelaza w roztworze o odczynie zasadowym: a) w arytmetycznej skali gęstości prądu, b) w logarytmicznej skali gęstości prądu – por. [1, 3]

Fig. 1. Polarization curves of iron in alkaline solution: a) in arithmetical scale of current density, b) in logarithmic scale of current density – compare [1, 3]

Naruszenie równowagi dynamicznej, a w konsekwencji zmianę gęstości prądu całkowitego i , może spowodować przepływ prądu zewnętrznego przez elektrodę. Przepływ ten wywołuje zmianę potencjału elektrodowego E , który przyjmuje wartość różną od E_{kor} . Miarą wytrącenia elektrody ze stanu równowagi jest nadnapiecie η określone wzorem

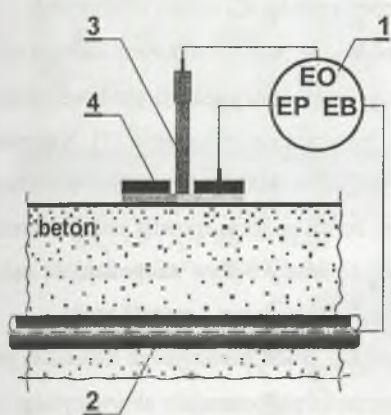
$$\eta = E - E_{kor} \quad (3)$$

Wpływ polaryzacji na gęstość prądu i przedstawiony w układzie współrzędnych (rys. 1a) opisuje krzywa polaryzacji, na której przy potencjale $E = E_{kor}$ wartość $i = 0$ [3].

Zmiana potencjału elektrody korodującej wymaga zastosowania trójelektrodowego układu badawczego połączonego z potencjostatem 1 – rys. 2. W układzie tym elektrodą badaną (EB)

jest zbrojenie elementu żelbetowego 2, natomiast przykłada się do powierzchni betonu elektrodę odniesienia (EO) 3 o znanym i stałym potencjale elektrodowym oraz elektrodę pomocniczą (przeciwelektrodę EP) 4 wykonaną z siatki lub drutu odpornego na korozję.

Podczas rejestracji krzywych polaryzacji wywołuje się przepływ prądu między elektrodą badaną (korodującą) a elektrodą pomocniczą o takim kierunku i natężeniu, aby różnica potencjałów między elektrodą badaną a elektrodą odniesienia była równa zadanej wartości E [1]. Zadana wartość potencjału E może być stała lub być zmieniana liniowo w zależności od rodzaju uży-



Rys. 2. Układ pomiarowy służący do polaryzacji zbrojenia

Fig. 2. The measurement system polarizing reinforcing bars

skiwanej krzywej (w praktyce określa się krzywe odpowiednio potencjostatyczne lub potencjodynamiczne).

3. Czynniki wpływające na krzywe polaryzacji

Krzywe polaryzacji charakteryzujące zależność potencjału elektrody od przepływającego przez nią prądu zależą od czynników aktywacyjnych, oporowych i stężeniowych. Wymienione czynniki są składnikami nadpotencjału η określonego wzorem (3).

Nadpotencjał aktywacyjny η_A związany jest bezpośrednio z reakcją elektrodową i występuje skutek hamowania jej przebiegu. Pokonanie bariery przebiegu procesu elektrodowego

wymaga energii aktywacji. Zależność między nadpotencjałem η_A a szybkością reakcji elektrodowej wyrażona poprzez gęstość prądu i jest funkcją liniową przy małych wartościach nadpotencjału η_A , natomiast przy dużych wartościach jest określona funkcją logarymiczną [1]. Na rys. 1b zależność logarymiczną reprezentują odcinki prostoliniowe.

Nadpotencjał oporowy η_R powstaje wskutek spadku potencjału między elektrodą badaną a elektrodą odniesienia i jest wywołany przez rezystancję następujących elementów procesu: cieczy porowej betonu, tlenku na powierzchni stali i osadzających się produktów reakcji – por. [1]. Rejestrując krzywe polaryzacji przy obecności nadpotencjału oporowego, konieczne jest podwyższenie zadawanego potencjału o wartość IR_{el} w celu uzyskania żądanej wartości potencjału E na powierzchni elektrody (gdzie I – natężenie prądu, R_{el} – opór elektryczny).

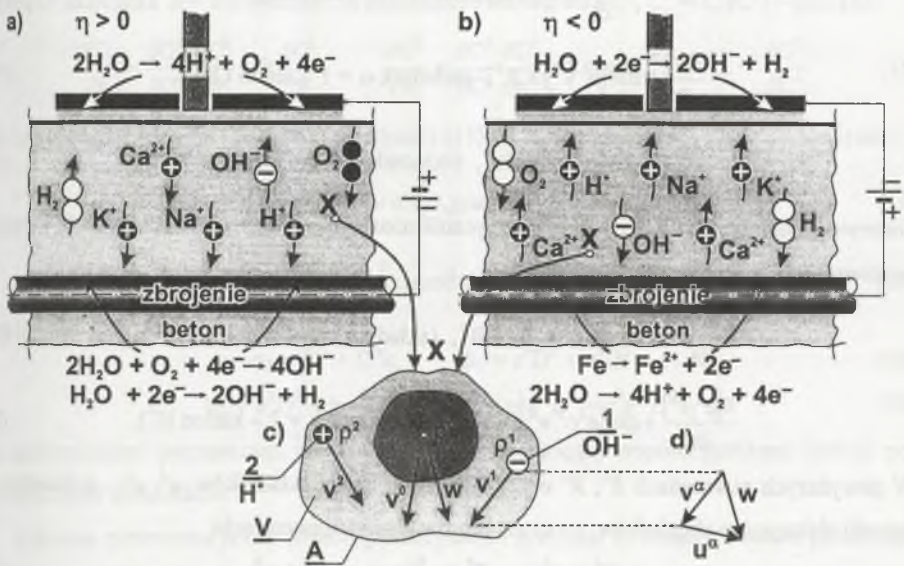
Nadpotencjał stężeniowy η_c występuje wskutek zmiany w pobliżu elektrody stężenia substancji ulegającej reakcji elektrodowej [1]. Nadpotencjał stężeniowy reakcji anodowej (2) jest pomijalny z powodu niewyczerpującego się zapasu metalu do rozтворzenia [1]. Natomiast znaczący wpływ polaryzacji stężeniowej może wystąpić w reakcji katodowej (1), której składnikiem jest tlen rozpuszczony w cieczy porowej. Jeżeli podczas trwania reakcji stężenie tlenu na powierzchni elektrody zostanie zmniejszone, to wtedy wpływ nadpotencjału stężeniowego uwidoczni się zmniejszeniem szybkości reakcji elektrodowej i gęstość prądu.

Niezależnie od stosowanej metody określania gęstości prądu korozyjnego konieczna jest znajomość nachylenia prostoliniowych odcinków zależności nadpotencjału aktywacyjnego η_A od $\log i$. Występowanie nadnapięcia oporowego i stężeniowego jest niekorzystne, ponieważ powoduje zniekształcenie krzywej polaryzacji. Prawidłowe określenie gęstości prądu korozyjnego wymaga wyznaczenia nadpotencjałów η_R i η_c lub ich eliminacji.

4. Równania przepływu jonów podczas polaryzacji zbrojenia

Podczas rejestracji krzywych polaryzacji między elektrodą badaną a elektrodą pomocniczą przepływa prąd o regulowanym kierunku i natężeniu. Przepływowi prądu towarzyszy zarówno powstawanie reakcji elektrodowych, jak i działanie pola elektrycznego na otulinę zbrojenia. Pole elektryczne wywołuje transport masy i ładunku elektrycznego składników jonowych cieczy porowej. Przemieszczające się w cieczy porowej ładunki elektryczne stanowią prąd przepływający przez część obwodu układu polaryzującego. Analizując zjawiska zachodzące podczas polaryzacji zbrojenia, podejmuje się próbę opisu przepływów w otulinie betonowej w celu oszacowania zmian wywołanych elektrochemicznym badaniem stopnia rozwoju korozji.

W modelu uwzględnia się, że ciecz porowa betonu zawiera zasadniczo jony Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i OH^- będące wynikiem rozpuszczania składników stwardniałego zaczynu cementowego oraz jony H^+ i OH^- występujące w każdym roztworze wodnym wskutek dysocjacji elektrochemicznej cząsteczek wody. Stężenia innych jonów są o rząd mniejsze, co pozwala na uzasadnione ich pominięcie. Schemat procesów zachodzących w otulinie betonowej podczas polaryzacji przedstawiono na rys. 3a i b.



Rys. 3. Schemat procesu migracji zasadniczych składników cieczy porowej: a) w przypadku polaryzacji katodowej, b) w przypadku polaryzacji anodowej, c) składniki procesu w typowej cząstce po homogenizacji, d) rozkład prędkości składników - por. [4]

Fig. 3. Diagram of migration process of components pore solution: a) in case cathodic polarization, b) in case anodic polarization, c) process components in a typical particle after homogenizing, d) distribution of components speed - compare [4]

Ładunki elektryczne mogą być przenoszone poza wszystkie jony. Jednak wartości przewodnictwa granicznego zasadniczych jonów λ^+ i λ^- wskazują, że największą ruchliwością w elektrolicie charakteryzują się jony H^+ i OH^- . Ich ruchliwość jest prawie o rząd większa od pozostałych kationów Na^+ , K^+ , Ca^{2+} [5]. Tendencja występująca w roztworach wodnych będzie także zachowana w cieczy porowej. Uwzględniając to uproszczenie, proces przepływu sprowadzono do zadania elektrodyfuzji dwuskładnikowej - por. [4]. Rzeczywisty kapilarnoporowaty beton traktuje się jako ośrodek homogeniczny o uśrednionych własnościach. Dowolna cząstka tego ośrodka o objętości V i otoczona powierzchnią A zawiera szkielet obejmujący wszystkie inertne składniki procesu oraz dwa najbardziej ruchliwe jony - rys. 3c.

Szkielet uznaje się za dominujący składnik $\alpha = 0$ stanowiący naturalny punkt odniesienia przepływu jonów OH^- (składnik $\alpha = 1$) i jonów H^+ (składnik $\alpha = 2$). Uwzględnia się gęstość masy ρ^α składników α oraz wektory prędkości całkowitej v^α , rozdzielone na wektor prędkości środka ciężkości masy w i wektory prędkości dyfuzyjnej u^α (rys. 3d).

Każdy składnik α procesu musi spełniać parcjalne równanie bilansu masy

$$\frac{\partial \rho^0}{\partial t} = 0, \quad (\text{składnik } \alpha = 0 - \text{szkielet}), \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho^1}{\partial t} + \text{div}(\rho^1 v^1) = R^1, \quad (\text{składnik } \alpha = 1 - \text{anion } \text{OH}^-), \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho^2}{\partial t} + \text{div}(\rho^2 v^2) = R^2, \quad (\text{składnik } \alpha = 2 - \text{kation } \text{H}^+). \quad (6)$$

Ponieważ składniki $\alpha = 1$ i $\alpha = 2$ są elektrycznie nieobojętne, więc obowiązują także parcjalne równania bilansu ładunku elektrycznego

$$\frac{\partial(e^1 \rho^1)}{\partial t} + \text{div}(e^1 \rho^1 v^1) = e^1 R^1, \quad (\text{składnik } \alpha = 1 - \text{anion } \text{OH}^-), \quad (7)$$

$$\frac{\partial(e^2 \rho^2)}{\partial t} + \text{div}(e^2 \rho^2 v^2) = e^2 R^2, \quad (\text{składnik } \alpha = 2 - \text{kation } \text{H}^+). \quad (8)$$

W powyższych równaniach R^1, R^2 oznaczają źródła masy składników, e^1, e^2 – jednostkowe ładunki elektryczne składników, t – czas. Wprowadzono koncentracje

$$C^1 = \rho^1 / \rho, \quad C^2 = \rho^2 / \rho, \quad \rho = \rho^1 + \rho^2 \quad (9)$$

a następnie równania bilansu masy (4)+(6) oraz ładunku elektrycznego (7), (8) zsumowano stronami otrzymując układ dwóch równań

$$\rho \left(\frac{\partial C^1}{\partial t} + \frac{\partial C^2}{\partial t} \right) + \text{div}(j^1 + j^2) = 0, \quad j^1 = \rho u^1, \quad j^2 = \rho u^2, \quad (10)$$

$$\frac{\partial e \rho}{\partial t} + \text{div}(e^1 j^1 + e^2 j^2) = 0, \quad e^1 \rho^1 + e^2 \rho^2 = e \rho, \quad (11)$$

przy uwzględnieniu zasady zachowania masy i ładunku elektrycznego

$$\sum R = R^1 + R^2 = 0, \quad \sum eR = e^1 R^1 + e^2 R^2 = 0 \quad (12)$$

Do równań (10) i (11) podstawiono związki fizyczne określające strumienie masy, które przyjęto zgodnie z ograniczeniami wynikającymi z analizy nierówności rezydualnej

$$j^1 = -D^1 \text{grad } M^1, \quad j^2 = -D^2 \text{grad } M^2 \quad (13)$$

gdzie D^1 i D^2 są współczynnikami dyfuzji obu składników procesu, natomiast M^1 i M^2 – potencjałami elektrochemicznymi.

Potencjały elektrochemiczne aproksymowano liniową funkcją koncentracji C^1 i C^2 oraz pracy wykonanej przez ładunek elektryczny jednostki masy składnika w polu elektrycznym o potencjale φ - por. [4].

$$M^1 \equiv \gamma^{11}C^1 + \gamma^{12}C^2 + \delta^{11}e^1\varphi + \delta^{12}e^2\varphi, \quad M^2 \equiv \gamma^{21}C^1 + \gamma^{22}C^2 + \delta^{21}e^1\varphi + \delta^{22}e^2\varphi \quad (14)$$

gdzie $\gamma^{11} = \gamma^{22} = 1$, $\gamma^{12} = \gamma^{21} = 0$, $\delta^{11} = \delta^{22} = 1$, $\delta^{12} = \delta^{21} = 0$ oznaczają współczynniki.

Pomimo że stężenie jonów OH^- w cieczy porowej jest funkcją stężenia jonów H^+ , a koncentrację C^2 składnika $\alpha = 2$ wyrażono za pośrednictwem stężenia C^1 , $C^2 = C^2(C^1)$ - por. [4]

$$\frac{\partial C^2}{\partial t} = \frac{\partial C^2}{\partial C^1} \frac{\partial C^1}{\partial t} = k \frac{\partial C^1}{\partial t}, \quad \frac{\partial C^2}{\partial x_i} = \frac{\partial C^2}{\partial C^1} \frac{\partial C^1}{\partial x_i} = k \text{grad } C^1, \quad k = \frac{\partial C^2}{\partial C^1} \quad (15)$$

Podstawiając do równań (10) i (11) zależności (13)+(15) po przekształceniach uzyskuje się

$$\rho \frac{\partial C^1}{\partial t} (1+k) = \text{div} [\alpha_1 \text{grad } C^1 + \beta_1 \text{grad } \varphi] \quad (16)$$

$$\frac{\partial \epsilon \rho}{\partial t} = \text{div} [\alpha_2 \text{grad } C^1 + \beta_2 \text{grad } \varphi] \quad (17)$$

w których

$$\alpha_1 = D^1 + D^2 k, \quad \beta_1 = e^1 D^1 + e^2 D^2 \quad (18)$$

$$\alpha_2 = e^1 D^1 + k e^2 D^2, \quad \beta_2 = e^1 e^1 D^1 + e^2 e^2 D^2 \quad (19)$$

są pomocniczymi parametrami wyrażającymi związki między współczynnikami dyfuzji poszczególnych składników.

Założono potenjestatyczny przebieg polaryzacji i przyjęto, że zmiany ładunku przestrzennego w czasie są bardzo wolne ($\partial \epsilon \rho / \partial t \approx 0$) oraz suma gęstości prądów dyfuzyjnych odpowiada gęstości prądu zewnętrznego I ($e^1 j^1 + e^2 j^2 = I$). Uproszczenie to pozwoliło na wyznaczenie z zależności (17) związku

$$\text{grad } \varphi = \frac{1}{\beta_2} I - \frac{\alpha_2}{\beta_2} \text{grad } C^1, \quad I = \text{const}, \quad (20)$$

a następnie przekształcenie równania (16) do postaci odpowiadającej w przybliżeniu klasycznemu równaniu dyfuzji

$$\rho(1+k) \frac{\partial C^1}{\partial t} = \text{div} (D_m \text{grad } C^1). \quad (21)$$

Równanie (21) określa przepływ elektrodyfuzyjny jonów OH^- (składnika $\alpha = 1$) sprzężony z transportem jonów H^+ (składnika $\alpha = 2$). Pod operatorem dywergencji występuje miarodajny współczynnik dyfuzji wyrażony zależnością

$$D_m = \alpha_1 - \alpha_2 \frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{D^1 D^2 [k e^1 e^2 - (1+k) e^1 e^2 + e^2 e^2]}{D^1 e^1 e^1 + D^2 e^2 e^2}, \quad (22)$$

5. Podsumowanie

Analiza przebiegu badań polaryzacyjnych uwidoczniła złożone problemy występujące przy zastosowaniu tych metod do oceny rozwoju korozji zbrojenia w elementach żelbetowych. Uzyskanie prawidłowego przebiegu krzywych polaryzacji zależy nie tylko od możliwości uwzględnienia lub eliminacji nad napięcia oporowego i stężeniowego, ale także od interpretacji przepływu jonów w otulinie, stanowiącej części układu polaryzującego.

Proponowany model przepływu jonów na podstawie równań teorii ośrodka wieloskładnikowego jest podstawą do ujęcia zagadnienia związanego z zasięgiem prądów polaryzacji podczas badań w konstrukcjach żelbetowych. Dotychczasowe próby rozwiązania tego problemu ograniczały się jedynie do parametrów elektrycznych. Pominięcie zasięgu przepływów jonowych stanowiło jednak bardzo duże uproszczenie, mające istotny wpływ na zmniejszenie dokładności przeprowadzonych interpretacji wyników pomiarów.

LITERATURA

1. Juchniewicz R. pod redakcją: Ćwiczenia laboratoryjne z korozji i ochrony metali. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1974.
2. Kisza A.: Elektrochemia II. Elektrodyka. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
3. Pourbaix M.: Wykłady z korozji elektrochemicznej. PWN, Warszawa 1978.
4. Zybura A.: Zabezpieczanie konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
5. Sobczyk L., Kisza A.: Chemia fizyczna dla przyrodników. PWN, Warszawa 1977.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Jan Kubik

Abstract

The analysis of polarization curve arising mechanism confirms that three kinds of factors influence the curve shape i.e. the pore solution resistance, the oxygen concentration close to electrode surface and the difficulty with proceedings of electrode reactions. The model of ionic flow, which has been shown in this paper, can be helpful to describe unfavorable factors connected with resistance and concentration and it can be the basis to estimate of polarization current zone during polarization tests.