

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

ADAM ZYBURA

**DEGRADACJA ŻELBETU
W WARUNKACH KOROZYJNYCH**

BUDOWNICTWO

**Z. 72
GLIWICE
1990**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1096

ADAM ZYBERA



**DEGRADACJA ŻELBETU
W WARUNKACH KOROZYJNYCH**

GLIWICE

1990

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Jan Kubik
Doc. dr hab. Tadeusz Broniewski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn
REDAKTOR DZIAŁU — Dr inż. Zdzisław Trojan
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leško

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Elżbieta Leško

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0434-0779

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 150+85	Ark. wyd. 9	Ark. druk. 10	Papier offset. kl.III 70x100 70g
Oddano do druku 23.08.90 Podpis. do druku 30.10.90 Druk ukończ. w listopadzie 1990			
Zam. 432/90			Cena zł 5.900,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
WPROWADZENIE	13
Część pierwsza - MODEL ELEKTROCHEMICZNY POWIERZCHNIOWYCH ZJAWISK KOROZYJNYCH W ZBROJENIU ELEMENTÓW ŻELBETOWYCH	15
Rozdział pierwszy - STAN ELEKTROCHEMICZNY ZBROJENIA W ŻELBECIE PODCZAS KOROZJI	17
1. Wstęp	17
2. Model układu zbrojenie-beton	18
3. Schemat zjawisk zachodzących na styku zbrojenia z betonem	22
4. Potencjały w stanie równowagowym	26
5. Nad napięcie	29
5.1. Założenia	29
5.2. Nad napięcie odcinka zbrojenia w styku z rysą	29
5.3. Nad napięcie odcinka zbrojenia stykającego się z kapilarami betonu	32
5.4. Współczynniki przejścia reakcji elektrodowych i gęstości prądu wymiany	34
Rozdział drugi - WPŁYW CZYNNIKÓW MECHANICZNYCH NA POSTĘP KOROZJI ZBROJENIA W ŻELBECIE	38
6. Wstęp	38
7. Oszacowanie energii mechanicznej	39
8. Zmiana potencjału elektrodowego	42
9. Model lokalnego makroogniwa korozyjnego	46
10. Próba określenia oporu elektrycznego ośrodka oraz wpływu czasu	50
11. Przykład liczbowy	54
Część druga - MODEL ELEKTRODYFUZYJNY PRZEPŁYWÓW WYWOŁANYCH KORO- ZJĄ ZBROJENIA W ŻELBECIE	57
Rozdział trzeci - OPIS ELEKTRODYFUZYJNY PROCESU KOROZJI ZBROJENIA W ŻELBECIE	59
12. Wstęp	59
13. Schemat procesu oraz bilans masy i ładunku elektrycznego	60
13.1. Opis procesu	60

	Str.
13.2. Równania bilansu masy	61
13.3. Równania bilansu ładunku elektrycznego	66
14. Równanie bilansu pędu	67
15. Równanie bilansu energii	69
16. Nierówność rezydualna procesu	73
Rozdział czwarty - PRÓBA OKREŚLENIA PARAMETRÓW RÓWNAŃ ELEKTRODYFU- ZJI PROCESU KOROZJI ZBROJENIA W ŻELBECIE	76
17. Wstęp	76
18. Potencjał elektrochemiczny jonów żelaza	77
19. Równania przepływu jonów żelaza	80
20. Współczynniki elektrodyfuzji jonów żelaza	86
21. Przykład liczbowy	88
Część trzecia - MODEL MECHANICZNY USZKODZONYCH KOROZYJNIE USTRO- JÓW ŻELBETOWYCH	93
Rozdział piąty - WPŁYW PROCESÓW KOROZYJNYCH NA STAN NAPRĘŻENIA W ZBROJENIU KONSTRUKCJI ŻELBETOWYCH	95
22. Wstęp	95
23. Mechanizmy i modele korozji naprężeniowej	96
24. Uśredniony stan naprężenia w zbrojeniu uszkodzonym korozją ...	99
24.1. Parametr uszkodzenia	99
24.2. Wytrzymałość obliczeniowa	102
25. Badania materiałowe	103
25.1. Czas krytyczny w warunkach doświadczenia	103
25.2. Badania korozyjne i metalograficzne	104
26. Przykłady liczbowe	109
26.1. Funkcja starzenia	109
26.2. Czas krytyczny	111
Rozdział szósty - ZMIANA NOŚNOŚCI GRANICZNEJ PRĘTOWYCH USTROJÓW ŻELBETOWYCH ULEGAJĄCYCH KOROZJI	113
27. Wstęp	113
28. Siły przekrojowe	115
29. Deformacje trwałe i przegub plastyczno-kruchy	117
30. Mechanizmy podstawowe	120
30.1. Uwagi ogólne	120

	Str.
30.2. Mechanizmy bellowe	120
30.3. Mechanizmy ramowe	121
31. Obciążenie graniczne belek	124
32. Obciążenie graniczne ram płaskich	126
33. Przykład licztowy	130
PODSUMOWANIE	134
LITERATURA	142

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	13
Часть первая — ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОРРОЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В АРМАТУРЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	15
Глава первая — ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АРМАТУРЫ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ВО ВРЕМЯ КОРРОЗИИ	17
1. Вступление	17
2. Модель системы арматура-бетон	18
3. Схема явлений возникающих на стыке арматуры с бетоном	22
4. Потенциалы в равновесном состоянии	26
5. Перенапряжение	29
5.1. Постановка задачи	29
5.2. Перенапряжение сегмента арматуры на стыке с трещиной	29
5.3. Перенапряжение сегмента арматуры на стыке с капиллярами бе- тона	32
5.4. Коэффициент перехода электродных реакций и плотности тока обмена	34
Глава вторая — ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ	38
6. Вступление	38
7. Оценка механической энергии	39
8. Изменение электродного потенциала	42
9. Модель локального коррозионного макроэлемента	46
10. Попытка определения электрического сопротивления среды, а также влияния времени	50
11. Числовой пример	54
Часть вторая — ЭЛЕКТРОДИФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ТЕЧЕНИЙ ВЫЗВАННЫХ КОРРО- ЗИЕЙ АРМАТУРЫ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ	57
Глава третья — ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОДИФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ АРМИРОВАНИЯ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ	59
12. Вступление	59
13. Схема процесса, баланс массы и электрического заряда	60

	Стр.
13.1. Описание процесса	60
13.2. Уравнения баланса массы	61
13.3. Уравнение баланса электрического заряда	66
14. Уравнение баланса движения	67
15. Уравнение баланса энергии	69
16. Резидуальное неравенство процесса	73
Глава четвертая - ПОПЫТКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРО- ДИФфуЗИИ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ АРМИРОВАНИЯ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ	76
17. Вступление	76
18. Электрохимический потенциал ионов железа	77
19. Уравнения течения ионов железа	80
20. Коэффициенты электродиффузии ионов железа	86
21. Числовой пример	88
Часть третья - МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВРЕЖДЕННЫХ КОРРОЗИЕЙ ЖЕЛЕЗО- БЕТОННЫХ УСТРОЙСТВ	93
Глава пятая - ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ НА СОСТОЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ АРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ	95
22. Вступление	95
23. Механизмы и модели коррозии напряженного материала	96
24. Усредненное состояние напряжения поврежденного армирования	99
24.1. Параметр повреждения	99
24.2. Расчетная прочность	102
25. Материальные испытания	103
25.1. Критическое время в условиях испытания	103
25.2. Коррозионные и металлографические испытания	104
26. Числовые примеры	109
26.1. Функция старения	109
26.2. Критическое время	111
Глава шестая - ИЗМЕНЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУЗОПОДЪЕМНОСТИ СТЕРЖНЕВЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СИСТЕМ ПОДВЕРГНУТЫХ КОРРОЗИИ	113
27. Вступление	113
28. Силы сечения	115
29. Устойчивые деформации и пластично-хрупкий шарнир	117
30. Основные механизмы	120
30.1. Общие замечания	120

	Стр.
30.2. Балочные механизмы	120
30.3. Рамовые механизмы	121
31. Предельная нагрузка балок	124
32. Предельная нагрузка плоских рам	126
33. Числовой пример	130
ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ	139
ЛИТЕРАТУРА	142

CONTENTS

	Page
INTRODUCTION	13
Part one - ELECTROCHEMICAL MODEL OF SUPERFACIAL CORROSIVE EFFECTS IN THE ELEMENTS OF REINFORCED CONCRETE	15
Chapter I - ELEKTROCHEMICAL STATE OF THE REINFORCEMENT IN REINFORCED CONCRETE DURING CORROSION	17
1. Introduction	17
2. Model of the reinforcement-concrete configuration	18
3. Scheme of the effects taking place in the reinforcement-concrete contact	22
4. Potentials in the equilibrium state	26
5. Overvoltage	29
5.1. Assumptions	29
5.2. Overvoltage of the reinforcement section being in the con- tact with a crack	29
5.3. Overvoltage of the reinforcement section being in the con- tact with concrete capillaries	32
5.4. Coefficients of electrodes reactions run and exchange cur- rent density	34
Chapter II - INFLUENCE OF MECHANICAL FACTORS ON PROGRESS OF CORRO- SION OF CONCRETE REINFORCEMENT	38
6. Introduction	38
7. Evaluating of the mechanical energy	39
8. Change of electrode potential	42
9. Model of the local corrosive macrocell	46
10. Trial of the definition of medium electric resistance and influ- ence of time	50
11. Numerical example	54
Part two - ELECTRODIFFUSIVE MODEL OF THE FLOWS CAUSED BY CORROSION OF CONCRETE REINFORCEMENT	57
Chapter III - ELECTRODIFFUSIVE DESCRIPTION OF THE CORROSION PROCESS OF CONCRETE REINFORCEMENT	59
12. Introduction	59

	Page
13. Scheme of the process and balance of mass and electric charge	60
13.1. Description of the process	60
13.2. Equation of mass balance	61
13.3. Equation of electric charge balance	66
14. Equation of momentum balance	67
15. Equation of energy balance	69
16. Residual inequity of the process	73
Chapter IV - TEST OF THE QUALIFYING PARAMETERS OF THE ELECTRODIFFU- SION EQUATIONS IN REINFORCEMENT CORROSION PROCESS IN REINFORCED CONCRETE	76
17. Introduction	76
18. Electrochemical potential of iron ions	77
19. Equation of iron ions flow	80
20. Coefficients of iron ions electrodiffusion	86
21. Numerical example	88
Part three - MECHANICAL MODEL OF CONCRETE REINFORCING STRUCTURE DAMAGED BY CORROSION	93
Chapter V - INFLUENCE OF CORROSION PROCESS ON THE STATE OF STRESS IN THE CONSTRUCTION ON THE CONCRETE REINFORCEMENT	95
22. Introduction	95
23. Mechanismes and models of the strength corrosion	96
24. Averaged state of the stress in a reinforcement damaged by cor- rosion	99
24.1. Damage parameter	99
24.2. Analytical structure	102
25. Material investigation	103
25.1. Critical time in experimental environment	103
25.2. Corrosive and metalographic investigations	104
26. Numerical example	109
26.1. Ageing function	109
26.2. Critical time	111
Chapter VI - CHANGE OF THE LIMITING LOAD CAPACITY OF THE CORRODED BAR REINFORCED STRUCTURES	113
27. Introduction	113
28. Cross-sectional forces	115

	Page
29. Durable deformation and plastic-brittle articulated joint	117
30. Basic mechanisms	120
30.1. General remarks	120
30.2. Beam mechanisms	120
30.3. Frame mechanisms	121
31. Limiting beams load	124
32. Limiting load of planar frames	126
33. Numerical example	130
SUMMARY AND CONCLUSIONS	139
BIBLIOGRAPHY	142

WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie środowiska związkami aktywnymi chemicznie, oprócz innych niebezpieczeństw, jak np. czynników klimatycznych, stwarza zagrożenie trwałości konstrukcji żelbetowych. Substancje agresywne działając na obiekty budowlane wywołują korozję zbrojenia i betonu. Szczególnie groźne są procesy niszczące zbrojenie, gdyż przebiegają pod otuliną i przez długi okres są niezauważane. Dopiero w fazie końcowej korozja wkładek objawia się pośrednio pęknięciami elementu, a nawet całkowitym odspojeniem warstwy ochronnej betonu. Zbyt późne wykrycie destrukcji prowadzi do stanu awaryjnego i często wyklucza skuteczną naprawę.

Ze względu na olbrzymie straty materialne problemy korozji żelbetu spotykają się z bardzo dużym zainteresowaniem. Jednak badania, stanowiące obecnie domenę chemii materiałów budowlanych i technologii betonu, koncentrują się na ocenie objawów oraz opracowaniu środków, których stosowanie powinno zmniejszyć skutki agresji. Propozycje ochrony sprowadzają się głównie do spełnienia warunków konstrukcyjnych, intuicyjnego wyboru rodzaju zabezpieczenia oraz sprawdzenia jego sprawności testami porównawczymi. Z punktu widzenia potrzeb eksploatacyjnych wymienione działania okazują się niewystarczające. Potrzebne są także sposoby umożliwiające precyzyjne określenie dopuszczalnego w danym momencie obciążenia konstrukcji dotkniętej korozją lub ocenę czasu jej bezpiecznego użytkowania. Rozwiązanie praktyczne tych ważnych problemów można uzyskać metodami mechaniki, uwzględniając odpowiednie modele fizyczne degradacji materiałów. Pewną propozycję w tym zakresie stanowią prace Kubika i autora [28, 29, 30], w których na podstawie stosunkowo prostego schematu zjawisk fizykochemicznych dokonano analizy zmian naprężeń w stanie użytkowym konstrukcji, według modelu ciała lepkosprężystego starzejącego się oraz wyznaczono ewolucję nośności zginanego przekroju żelbetowego. Procesy korozji betonu opisano równaniami dyfuzji, natomiast korozję zbrojenia potraktowano jedynie jako uszczuplenie przekroju poprzecznego, zgodnie z wynikami bezpośrednich pomiarów ubytków. Obecnie prezentowane badania są kolejnym krokiem w konsekwentnym rozwiązywaniu zagadnienia trwałości konstrukcji żelbetowych.

Celem pracy jest stworzenie przydatnego w zadaniach wytrzymałościowych i stosunkowo precyzyjnego modelu skomplikowanych zjawisk fizykochemicznych, które towarzyszą korozji zbrojenia osłoniętego zarysowaną otuliną betonową. Starano się, aby model zawierał istotne elementy wynikające z elektrochemicznej natury zjawiska, uwzględniał procesy transportu w betonie otaczającym korodujące zbrojenie oraz ujmował zmiany cech mechanicz-

nych materiału i całej konstrukcji żelbetowej. Ponieważ rozwiązanie tak szeroko postawionego problemu wymaga w poszczególnych etapach różnego postępowania, więc całość usystematyzowano w ramy odrębnych modeli składowych: elektrochemicznego - część pierwsza, elektrodyfuzyjnego - część druga, mechanicznego - część trzecia.

Część pierwszą poświęcono opisowi elektrochemicznemu procesów przebiegających na powierzchni zbrojenia elementu żelbetowego. Potencjały elektrodowe w styku z rysą i porami betonu określono sumą potencjałów równowagowych i nadnapięcia aktywacyjnego. Ujęto wpływ depolaryzujący naprężenia i odkształcenia w zbrojeniu oraz wyznaczono napięcie i natężenie prądu w lokalnym makroogniwie korozyjnym.

Część druga zawiera opis transportu produktów reakcji elektrodowych w sieci kapilar otuliny zbrojenia według teorii mieszanin składników elektrycznie nieobojętnych. Podano równania bilansu masy, ładunku elektrycznego, pędu, energii oraz nierówność entropii. Wyprowadzono nierówność rezydualną procesu, na podstawie której otrzymano postać równań fizycznych i związki określające strumienie. W szczególnym przypadku otuliny bardzo porowatej, wyznaczono energię swobodną ośrodka oraz uzyskano równanie przepływu i współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza.

W części trzeciej określono uśredniony stan naprężenia, uwzględniając zgodnie z rozwiązaniami elektrochemicznymi redukcję przekroju poprzecznego, natomiast według równań kinetyki wzrostu szczelin efekty korozji naprężeniowej. Otrzymane związki zastosowano do wyznaczenia ewolucji nośności granicznej ustrojów prętowych, na podstawie sztywno-plastyczno-krucho-go modelu materiału. W celu wykazania przydatności rozwiązań teoretycznych w zagadnieniach praktycznych, poszczególne etapy zilustrowano przykładami liczbowymi.

Część pierwsza

MODEL ELEKTROCHEMICZNY POWIERZCHNIOWYCH ZJAWISK KOROZYJNYCH W ZBROJENIU ELEMENTÓW ŻELBETOWYCH

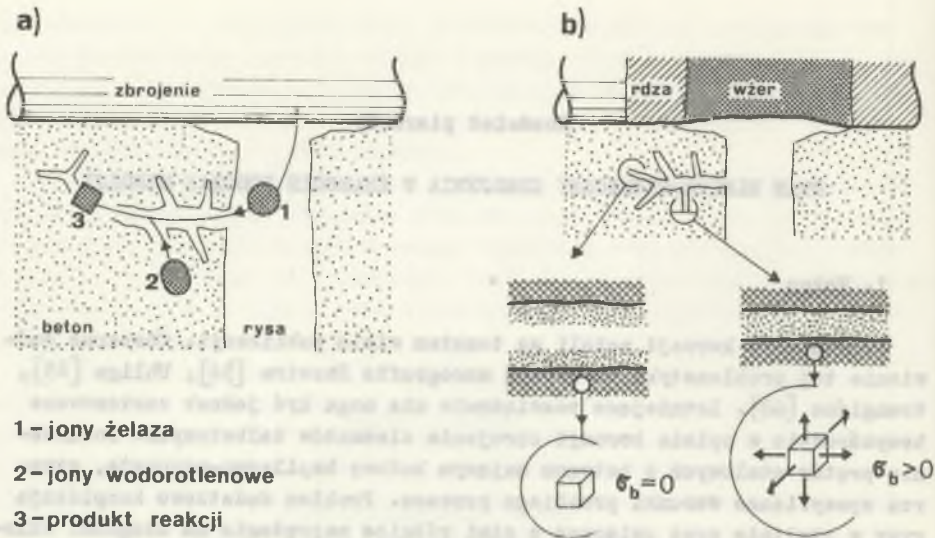
Rozdział pierwszy

STAN ELEKTROCHEMICZNY ZBROJENIA W ŻELBECIE PODCZAS KOROZJI

1. Wstęp

Zagadnienia korozji metali są tematem wielu publikacji. Obszerne omówienie tej problematyki zawierają monografie Shreira [54], Uhliga [65], Wrangléna [68]. Istniejące rozwiązania nie mogą być jednak zastosowane bezpośrednio w opisie korozji zbrojenia elementów żelbetowych. Połączenie prętów stalowych z betonem mającym budowę kapilarno-porowatą, stwarza specyficzne warunki przebiegu procesu. Problem dodatkowo komplikują rysy w otulinie oraz związane z nimi różnice naprężenia na długości wkładek. Dotychczas nie zdołano precyzyjnie odwzorować zachodzących w zbrojeniu zjawisk korozyjnych, a istniejące informacje mają jedynie charakter poglądowy (np. Moskwini [35], Ścisłowski [62]) i nie są wystarczające do zastosowania w rozwiązaniach wytrzymałościowych.

Celem rozdziału pierwszego jest sformułowanie równań opisujących przebieg korozji zbrojenia osłoniętego zarysowaną otuliną betonową. Rozważania są tak ukierunkowane, aby w końcowym efekcie uzyskać zwarty i w miarę prosty model procesów, możliwy do uwzględnienia w metodach mechaniki budowlanej. Zadanie to należy do skomplikowanych, gdyż od samego początku wymaga sprowadzania do wspólnej płaszczyzny dwóch odrębnych aspektów zagadnienia, strony fizykochemicznej i mechanicznej. Z fizykochemicznego punktu widzenia proces korozji charakteryzuje się ogólnie przejściem atomów żelaza z sieci krystalicznej wkładek, do roztworu znajdującego się w rysie oraz syntezą uwodnionych jonów żelaza z jonami wodorotlenowymi roztworu w porach betonu - rys. 1a. Natomiast z mechanicznego punktu widzenia, degradacja żelbetu polega na zmianie właściwości wytrzymałościowych przekroju poprzecznego wkładek w rysie i generowaniu dystorsyjnego stanu naprężenia rozciągającego osadzającymi się produktami reakcji - rys. 1b. Opis korozji zbrojenia podporządkowano konsekwentnemu dążeniu do uzyskania w ostatecznym efekcie rozwiązań mechaniczno-wytrzymałościowych. Ponieważ proces ma charakter elektrochemiczny i jest związany między innymi z przepływem ładunków elektrycznych, więc w pierwszej kolejności wyprowadzono związki określające potencjały elektrodowe powierzchni zbrojenia stykającego się z rysą i porami betonu. W dalszym ciągu rozważań równania opisujące potencjały elektrodowe będą wykorzystane do wyznaczenia napięcia i natężenia prądu elektrycznego, który towarzyszy zjawisku.



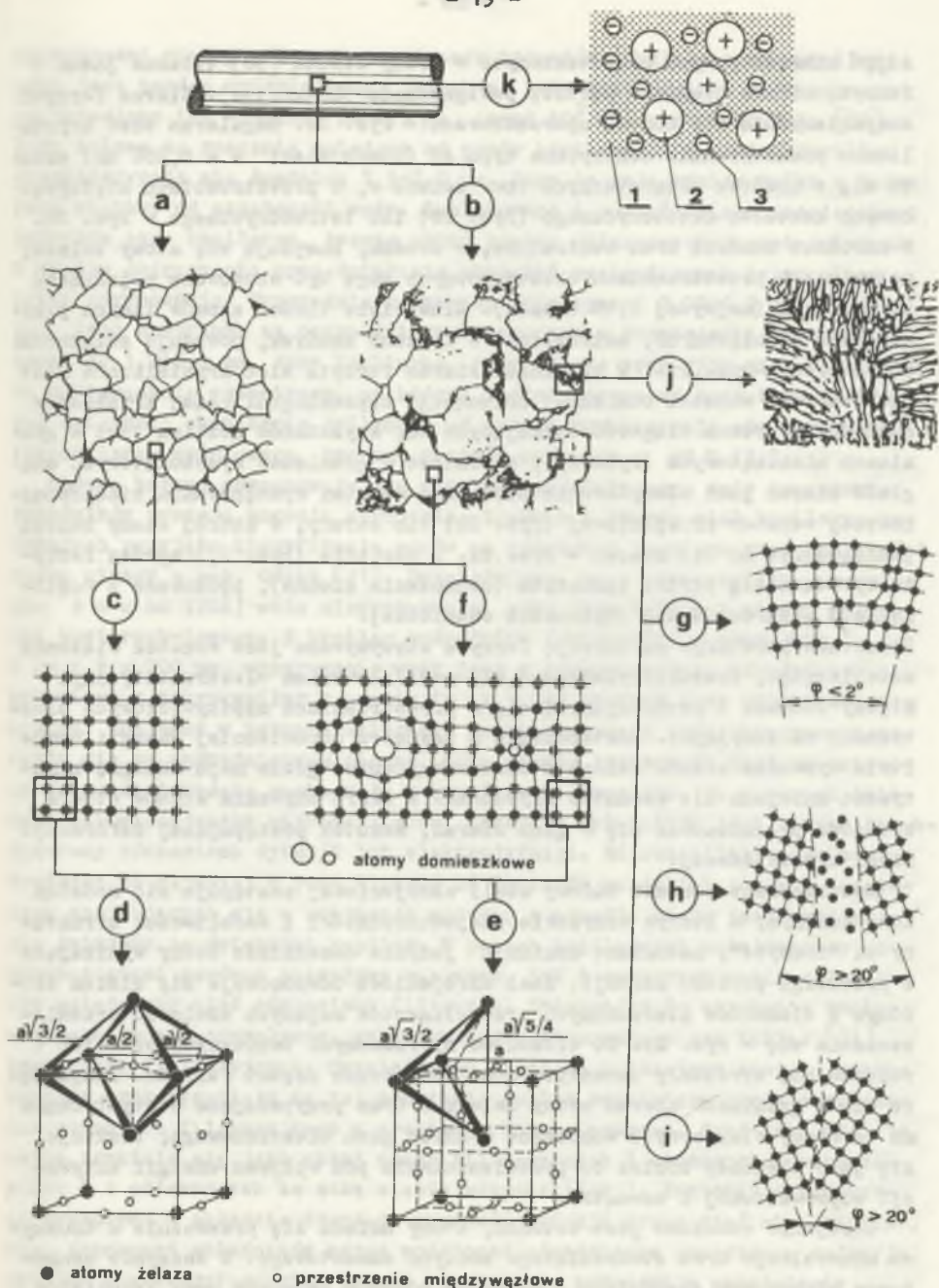
Rys. 1. Schemat procesu korozji zbrojenia
a) strona fizykochemiczna, b) strona mechaniczna

Fig. 1. Diagram of reinforcement corrosion process
a) physical-chemical side, b) mechanical side

2. Model układu zbrojenie-beton

Zmierzając do makroskopowego opisu korozji zbrojenia, należy uwzględnić szereg elementów występujących w skali mikroskopowej. Proces korozji polega bowiem na systematycznym usuwaniu atomów z sieci krystalicznej zbrojenia, a szybkość niszczenia jest związana między innymi z przepływem jonów i cząsteczek przez system mikroporów otuliny betonowej. Model struktury zbrojenia określi się upraszczając opis krystalograficzny stali, natomiast otaczający zbrojenie beton będzie traktowany jako ciało kapilarno-porowate. Uzyskanie prostych modeli budowy stykających się układów pozwala analitycznie określić skok potencjału na granicy dwóch faz (metal z cieczą zawartą w porach i rysach betonu) oraz uzasadnić przyjęcie schematu przepływu masy i ładunku elektrycznego. Ponadto, modele sankcjonują zastosowanie w opisie podstawowych praw i zależności elektrochemii oraz umożliwiają wykorzystanie wyników istniejących badań doświadczalnych.

Zbrojenie elementów żelbetonowych wykonuje się ze stali niskowęglowej zwykłej. W stali tej dominują ziarna ferrytu, natomiast ziarna perlitu występują w ilości niewielkiej. Przykładową strukturę zbrojenia przedstawia rys. 2a (gatunek St0) i rys. 2b (gatunek St3), sporządzone według



Kys. 2. Schemat budowy stali zbrojeniowej
Fig. 2. Diagram of reinforcing steels structure

zdjęć mikroskopowych zamieszczonych w pracy Stauba [56] (ziarna jasne - ferryt, ziarna ciemne - perlit; powiększenie 500-krotne). Ziarna ferrytu charakteryzują się budową uporządkowaną - rys. 2c. Regularna sieć krystaliczna przestrzennie centryczna typu A2 (stała sieci $a = 0,286$ nm) składa się z komórek elementarnych tzw. żelaza α , o przestrzeniach międzywęzłowych kształtu oktaedrycznego (rys. 2d) lub tetraedrycznego - rys. 2e. W narożach komórki oraz centralnie, w środku, znajdują się atomy żelaza, natomiast w przestrzeniach oktaedrycznych mogą być wbudowane pojedyncze atomy węgla (najwyżej 0,1% atomów). Niewielkie ilości atomów innych pierwiastków metalicznych, umieszczone w węzłach komórek, powodują zniekształcenie sieci - rys. 2f. W granicach ziaren ferrytu sieć krystaliczna jest zdeformowana wskutek odmiennej orientacji krystalograficznej kryształów sąsiednich. Pewna ciągłość stykających się kryształów możliwa jest w granicach niskokątowych (rys. 2g), natomiast w granicach wysokokątowych ciągłość ziaren jest zdecydowanie przerywana wskutek występowania nieuporządkowanej warstwy przejściowej (rys. 2h) lub strefy, w której atomy należą jednocześnie do obu ziaren - rys. 2i. W perlicie (rys. 2j) oprócz ferrytu wyróżnia się płytki cementytu (oznaczenie ciemne), zbudowane z węgla Fe_3C o bardzo dużej odporności chemicznej.

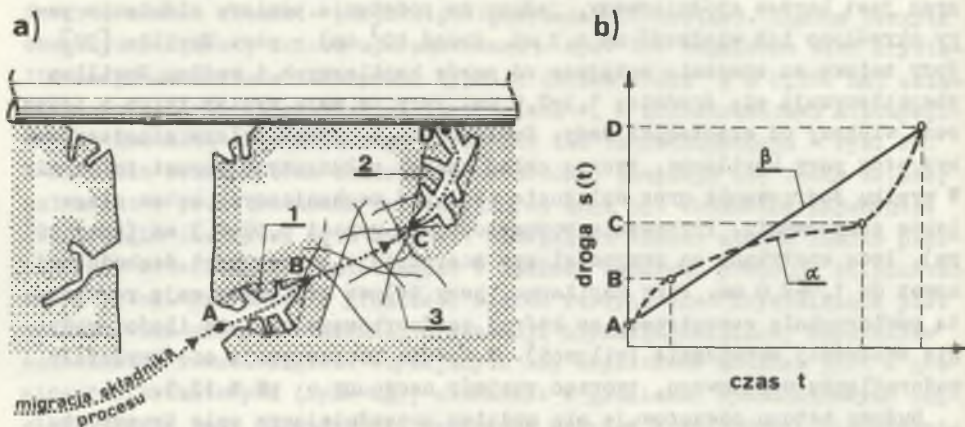
Struktura podatnego na korozję ferrytu utrzymywana jest wskutek wiązania metalicznego, charakteryzującego się oddziaływaniem elektrostatycznym między atomami i poruszającymi się w przestrzeniach międzywęzłowych elektronami walencyjnymi. Dostarczenie z zewnątrz odpowiedniej energii umożliwia wyrwanie atomów żelaza z obszarów granic, gdzie mają energię kinetyczną mniejszą niż wewnątrz kryształu. W miarę ubywania atomów stręfa brzegowa przemieszcza się w głąb ziaren, wskutek postępującej deformacji sieci krystalicznej.

Naszkicowany schemat budowy stali zbrojeniowej zastępuje się modelem kontynualnym, w którym wszystkie niejednorodności i osobliwości struktury są "rozmyte", natomiast dominują jedynie zasadnicze cechy wynikające z przebiegu procesu korozji. Stal zbrojeniową odwzorowuje się ciałem złożonym z elementów nieruchomych oraz elementów mających zdolność przemieszczania się - rys. 2k. Do elementów nieruchomych tworzących szkielec 1 zalicza się kryształy cementytu oraz wewnętrzne części ferrytu. Znajdujące się w granicach ziaren atomy żelaza 2 oraz przypadające statystycznie na te atomy elektrony 3 wchodzące w skład gazu elektronowego, traktuje się jako elementy zdolne do przemieszczania pod wpływem energii aktywacji doprowadzonej z zewnątrz.

Zbrojenie otoczone jest betonem, który składa się przeważnie z kruszywa mineralnego oraz stwardniałego zaczynu cementowego. W zaczynie cementowym utworzonym zasadniczo z hydratów różnych związków oraz kryształów wodorotlenku wapniowego, istnieją dwa odrębne rodzaje porów. Pory kapilarne są pozostałościami po wodzie w świeżej mieszance betonowej, natomiast pory żelowe stanowią pustki wewnętrzne, powstałe z połączenia

przestrzeni międzywęzłowych czasteczek hydratów. Kształt porów kapilarnych jest bardzo zróżnicowany, jednak na podstawie pomiaru ciśnienia pary określono ich wielkość na $1,3 \mu\text{m}$ (rzęd 10^3 nm) - por. Neville [37]. Pory żelowe są znacznie mniejsze od porów kapilarnych i według Nevillea charakteryzują się średnicą $1,5 \pm 2,0 \text{ nm}$. Pory te mają wymiar tylko o jeden rząd większy od czasteczki wody. Zablockowane i porozdzielane czasteczkami hydratów pory kapilarne, tworzą układ pustek połączonych porami żelowymi. W wyniku dojrzewania oraz działania obciążeń mechanicznych beton ulega także zarysowaniu. Przeważnie rozwartość rys wynosi $0,05 \pm 0,3 \text{ mm}$ (rzęd 10^6 nm), lecz spotykane są przypadki rys szerszych o rozwartości dochodzącej nawet do $1,0 \pm 2,0 \text{ mm}$. Pory kapilarne, pory żelowe oraz rysy mają rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną, na której zaadsorbowane są duże ilości wody nie związanej chemicznie (wilgoci). W wodzie rozpuszczają się kryształy wodorotlenku wapniowego, tworząc roztwór nasycony o $\text{pH} \approx 12,5$.

Budowę betonu odwzorowuje się modelem uzasadniającym opis transportu składników procesu korozji zbrojenia. Zgodnie z teorią ciał kapilarno-porowatych przyjęto klasyfikację porów na podstawie rozmiaru oraz możliwości ruchu cieczy - por. Ościk [41]. Uwzględniono, że z mikrokapilar o promieniu $r \leq 2 \text{ nm}$ ($20\text{\AA}$) woda niewyparowuje, gdyż jest związana siłami napięcia powierzchniowego. Z kapilar pośrednich (mezoporów) o promieniu $2 \text{ nm} < r \leq 200 \text{ nm}$ wyparowanie wody jest w pewnym stopniu utrudnione, natomiast z makrokapilar o promieniu $r > 200 \text{ nm}$ woda może wyparować swobodnie. Ponieważ w betonie składniki procesu korozji zbrojenia przemieszczają się za pośrednictwem cieczy, więc sposób transportu jest ograniczony także możliwością ruchu wody w kapilarach. Przyjęto, że w porach żelowych odpowiadających mikrokapilarom, przepływ składników jest dobrze aproksymowany równaniami dyfuzji lub elektrodyfuzji. Mikrokapilary mają bowiem średnicę co najmniej o rząd większą od wymiarów wszelkich jonów i czasteczek znajdujących się w roztworze wodnym, a ponadto ciecz jest praktycznie związana ze ściankami kapilar. W porach kapilarnych modelowanych makrokapilarami zarówno przepływy roztworu, jak i zawartych w nim składników należałoby ująć równaniami filtracji. Zmierzając do uzyskania kontynuального modelu przepływów, wykorzystano zastosowaną przez Kubika [24] ideę domen filtracyjnych. Uwzględniono hipotezę o lokalnym zasięgu makrokapilar oraz wysunięty na tej podstawie pogląd oceniający nieduże znaczenie przepływu filtracyjnego w przebiegu całego procesu. Zgodnie z rys. 3a, beton traktuje się jako układ domen filtracyjnych i złożonych z makrokapilar 2 i połączonych ze sobą siecią mikrokapilar 1. Ponieważ o prędkości przepływu w układzie decyduje prędkość dyfuzji przez sieć mikrokapilar, więc transport składników można modelować uśrednionym przepływem dyfuzyjnym lub elektrodyfuzyjnym. Zasadę uśrednienia przepływów przedstawia rys. 3b, na którym α jest prędkością rzeczywistą, natomiast β - prędkością wynikową.

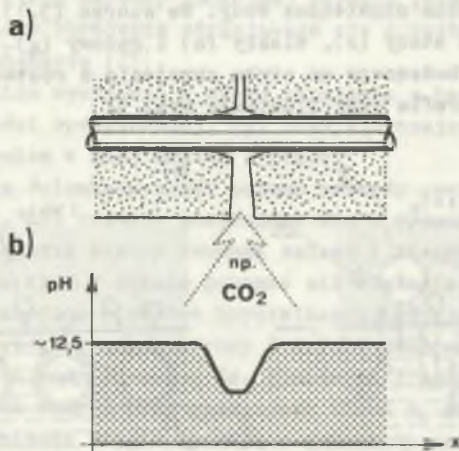


Rys. 3. Model przepływu składników procesu w otulinie betonowej
a) schemat kapilar, b) zasada uśrednienia przepływu

Fig. 3. Model of process components flow in reinforcements covering
a) the scheme of capillaries, b) the principle of averaging the flow

3. Schemat zjawisk zachodzących na styku zbrojenia z betonem

Budując kontynualny model procesów, przyjęto najprostszy schemat przebiegu zjawisk kontaktowych. Zgodnie z klasycznym poglądem na temat korozji zbrojenia w żelbecie (por. Moskwin [35], Ściślewski [62]) uwzględniono, że ubytki korozyjne są efektem działania makroogniw, których anody tworzą się na powierzchni wkładki w centralnej strefie rasy, natomiast katody obejmują sąsiednie partie powierzchni metalu. W ogniwach tych reakcji anodowej towarzyszy reakcja katodowa depolaryzacji tlenowej. Założono także równomierny przebieg procesów elektrochemicznych na całej powierzchni elektrod i przyjęto, że o wartości potencjałów poszczególnych odcinków zbrojenia decydują jedynie zasadnicze reakcje elektrodowe. Uczynione założenia są stosunkowo dużym uproszczeniem w opisie zachodzących zjawisk. Zabieg taki jest jednak konieczny, gdyż umożliwia uzyskanie pierwszych szacunkowych wyników w postaci dogodnej do stosowania w dalszych zadaniach mechanicznych. Należy jednak zastrzec, że w skali mikroskopowej przebieg korozji stali jest znacznie bardziej skomplikowany. Przegląd złożonej problematyki tych zjawisk oraz teorii elektrochemicznych zawierają, np. prace Szklarskiej-Śmiałowskiej [59, 60].



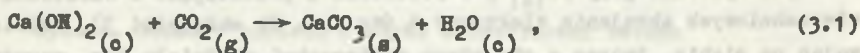
Rys. 4. Zasada inicjacji korozji zbrojenia

a) schemat wnikanie substancji z otoczenia, b) zmniejszenie zasadowości roztworu

Fig. 4. The principle of initiation of concrete reinforcement's corrosion
a) the scheme of penetration by substances from surroundings, b) reduction of the solution alkalinity

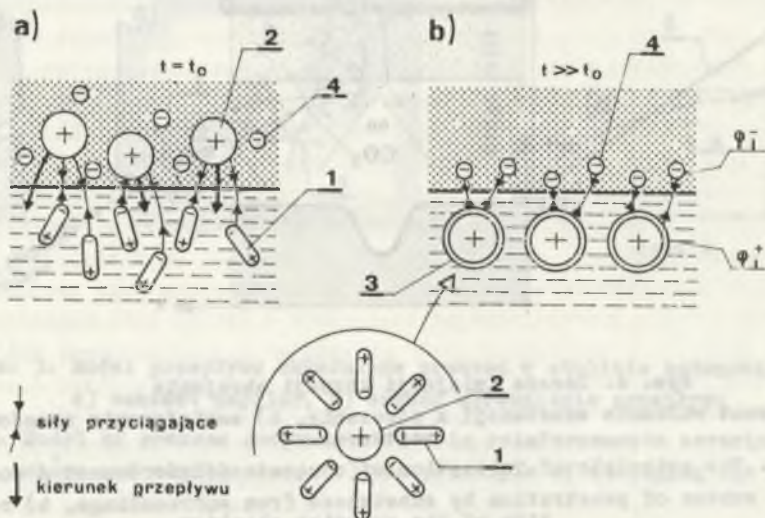
W rozważanym układzie zbrojenie styka się z występującym w rysach i porach betonu roztworem wodnym wodorotlenku wapniowego. Do wnętrza rys, biegnących od powierzchni zewnętrznej elementu do powierzchni zbrojenia, łatwo wnikają substancje z otoczenia - rys. 4a. Dochodzi do reakcji chemicznej powodującej zmniejszenie w rysie stężenia wodorotlenku wapniowego w porównaniu ze stężeniem istniejącym w roztworze zawartym w porach betonu - rys. 4b. Pod względem elektrochemicznym powstaje sytuacja analogiczna, jak w tzw. stężeńowych ogniwach galwanicznych. Na powierzchni zbrojenia tworzą się zróżnicowane potencjały elektrodowe, powodujące przepływ masy i ładunku elektrycznego.

Zmniejszenie stężenia roztworu wodorotlenku wapniowego w rysie może być spowodowane powstaniem z części jonów wapniowych i wnikającej substancji nierozpuszczalnego produktu reakcji. Proces taki przebiega, np. w powietrzu atmosferycznym, gdyż obecność dwutlenku węgla doprowadza do reakcji



w wyniku której maleje zawartość jonów wapniowych i wodorotlenowych, natomiast wzrasta liczba cząsteczek wody. We wzorze (3.1) indeksy w nawiasach oznaczają stan stały (s), ciekły (c) i gazowy (g).

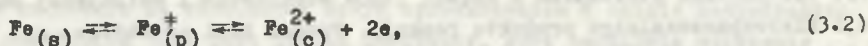
Schemat procesu zachodzącego na styku zbrojenia z roztworem znajdującym się w centralnej strefie rysy ilustruje rys. 5.



Rys. 5. Schemat procesu w styku z rysą
a) sytuacja początkowa, b) sytuacja po upływie czasu

Fig. 5. The scheme of process in the contact with a crack
a) initial situation, b) the situation after a certain period of time

Cząsteczki wody 1, charakteryzując się budową dipolową, powodują powstanie sił przyciągania między ich biegunami ujemnymi i dodatnio naładowanymi atomami 2 zbrojenia - rys. 5a. Siły oddziaływania, pokonując siły wiązania metalicznego, mogą inicjować przejście do roztworu atomów żelaza 2 znajdujących się w granicach ziaren (rys. 2k, składniki 2). Zachodzi wówczas reakcja elektrodowa



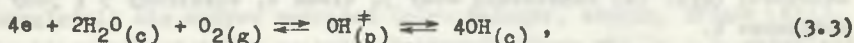
gdzie indeks (p) oraz symbol $\ddagger$ oznacza aktywny stan przejściowy.

Zhydratyzowane jony $\text{Fe}_{(c)}^{2+}$ 3 w roztworze i pozostające w warstwach powierzchniowych zbrojenia elektrony 4 (wg rys. 2k składniki 3), oddziałując na siebie, tworzą z obu stron powierzchni rozdziału tzw. warstwę podwójną - rys. 5b. Na powierzchni metalu kumuluje się nadmiar ładunków ujemnych (potencjał elektryczny φ_I^-), natomiast w roztworze, tuż przy zbrojeniu, nadmiar ładunków dodatnich (potencjał φ_I^+). Różnica potencjałów

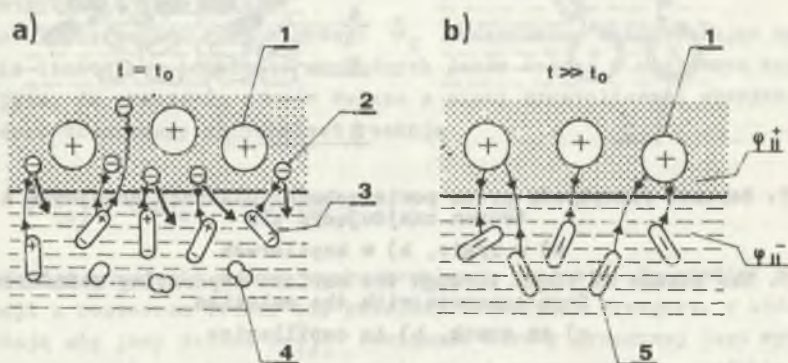
elektrycznych obu stron warstwy podwójnej określa potencjał elektrodowy $\varphi_I = \varphi_I^- - \varphi_I^+$ odcinka zbrojenia stykającego się z roztworem w rysie - por. Koryta, Dvorak, Bahackova [21].

Analogiczny mechanizm występuje w styku zbrojenia z betonem o lokalnie obniżonej zasadowości spowodowanej, np. niewystarczającą szczelnością otuliny lub istnieniem w niej kawern i raków.

Zaadsorbowany na ściankach porów betonu roztwór zawiera mniejszą liczbę cząsteczek wody, niż roztwór znajdujący się w rysach (por. reakcja (3.1). Siły przyciągania między atomami żelaza i biegunami ujemnymi cząsteczek wody nie są więc w stanie pokonać sił wiązania metalicznego - rys. 6. Atomy 1 pozostają w siatce krystalicznej zbrojenia, natomiast granicę faz mogą przekraczać elektrony 2 dzięki oddziaływaniu biegunów dodatnich cząsteczek wody 3 - rys. 6a. Elektrony 2 powodują w roztworze jonizację cząsteczek wody 3 oraz cząsteczek tlenu 4, których wystarczająca liczba, uzupełniania ciągle dyfuzują z atmosfery, znajduje się w porach betonu - por. Moskwin [35]. W wyniku reakcji elektrodowej



tworzą się ujemnie naładowane jony wodorotlenkowe 5. Jony te, przyciągane przez dodatnio naładowane atomy 1 metalu, gromadzą się w strefie kontaktowej, tworząc podobnie jak w rysie warstwę podwójną - rys. 6b. Różnica potencjałów między obydwoma stronami warstwy podwójnej, stanowi potencjał elektrodowy $\varphi_{II} = \varphi_{II}^+ - \varphi_{II}^-$ odcinka zbrojenia stykającego się z porami betonu (na odcinku poza strefą centralną rysy).



Rys. 6. Schemat procesu w styku z kapilarami betonu
a) sytuacja początkowa, b) sytuacja po upływie czasu

Fig. 6. The scheme of process in contact with the concrete capillaries
a) initial situation, b) the situation after a certain period of time

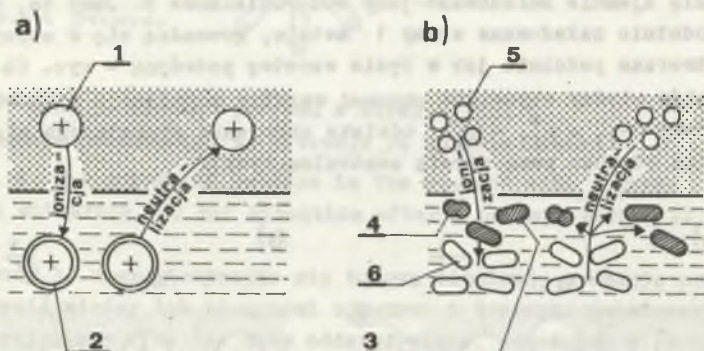
Potencjały elektrodowe φ_I i φ_{II} makroogniwa powstałego w miejscu zarysowania otuliny betonowej opisuje się zależnościami - por. Sobczyk, Kisza [55]

$$\varphi_I = \dot{\varphi}_I + \eta_I, \quad \varphi_{II} = \dot{\varphi}_{II} + \eta_{II}, \quad (3.4)$$

w których $\dot{\varphi}_I$, $\dot{\varphi}_{II}$ są potencjałami równowagowymi, natomiast η_I i η_{II} - nadnapięciami stanowiącymi miarę odchylenia od stanu równowagi.

4. Potencjały w stanie równowagowym

Przepływy składników między zbrojeniem i roztworem zachodzą w dwóch przeciwnych kierunkach - rys. 7. W obszarze reakcji anodowej (centralna część rysy) przebiega jonizacja atomów żelaza 1 oraz jednocześnie neutralizacja jonów 2 - rys. 7a. Podobnym procesom podlegają w miejscu reakcji katodowej (rys. 7b) cząsteczki wody 3, tlenu 4, elektrony 5 i jony wodorotlenowe 6.



Rys. 7. Schemat przepływów przez powierzchnię rozdzielu zbrojenia z roztworem znajdującym się

a) w rysie, b) w kapilarach

Fig. 7. The scheme of flows through the surface separating reinforcement from concrete with the solution

a) in crack, b) in capillaries

W stanie równowagi przepływów potencjał elektrodowy określa równanie Nernsta

$$\dot{\varphi} = \dot{\varphi}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(C)^a (D)^d}{(A)^a (B)^b}, \quad (4.1)$$

w którym (A), (B) oznaczają aktywności formy utlenionej reagentów, (C), (D) - aktywności formy zredukowanej, a, ..., d - współczynniki stechiometryczne, R - uniwersalna stała gazowa, T - temperaturę absolutną, F - liczbę Faradaya, z - liczbę elektronów biorących udział w reakcji, $\bar{\varphi}$ - potencjał standardowy reakcji elektrodowej (potencjał odniesienia określony w warunkach normalnych, tj. przy temperaturze $t = 20^{\circ}\text{C}$, ciśnieniu $p = 1$ atm i aktywnościach jednostkowych). Równanie (4.1) uzyskano, przyrównując zmianę entalpii swobodnej podczas reakcji chemicznej do pracy wykonanej przez ładunek elektryczny w polu elektrostatycznym warstwy podwójnej - por. Guy [16], Sobczyk, Kiszka [55].

Na podstawie równania (4.1) dla reakcji elektrodowej (3.2) zaobchodzącej w centralnej części rysy określono potencjał równowagowy wzorem

$$\bar{\varphi}_I = \bar{\varphi}_I^* + \frac{RT}{2F} \ln(\text{Fe}_{(c)}^{2+}), \quad (4.2)$$

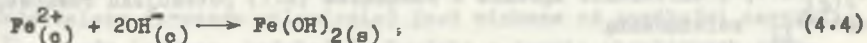
w którym potencjał standardowy wynosi $\bar{\varphi}_I^* = -0,440$ V, gdy w zbrojeniu nie uwzględnia się wpływu naprężeń (por. Szluger, Ażogin, Efimow [61]), liczba biorących udział w reakcji elektronów równa się $z = 2$, natomiast $(\text{Fe}_{(c)}^{2+})$ oznacza aktywność jonów żelaza w roztworze na powierzchni zbrojenia.

Przyjęto, że aktywność jonów żelaza odpowiada stężeniu molowemu

$$(\text{Fe}_{(c)}^{2+}) \approx [\text{Fe}_{(c)}^{2+}] = \frac{n^{1m}}{V_r}, \quad (4.3)$$

gdzie n^{1m} jest liczbą moli jonów żelaza w objętości V_r roztworu na styku z powierzchnią zbrojenia.

Wartości potencjału równowagowego $\bar{\varphi}_I$ oszacowano, uwzględniając ograniczenia limitujące istnienie swobodnych jonów żelaza w roztworze zasadowym. Przyjęto, że przejściu atomów żelaza z sieci krystalicznej zbrojenia do roztworu towarzyszy natychmiast reakcja



powodująca powstanie trudno rozpuszczalnego produktu. Na granicy produktu reakcji z roztworem tworzy się przejściowa warstwa brzegowa, w której znajdują się jony żelaza $\text{Fe}_{(c)}^{2+}$. Powstanie strefy brzegowej jest wynikiem równowagi lokalnej ciągłego tworzenia się i rozpuszczania produktu reakcji. Maksymalne stężenie molowe $[\text{Fe}_{(c)}^{2+}]$ jonów żelaza można określić na podstawie iloczynu rozpuszczalności $L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ wodorotlenku żelazawego

$$[\text{Fe}_{(c)}^{2+}] = \frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}_{(c)}^-]^2}, \quad (4.5)$$

gdzie $[\text{OH}^-_{(c)}]$ oznacza stężenie molowe jonów wodorotlenowych wyznaczone za pośrednictwem pH roztworu

$$[\text{OH}^-_{(c)}] = 10^{\text{pH}-14}. \quad (4.6)$$

Zastosowany sposób uwzględnia własności roztworów nasyconych, w których równe prędkości rozpuszczania i krystalizacji uzasadniają ściśle określoną w danej temperaturze wartość iloczynu stężeń jonów. Przekroczenie tego iloczynu (rozpuszczalności) powoduje wydzielenie nadmiaru rozpuszczonej w roztworze substancji.

Przykładowo obliczono wartość potencjału równowagowego reakcji anodowej na powierzchni zbrojenia stykającego się z rysą, w której roztwór charakteryzuje się $\text{pH} = 8$. Według pracy [49] przyjęto iloczyn rozpuszczalności $L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4,8 \cdot 10^{-16}$ w temperaturze $t = 18^\circ\text{C}$, a następnie uwzględniając wartości uniwersalnej stałej gazowej $R = 8,317 \text{ J/}^\circ\text{K}$, temperatury bezwzględnej $T = 291^\circ\text{K}$ ($t = 18^\circ\text{C}$) i liczby Faradaya $F = 96\,500 \text{ C}$ zgodnie z wzorami (4.6), (4.5) i (4.2) wyznaczono

$$[\text{OH}^-_{(c)}] = 10^{8-14} = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3,$$

$$[\text{Fe}^{2+}_{(c)}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-16}}{(10^{-6})^2} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

$$\varphi_I = -0,440 + \frac{8,317 \cdot 291}{2 \cdot 96\,500} \ln 4,8 \cdot 10^{-4} = -0,536 \text{ V}.$$

Określając potencjał równowagowy φ_{II} reakcji katodowej (3.3) zachodzącej w styku zbrojenia z porami betonu uwzględnia się, że w procesie korozyjnym następuje znikome zużycie tlenu w porównaniu z liczbą cząstek istniejących w porach betonu. Ponadto ubytki tlenu są wyrównywane wskutek dyfuzji powietrza przez otulinę. W tych warunkach jest uzasadnione przyjęcie aktywności cząsteczek wody oraz tlenu równe jedności ($\text{H}_2\text{O}_{(c)} = 1$, $\text{O}_{2(g)} = 1$), i określenie zgodnie z równaniem (4.1) potencjału równowagowego φ_{II} zależnością

$$\varphi_{II} = \varphi^\circ_{II} - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-_{(c)}]. \quad (4.7)$$

W powyższym związku ujęto $z = 4$ elektrony biorące udział w reakcji, potencjał standardowy wynosi $\varphi^\circ_{II} = +0,401 \text{ V}$, natomiast $[\text{OH}^-_{(c)}]$ oznacza stężenie molowe, które z wystarczającą dokładnością aproksymuje aktywność jonów wodorotlenowych.

Po uwzględnieniu związku (4.6) wzór (4.7) sprowadza się do postaci dogodnej w zastosowaniu praktycznym - por. Szluger, Ażogin, Rfimow [61]

$$\dot{\varphi}_{II} = \varphi_{II}^* + 2,303 \frac{RT}{F}(14 - \text{pH}). \quad (4.8)$$

Przyjmując przykładowo $\text{pH} = 11,0$ roztworu w kapilarach betonu stykającego się z powierzchnią zbrojenia, na której zachodzą procesy elektrodowe (3.3) oraz temperaturę $t = 18^\circ\text{C}$ wyznaczono wartość liczbowa potencjału równowagowego reakcji katodowej

$$\dot{\varphi}_{II} = +0,401 + 2,303 \frac{8,317 \cdot 291}{96 \cdot 500}(14 - 11) = +0,574 \text{ V}.$$

5. Nadnapięcie

5.1. Założenia

W nieodwracalnym procesie elektrochemicznym zachodzi polaryzacja elektrod powodująca powstanie nadnapięcia. Nadnapięcie η jest sumą trzech składowych: nadnapięcia omowego η_o , stężeniowego η_c i aktywacyjnego η_A . Zakładając, że w trakcie procesu korozji oporność powierzchni zbrojenia praktycznie nie ulega zmianie, wówczas pomija się wpływ nadnapięcia omowego ($\eta_o \approx 0$). Zaniedbuje się także istnienie nadnapięcia stężeniowego ($\eta_c \approx 0$) przyjmując, iż przebieg procesu elektrodowego nie spowoduje istotnego zmniejszenia aktywności składników potencjałotwórczych na powierzchni zbrojenia w stosunku do aktywności w roztworze wewnątrz otuliny betonowej. Pominięcie nadnapięcia stężeniowego uzasadnione jest niedużym stężeniem w elektrolicie zasadniczych składników procesu. Uwzględnia się natomiast nadnapięcie aktywacyjne ($\eta \approx \eta_A \neq 0$), wyprowadzając równania na podstawie analitycznego opisu szybkości procesów elektrodowych z zastosowaniem teorii stanów przejściowych - por. Sobczyk, Kisza [55].

5.2. Nadnapięcie odcinka zbrojenia w styku z rysą

Przyjmuje się, że przedstawione na rys. 7a przepływy składników między zbrojeniem i roztworem są w stanie nierównowagowym. Prędkość jonizacji $\vec{v}_I$ atomów żelaza (procesu utleniania) jest większa od prędkości neutralizacji $\vec{v}_I$ jonów (procesu redukcji). Zgodnie z teorią absolutnych szybkości reakcji prędkość $\vec{v}_I$ jonizacji w reakcji (3.2), oznaczającą liczbę moli $\tilde{n}^1$ jonów żelaza przeniesionych ze zbrojenia do objętości V_r roztworu w jednostce czasu t , jest proporcjonalna do stężenia molowego $[\text{Fe}_{(p)}^*]$ aktywnego stanu przejściowego - por. Sobczyk, Kisza [55]

$$\vec{v}_I = \frac{d[\tilde{\text{Fe}}_{(c)}^{2+}]}{dt} = b_I'[\text{Fe}_{(p)}^*], \quad [\tilde{\text{Fe}}_{(c)}^{2+}] = \frac{\tilde{n}^1}{V_r}. \quad (5.1)$$

Symbol $\rightarrow$ oznacza kierunek reakcji elektrodowej - por. wzory (3.2), (3.3). Wyniesione z sieci krystalicznej zbrojenia cząsteczki aktywne $\text{Fe}_{(p)}^{\dagger}$ znajdują się w równowadze z substratem, a stała równowagi $\overrightarrow{K}_{I(p)}$ reakcji przeobrażenia metalu w stan przejściowy wynosi

$$\overrightarrow{K}_{I(p)} = [\text{Fe}_{(p)}^{\dagger}]. \quad (5.2)$$

Stałą równowagi $\overrightarrow{K}_{I(p)}$ wyraża się za pośrednictwem zmiany entalpii swobodnej $\Delta G_{I(p)}^{\rightarrow}$ 1 mola żelaza (zbrojenia) podczas tworzenia aktywnego stanu przejściowego

$$\Delta G_{I(p)}^{\rightarrow} = -RT \ln \overrightarrow{K}_{I(p)}, \quad (5.3)$$

a następnie równanie (5.1) sprowadza się do postaci

$$\overrightarrow{v}_I = b'_I e^{-\overrightarrow{G}_{I(p)}/RT}. \quad (5.4)$$

Prędkość $\overrightarrow{v}_I$ procesu odwrotnego - neutralizacji, tj. liczbę moli ≈ 1 jonów żelaza przeniesionych z objętości V_r roztworu i wbudowanych do sieci krystalicznej zbrojenia w jednostce czasu t , opisuje się związkiem

$$\overrightarrow{v}_I = \frac{d[\text{Fe}_{(c)}^{2+}]}{dt} = b'_I [\text{Fe}_{(p)}^{\dagger}], \quad [\text{Fe}_{(c)}^{2+}] = \frac{\approx 1}{V_r}, \quad (5.5)$$

natomiast stałą równowagi $\overleftarrow{K}_{I(p)}$ reakcji przeobrażenia jonów żelaza w przejściowy stan aktywny określa się wzorem

$$\overleftarrow{K}_{I(p)} = \frac{[\text{Fe}_{(p)}^{\dagger}]}{[\text{Fe}_{(c)}^{2+}]}, \quad (5.6)$$

w którym $[\text{Fe}_{(c)}^{2+}]$ jest rzeczywistym stężeniem molowym jonów żelaza w roztworze.

Uwzględniając zmianę entalpii swobodnej $\Delta G_{I(p)}^{\leftarrow}$ towarzyszącej procesowi tworzenia stanu przejściowego z jonów żelaza otrzymuje się zależność

$$\overleftarrow{v}_I = b''_I [\text{Fe}_{(c)}^{2+}] e^{\Delta G_{I(p)}^{\leftarrow}/RT}. \quad (5.7)$$

W równaniach (5.1)-(5.7) b'_I i b''_I są współczynnikami proporcjonalności uwzględniającymi prawdopodobieństwo przeobrażenia się aktywnego stanu przejściowego w jony żelaza lub metal.

Zmiana entalpii swobodnej $\Delta G_{I(p)}^{\rightarrow}$ odpowiada pracy przeciwko siłom zewnętrznym podczas tworzenia cząsteczek aktywnych w stanie przejściowym.

Można przyjąć, że zmiana entalpii swobodnej $\Delta \vec{G}_{I(p)}$ równa się energii aktywacji $\vec{E}_{AI}$ procesu jonizacji, czyli energii minimalnej dostarczonej z zewnątrz do zainicjowania zjawiska.

Energję aktywacji E_{AI} bez uwzględnienia wpływu naprężeń mechanicznych w zbrojeniu określa się zależnością słuszną w części anodowej procesu elektrodowego - por. np. Szluger, Ażogin, Efimow [61]

$$\vec{E}_{AI}(\sigma_a=0) = \vec{E}_{chI} - \alpha_I z F \varphi_I, \quad (5.8)$$

w której $\vec{E}_{chI}$ jest częścią energii aktywacji niezależną od pola elektrostatycznego warstwy podwójnej (odpowiada pracy sił przyciągania między cząsteczkami wody w roztworze i atomami żelaza w sieci krystalicznej zbrojenia), α_I - współczynnikiem przejścia reakcji elektrodowej, z - liczbą elektronów biorących udział w procesie, φ_I - potencjałem nierównowagowym. Przyjmuje się hipotetycznie, że wskutek istnienia w zbrojeniu naprężeń mechanicznych następuje wzrost poziomu energetycznego atomów żelaza w sieci krystalicznej. Przy niezmienionej barierze energetycznej, energia aktywacji $\vec{E}_{AI}(\sigma_a=0)$ procesu jonizacji zostaje więc zmniejszona o pracę sił mechanicznych przypadającą na 1 mol żelaza. Energję aktywacji $\vec{E}_{AI}(\sigma_a)$ procesu jonizacji zbrojenia poddanego działaniu naprężeń mechanicznych określa się wzorem

$$\vec{E}_{AI}(\sigma_a) = \vec{E}_{AI}(\sigma_a=0) - \frac{M_a}{\gamma_a} E_m, \quad (5.9)$$

gdzie M_a oznacza masę atomową żelaza, γ_a - gęstość zbrojenia w stanie naturalnym, natomiast E_m - energję mechaniczną spowodowaną istnieniem w zbrojeniu naprężenia σ_a i odkształcenia ϵ_a . Po podstawieniu zależności (5.8) do wzoru (5.9) wyznacza się zmianę entalpii swobodnej $\Delta \vec{G}_{I(p)}$ z uwzględnieniem wpływu naprężeń

$$\Delta \vec{G}_{I(p)} = \vec{E}_{AI}(\sigma_a) = \vec{E}_{chI} - \frac{M_a}{\gamma_a} E_m - \alpha_I z F \varphi_I. \quad (5.10)$$

W procesie neutralizacji jonów żelaza energia aktywacji $\vec{E}_{AI}$ powoduje przeobrażenie znajdujących się w roztworze jonów w aktywny stan przejściowy. Na proces ten nie oddziałują naprężenia w zbrojeniu, więc energję aktywacji przyjmuje się w postaci klasycznej, jak w części katodowej procesu elektrodowego - por. np. Szluger, Ażogin, Efimow [61]

$$\Delta \vec{G}_{I(p)} = \vec{E}_{AI} = \vec{E}_{chI} + (1 - \alpha_I) z F \varphi_I. \quad (5.11)$$

Procesowi jonizacji i neutralizacji towarzyszy prąd elektryczny o gęstości

$$i'_I = z F \vec{v}_I, \quad i''_I = z F \vec{v}_I. \quad (5.12)$$

Gęstość wypadkową prądu wypływającego z warstwy podwójnej w kierunku rysy ujęto zależnościami

$$i_I = i_I' - i_I'' \quad (5.13)$$

Do związku (5.13) podstawia się wzory (5.12), (5.4), (5.7), (5.10), (5.11) i (3.4), otrzymując równanie gęstości i_I prądu wypadkowego. Uwzględniono, że w stanie równowagowym gęstość prądu części anodowej i_I' równa się gęstości prądu części katodowej i_I'' , gęstość prądu wypadkowego $i_I = 0$ oraz nadnapiecie $\eta_I = 0$. Zakładając niewystępowanie naprężeń w zbrojeniu ($E_m = 0$) określono gęstość i_{IW} prądu wymiany, który płynie wyłącznie w warstwie podwójnej

$$\begin{aligned} i_{IW} &= zFb_I' \exp\left[-\left(\overrightarrow{E_{chI}} - \alpha_I zF\varphi_I\right) \frac{1}{RT}\right] = \\ &= zFb_I'' [F_{\text{Fe}}^{2+}(c)] \exp\left\{-\left[\overleftarrow{E_{chI}} + (1 - \alpha_I)zF\varphi_I\right] \frac{1}{RT}\right\} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Podstawiając zależność (5.14) do równania gęstości i_I prądu wypadkowego wyznaczonego na podstawie związku (5.13) uzyskuje się następująca postać tego równania

$$i_I = i_{IW} \left\{ \exp\left[\left(\frac{M_a}{z_a F} E_m + \alpha_I zF\eta_I\right) \frac{1}{RT}\right] - \exp\left[-(1 - \alpha_I)zF\eta_I \frac{1}{RT}\right] \right\} \quad (5.15)$$

Ponieważ podczas polaryzacji anodowej nadnapiecie η_I jest dodatnie, więc drugi człon wyrażenia w nawiasie pomija się, jako małą wyższego rzędu, otrzymując związek

$$i_I = i_{IW} \exp\left[\left(\frac{M_a}{z_a F} E_m + \alpha_I zF\eta_I\right) \frac{1}{RT}\right] \quad (5.16)$$

Po obustronnym zlogarytmowaniu, uwzględnieniu w reakcji $z = 2$ elektrony i przekształceniach, uzyskuje się zależność opisującą nadnapiecie η_I odcinka zbrojenia stykającego się z centralną częścią rysy

$$\eta_I = -\frac{RT}{2\alpha_I F} \ln i_{IW} - \frac{M_a}{2\alpha_I z_a F} E_m + \frac{RT}{2\alpha_I F} \ln i_I \quad (5.17)$$

5.3. Nadnapiecie odcinka zbrojenia stykającego się z porami betonu

Przebieg reakcji katodowej (3.3) na styku wkładek z porami betonu nie zależy od stanu naprężenia w zbrojeniu. Jedynym składnikiem przekraczającym granicę faz metalu naprężonego z roztworem są elektrony, których energia kinetyczna wynika z bezładnego ruchu cieplnego w przestrzeniach międ-

dzywęzłowych. Nadnapięcie η_{II} wyznacza się więc postępując typowo, jak w przypadku elektrody ogniwa galwanicznego.

Uwzględniając wystarczającą liczbę cząstek tlenu w stosunku do zapotrzebowania, ujęto stałe równowagi reakcji tworzenia aktywnego stanu przejściowego $OH^{\ddagger}_{(p)}$ wzorami

$$K_{II(p)}^{\rightarrow} = [OH^{\ddagger}_{(p)}], \quad K_{II(p)}^{\leftarrow} = \frac{[OH^{\ddagger}_{(p)}]}{[OH^-_{(c)}]^4}. \quad (5.18)$$

Następnie, po wyznaczeniu zmian entalpii swobodnych $\Delta G_{II(p)}^{\rightarrow}$ i $\Delta G_{II(p)}^{\leftarrow}$ (por. wzór (5.3)), określono prędkości procesów jonizacji $\bar{v}_{II}$ i neutralizacji $\bar{v}_{II}$

$$\bar{v}_{II}^{\rightarrow} = \frac{d[\tilde{OH}^-_{(c)}]}{dt} = b'_{II}[OH^{\ddagger}_{(p)}] = b'_{II} e^{-\Delta G_{II(p)}^{\rightarrow}/RT}, \quad (5.19)$$

$$\bar{v}_{II}^{\leftarrow} = \frac{d[\tilde{OH}^-_{(c)}]}{dt} = b''_{II}[OH^{\ddagger}_{(p)}] = b''_{II}[OH^-_{(c)}]^4 e^{-\Delta G_{II(p)}^{\leftarrow}/RT}. \quad (5.20)$$

W zależnościach (5.18)-(5.20) $[OH^{\ddagger}_{(p)}]$, $[\tilde{OH}^-_{(c)}]$, $[\tilde{OH}^-_{(c)}]$ oznaczają stężenia molowe kompleksu aktywnego w stanie przejściowym oraz jonów wodorotlenowych powstających w roztworze wskutek procesu jonizacji (por. rys. 7b) i ubywających z roztworu w wyniku procesu neutralizacji, $[OH^-_{(c)}]$ jest rzeczywistym stężeniem molowym jonów wodorotlenowych w roztworze, b'_{II} i b''_{II} - współczynnikami proporcjonalności. Przyjmując, że jonizacja (por. rysunek 7b) odpowiada części katodowej, natomiast neutralizacja części anodowej procesu elektrodowego, określono zmiany entalpii swobodnej wzorami

$$\Delta G_{II(p)}^{\rightarrow} = E_{AII} = E_{chII} + \alpha_{II} z F \varphi_{II}, \quad (5.21)$$

$$\Delta G_{II(p)}^{\leftarrow} = E_{AII} = E_{chII} - (1 - \alpha_{II}) z F \varphi_{II}, \quad (5.22)$$

w których E_{AII} , E_{AII} jest energią aktywacji jonizacji i neutralizacji w reakcji (3.3), E_{chII} , E_{chII} - częścią energii aktywacji niezależną od oddziaływania pola elektrostatycznego warstwy podwójnej, α_{II} - współczynnikiem przejścia reakcji, φ_{II} - potencjałem nierównowagowym odcinka zbrojenia, na którym zachodzi reakcja katodowa.

Gęstość prądu wypadkowego wpływającego z warstwy podwójnej do roztworu opisuje się zależnością

$$i_{II} = zF(\bar{v}_{II}^{\rightarrow} - \bar{v}_{II}^{\leftarrow}). \quad (5.23)$$

Uwzględniając, że w stanie równowagowym (przy $i_{II} = 0$, $\eta_{II} = 0$) zachodzi równość $i'_{II} = i''_{II} = i_{IIw}$, wyznacza się gęstość prądu wymiany

$$i_{IIw} = zFb'_{II} \exp\left[-\left(\overrightarrow{E_{chII}} + \alpha_{II} zF\eta_{II}\right) \frac{1}{RT}\right] = \\ = zFb''_{II} [OH^-]_c^4 \exp\left\{-\left[\overleftarrow{E_{chII}} - (1 - \alpha_{II})zF\eta_{II}\right] \frac{1}{RT}\right\}, \quad (5.24)$$

a następnie związki (5.19)-(5.24) sprowadza się do równania

$$i_{II} = i_{IIw} \exp\left(-\frac{\alpha_{II} zF\eta_{II}}{RT}\right), \quad (5.25)$$

z którego po podstawieniu $z = 4$ elektrony wyznacza się nadnapięcie η_{II} odcinka zbrojenia stykającego się z porami betonu

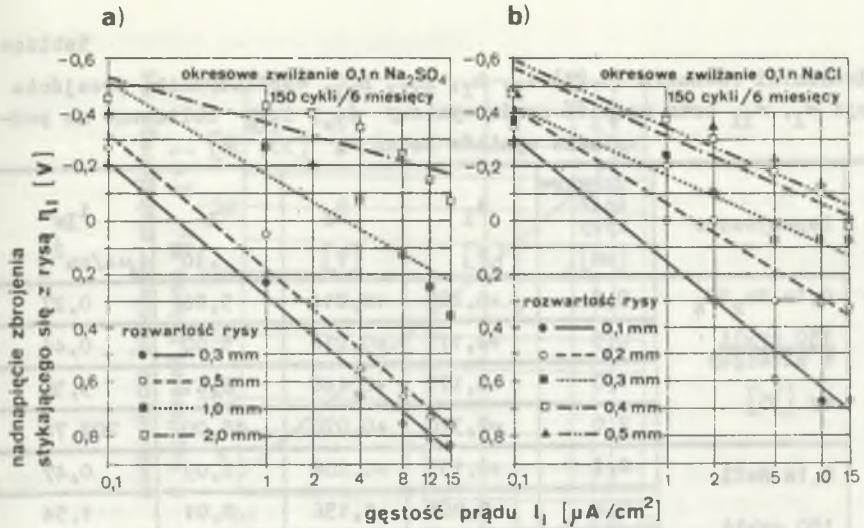
$$\eta_{II} = \frac{RT}{4\alpha_{II}F} \ln i_{IIw} - \frac{RT}{4\alpha_{II}F} \ln i_{II}. \quad (5.26)$$

5.4. Współczynniki przejścia reakcji elektrodowych i gęstość prądu wymiany

Badania elektrochemiczne odporności korozyjnej zbrojenia polegają przede wszystkim na określeniu charakterystyki polaryzacji. Uzyskane krzywe polaryzacji anodowej $\eta_I - i_I$ i katodowej $\eta_{II} - i_{II}$ odpowiadają równaniu Tafela

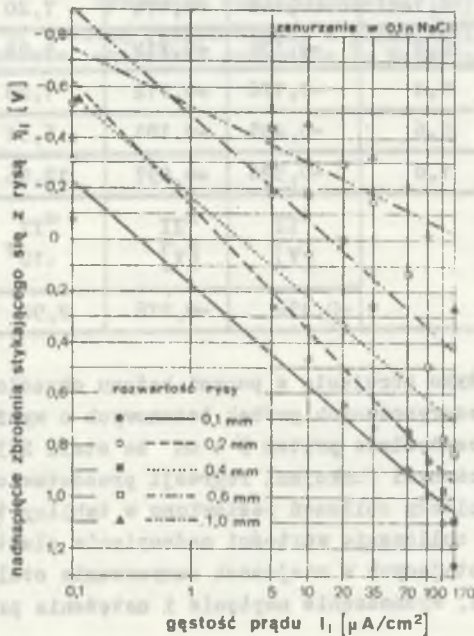
$$\eta_I = A_I + B_I \ln i_I, \quad \eta_{II} = A_{II} + B_{II} \ln i_{II}. \quad (5.27)$$

Dysponując wartościami współczynników A_I , B_I , A_{II} , B_{II} można określać parametry równań (5.17) i (5.26): współczynniki przejścia reakcji α_I , α_{II} oraz gęstość prądu wymiany i_{Iw} , i_{IIw} . Znajomość wartości współczynnika przejścia α_I umożliwia, zgodnie ze wzorem (5.17), ujęcie liczbowe wpływów mechanicznych w zbrojeniu (naprężenia i odkształcenia) na postęp korozji. Wartości współczynników równania Tafela (5.27) wyznaczono dla przykładu na podstawie wyników badań zaprezentowanych w monografiach Moskwin [35, 36]. Badania te, wykorzystane w celu określenia współczynników A_I i B_I , wykonane zostały na próbkach betonowych o wymiarach 50 x 50 x 300 mm zbrojonych centralnie prętem $\varnothing 4$ mm ze stali St3. Próbki z rysami o rozwarości 0,05-2,0 mm okresowo zwilżano roztworami wodnymi 0,1 n Na_2SO_4 i 0,1 n NaCl z częstością 150 cykli w ciągu 6 miesięcy, lub bezpośrednio po utworzeniu rys zanurzano do 0,1 n roztworu NaCl na okres 1 doby. Współczynniki A_I , B_I funkcji regresji obliczono metodą najmniejszych kwadratów, przyjmując temperaturę $t = 18^\circ C$, według zależności (5.17) wyznaczono (zakładając $E_m = 0$) parametry α_I oraz i_{Iw} . Współczynniki A_{II} , B_{II} reakcji



Rys. 8. Wyniki badania polaryzacji zbrojenia osłoniętego betonem zarysowanym według Moskwin [35]

Fig. 8. Results of testing the reinforcement's polarization, covered with concrete, cracked according to Moskwin [35]



Rys. 9. Wyniki badania polaryzacji zbrojenia osłoniętego betonem zarysowanym według Moskwin [36]

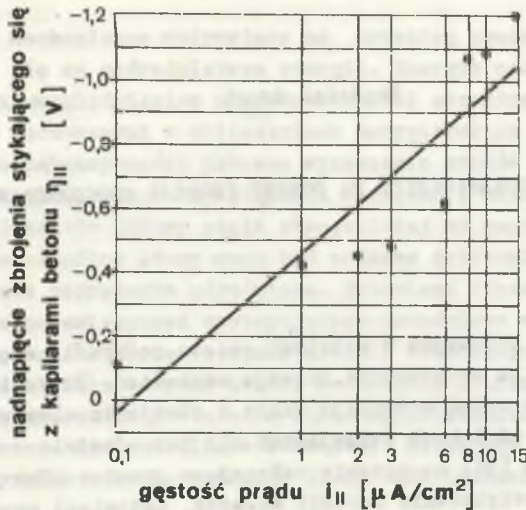
Fig. 9. Results of testing the reinforcement's polarization, covered with concrete, cracked according to Moskwin [36]

Tablica 1

Współczynniki równania (5.27) A_I , B_I , A_{II} , B_{II} , współczynniki przejścia reakcji α_I , α_{II} oraz gęstość prądu wymiany i_{Iw} , i_{IIw} obliczone na podstawie wyników badań wg [35, 36]

Styk zbrojenia z rysa	Depasywator	Rozwar- tość rysy [mm]	A_I [V]	B_I [V]	α_I . 10^2	i_{Iw} [$\mu A/cm^2$]
	0,1n Na_2SO_4 <u>150 cykli</u> 6 miesięcy wg [35]	0,3	+0,280	+0,214	5,86	0,27
		0,5	+0,177	+0,216	5,80	0,44
		1,0	-0,177	+0,146	8,61	3,36
		2,0	-0,370	+0,070	18,00	202,70
	0,1n NaCl <u>150 cykli</u> 6 miesięcy wg [35]	0,1	+0,155	+0,206	6,09	0,47
		0,2	-0,067	+0,156	8,01	1,54
		0,3	-0,174	+0,111	11,27	4,77
		0,5	-0,323	+0,110	11,41	18,98
		0,7	-0,351	+0,107	11,76	26,84
	0,1n NaCl zanurzenie na 1 dobę wg [36]	0,1	+0,168	+0,174	7,20	0,38
		0,2	-0,138	+0,212	5,91	1,92
		0,4	-0,176	+0,172	7,28	2,77
		0,6	-0,495	+0,181	6,94	15,52
		1,0	-0,526	+0,097	12,96	227,30
Styk zbrojenia z kapilarami betonu wg [35]		A_{II} [V]	B_{II} [V]	α_{II} . 10^2	i_{IIw} [$\mu A/cm^2$]	
		-0,456	-0,216	2,90	0,121	

katodowej w miejscu styku zbrojenia z porami betonu określono podobnie, na podstawie badań niezarysowanych próbek betonowych o wymiarach 50 x 50 x 100 mm, zbrojonych centralnie prętem $\varnothing$ 4 mm ze stali St3. Wyniki badań [35, 36] wraz z wyznaczonymi funkcjami regresji przedstawiono na rys. 8, 9 i 10, natomiast rezultaty obliczeń zestawiono w tablicy 1. Ujęte w tablicy wyniki umożliwiają obliczanie wartości nadnapięcia elektrod w makroogniwach korozyjnych, powstających w miejscach zarysowania otuliny betonowej, a w dalszej kolejności, wyznaczenie napięcia i natężenia prądu w tych makroogniwach.



Rys. 10. Wyniki badania polaryzacji zbrojenia osłoniętego betonem niezarysowanym według Moskwin [35]

Fig. 10. Results of testing reinforcement's polarization, covered with concrete, uncracked according to Moskwin [35]

Rozdział drugi

WPLYW CZYNNIKÓW MECHANICZNYCH NA POSTĘP KOROZJI ZBROJENIA W ŻELBECIE

6. Wstęp

Omawiając procesy korozyjne w metalach często podkreśla się wpływ naprężeń mechanicznych na zwiększenie rozwoju uszkodzeń. Przyspieszające korozję, działanie naprężeń występuje także w zbrojeniu elementów żelbetowych, zwłaszcza na odcinkach stykających się bezpośrednio z rysami. Według badań Moskwina [36] naprężenie osiągające granicę plastyczności powoduje odczuwalne zwiększenie korozji wkładek, natomiast naprężenie mniejsze nie ma istotnego znaczenia. Spostrzeżenia Moskwina [36] potwierdzają wzmiankowane przez Szlugera, Ażogina, Efimowa [61] obserwacje postępu korozji stali oraz stopów aluminiowych w środowisku kwaśnym. Cytowany pogląd sugeruje, że zarówno stan naprężeń, jak i stan odkształcenia należy traktować, jako zasadnicze czynniki przebiegu procesów elektrochemicznych, niszczących strukturę zbrojenia. Do takiego samego wniosku można dojść intuicyjnie. Wynoszenie atomów z sieci krystalicznej zbrojenia następuje bowiem na skutek dostarczenia z zewnątrz pewnej energii, która zwiększając się o pracę sił mechanicznych powoduje zintensyfikowanie procesu.

Celem przeprowadzonych w rozdziale drugim rozważań jest analityczne określenie wpływu stanu naprężenia i odkształcenia na postępowanie korozji zbrojenia elementów żelbetowych. Kontynuując analityczny opis zjawisk elektrochemicznych na powierzchni zaatakowanych korozją wkładek, dokonano analizy równań zawierających człony mechaniczne. Ponadto wyznaczono natężenie prądu i napięcie w makroogniwie powstającym na styku zbrojenia z zarysowaną otuliną betonową. W ten sposób wpływ czynników mechanicznych wyrażono za pośrednictwem efektów elektrycznych. Zależne od stanu naprężenia i odkształcenia natężenie prądu elektrycznego umożliwia, zgodnie z powszechnie znanymi prawami Faradaya, wyznaczenie wyniesionej ze zbrojenia masy stali. Natomiast napięcie pozwala aproksymować część sił elektrodyfuzyjnych, powodujących przemieszczanie się składników procesu w otulinie betonowej.

7. Oszacowanie energii mechanicznej

Czynniki mechaniczne wpływające na przebieg procesów elektrochemicznych wyraża się za pośrednictwem energii. Energia mechaniczna E_m musi być wyznaczona z uwzględnieniem niejednorodności struktury zbrojenia. Nie można operować stosowanymi w obliczeniach inżynierskich wartościami uśrednionymi, gdyż o intensywności procesu wynoszenia atomów żelaza ze struktury metalu decydują miejscowe splętrzenia naprężeń i odkształceń. W wyniku lokalnych odstępstw budowy stali zbrojeniowej od regularnej sieci krystalicznej, poszczególne atomy mogą być poddane działaniu sił wielokrotnie przekraczające naprężenia uśrednione. Natomiast odkształcenie określone na podstawie przemieszczeń występujących zasadniczo w obrębie granic ziaren jest znacznie większe od odkształcenia makroskopowego, uśredniającego prawie całkowicie sztywne części wewnętrzne ziaren. Problem dodatkowo komplikuje konieczność powiązania stanu odkształcenia zbrojenia z szerokością rozwarcia rys w otulinie betonowej. Rozwarcie rys jest również znaczącym czynnikiem rozwoju procesów elektrochemicznych na powierzchni wkładki.

Energię mechaniczną, którą zamierza się sumować z energią pochodzenia chemicznego, oszacowano na podstawie stosunkowo prostego modelu. Naprężenie $\hat{\sigma}$ działające lokalnie na atomy określono według teoretycznego schematu deformacji kryształu. Z konieczności założono, że odkształcenie $\hat{\epsilon}$ w skali mikroskopowej jest zbliżone do odkształcenia uśrednionego ϵ_a ($\hat{\epsilon} = \epsilon_a$). Zależność między odkształceniem ϵ_a i szerokością rozwarcia rysy a_r aproksymowano na podstawie wyników badań [22] rozciąganego elementu betonowego, zbrojonego centrycznie prętem gładkim. W badaniach tych odkształcenia stali mierzono tensometrami elektrooporowymi o bazie 1 mm, umieszczonymi wewnątrz wyszlifowanego w zbrojeniu kanału. Siła rozciągająca działała na wystające z betonu końce pręta. Przyjmując według normy [44] w stali klasy A-I granicę plastyczności $R_e = R_{ak} = 240$ MPa oraz moduł sprężystości $E_a = 210\,000$ MPa, na podstawie zależności liniowej i współrzędnych $a_r = 0,14$ mm, $\epsilon_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$ oraz $a_r = 0,15$ mm, $\epsilon_a = 2,5 \cdot 10^{-4}$ otrzymano w chwili uplastycznienia odkształcenie $\epsilon_{up} = 11,4 \cdot 10^{-4}$ odpowiadające rozwartości rysy $a_r = 0,26$ mm.

Zwiększenie szerokości rysy ($a_r > 0,26$ mm) powoduje nie tylko przyrost odkształceń plastycznych stali, ale także stopniowe zrywanie przyczepności zbrojenia w bezpośrednim sąsiedztwie rysy oraz powiększenie długości s_u strefy lokalnych uplastycznień - rys. 11. Ograniczając odkształcenie zbrojenia do wartości występującej w momencie wzmoocnienia ϵ_{wz} (w stali gatunku St3 - $\epsilon_{wz} = 1,5\%$), część plastyczną odkształcenia szacuje się funkcją wykładniczą stosowaną w opisie zjawisk dążących do stanu ustalonego

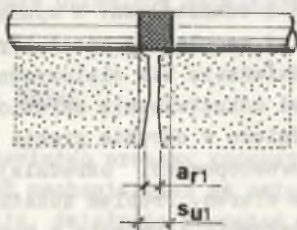
$$\epsilon_{pl} \approx (\epsilon_{wz} - \epsilon_{up}) [1 - e^{-10(a_r - 0,26)}], \quad a_r > 0,26 \text{ mm}, \quad (7.1)$$

po czym odkształcenie ośkowe wyraża się wzorem

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{up} + \varepsilon_{pl} \quad (7.2)$$

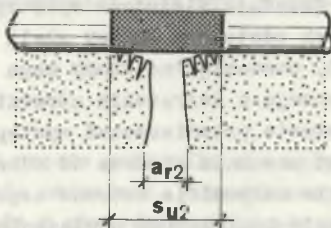
a)

$$a_{r1} < a_{r2} \quad , \quad s_{u1} < s_{u2}$$



b)

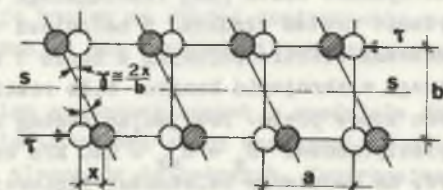
$$a_{r2} > a_{r1} \quad , \quad s_{u2} > s_{u1}$$



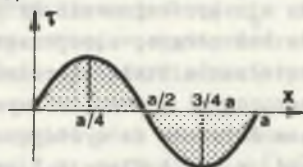
Rys. 11. Schemat rozszerzania się strefy uplastycznionej na powierzchni zbrojenia

Fig. 11. Scheme of the plasticized zone expansion on the surface of reinforcement

a)



b)



Rys. 12. Model zniszczenia struktury krystalicznej

a) schemat deformacji sieci, b) zmiana naprężenia stycznego

Fig. 12. Model of destruction of the crystalline structure

a) scheme of the lattice deformation, b) modification of the tangential stress

Odkształcenie $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_a$ jest wynikiem odchylenia sąsiednich atomów z położenia równowagi. Powstaje wówczas naprężenie $\hat{\sigma}$ równoważące siły wzajemnego oddziaływania atomów. Naprężenie $\hat{\sigma}$ określa się na podstawie przedstawionego w monografiach Epifanova [8], Wyatta, Dew-Hughesa [69], modelu

deformacji, w którym przyjęto ścięcie kryształu po płaszczyźnie S-S wskutek sprężystego przemieszczania się atomów - rys. 12a.

Napężenie styżne τ opisano zależnościami - por. rys. 12b

$$\tau = A \sin \frac{2\pi x}{c}, \quad \tau = G \frac{x}{b}, \quad (7.3)$$

w których x jest przemieszczeniem atomów względem położenia równowagi, a , b i c - odległościami między atomami w płaszczyznach prostopadłych do płaszczyzny poślizgu oraz w płaszczyźnie poślizgu, A - współczynnikiem, G - modułem sprężystości poprzecznej. Uwzględniając strukturę maksymalnego upakowania ($a = b = c$) i przemieszczenie $x = a/4$, uzyskano największą wartość napężenia styżnego $\tau_{\max} = G/2\pi$, którą przyjęto za maksymalną wytrzymałość teoretyczną kryształu.

W wyniku analizy innych sposobów upakowania określono minimalną wytrzymałość teoretyczną kryształu $\tau_{\min} = G/30$. Według monografii [8, 69] wytrzymałości teoretyczne kryształu $\tau_{\max} = 11\ 000$ MPa i $\tau_{\min} = 2\ 300$ MPa ($G = 69\ 000$ MPa) są znacznie większe od uzyskanej doświadczalnie wytrzymałości żelaza na ścinanie $\tau_d = 29$ MPa.

Przyjmując pośredni sposób upakowania atomów w sieci krystalicznej określa się współczynnik

$$\hat{\omega} = \frac{0,5(\tau_{\max} + \tau_{\min})}{\tau_d} \approx 230, \quad (7.4)$$

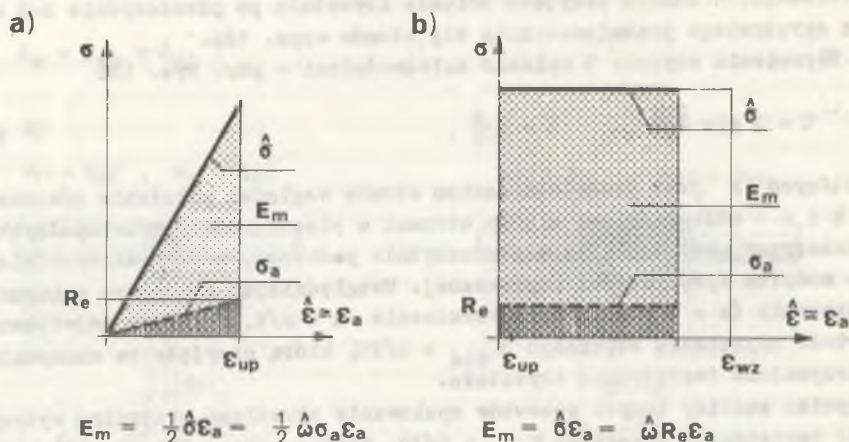
za pośrednictwem którego wyraża się napężenie $\hat{\sigma}$ działające lokalnie na atomy żelaza

$$\hat{\sigma} = \hat{\omega} \sigma_a, \quad (7.5)$$

gdzie σ_a jest napężeniem średnim w zbrojeniu (w przekroju przez rysę).

Jeżeli w elemencie żelbetowym występują rysy wąskie o rozwartości $a_r \leq 0,26$ mm, to energię mechaniczną E_m wyznacza się na podstawie modelu ciała liniowo-sprężystego (rys. 13a), natomiast gdy rozwartość rys przekracza $a_r > 0,26$ mm, wówczas energię mechaniczną E_m można określić zgodnie z modelem sztywno-plastycznym (rys. 13b).

W powyższych rozważaniach energia mechaniczna wyznaczona została na podstawie schematu kryształu jednorodnego, modelującego materiał w nieuporządkowanej strefie przejściowej granic ziaren. Jest to oczywiście znaczne przybliżenie, w którym zastąpienie lokalnego odkształcenia $\hat{\epsilon}$ w skali mikroskopowej mniejszym odkształceniem uśrednionym ϵ_a , w pewnym stopniu rekompensuje stosunkowo duże napężenie $\hat{\sigma}$, określone według teoretycznego mechanizmu deformacji regularnej struktury krystalicznej.



Rys. 13. Określenie lokalnej energii mechanicznej atomów w sieci krystalicznej zbrojenia stykającego się z rysami o rozwartości

a) $a_r \leq 0,26$ mm, b) $a_r > 0,26$ mm

Fig. 13. Analifications local mechanical energy of atoms in the crystal lattice of reinforcement being contact with scratches opened

a) $a_r \leq 0,26$ mm, b) $a_r > 0,26$ mm

8. Zmiana potencjału elektrodowego

Analizując związki opisujące stan elektrochemiczny powierzchni zastakowanego korozją zbrojenia zauważa się, że zarówno potencjał równowagowy φ_I jak i nadnapięcie η_I reakcji anodowej zależą od energii pochodzenia mechanicznego. Czynniki mechaniczne wpływają bowiem na energię potrzebną do pokonania sił wiązania metalicznego, podczas wynoszenia atomów żelaza z sieci krystalicznej zbrojenia. Natomiast nie należy spodziewać się podobnej zależności w równaniach reakcji katodowej, która polega na jonizacji cząsteczek wody i tlenu w roztworze, wskutek przyłączenia elektronów z przestrzeni międzywęzłowych metalu.

Równanie Nernsta określające potencjał równowagowy składa się z członu standardowego oraz członu ujmującego koncentrację jonów potencjałotwórczych w roztworze. Potencjał standardowy reakcji anodowej zachodzącej na powierzchni zbrojenia stykającego się z centralną częścią rysy opisuje związek - por. Koryta, Dvorak, Bohackova [21]

$$\varphi_I = \varphi_{Fe^{2+}/Fe} - \frac{\Delta G_a}{2F} \quad (8.1)$$

gdzie ΔG_a^* jest zmianą entalpii swobodnej procesu anodowego w warunkach standardowych, $z = 2$ - liczbą elektronów uczestniczących w reakcji elektrodowej, F - liczbą Faradaya.

Zmianę entalpii swobodnej ΔG_a^* wyraża zależność - por. Szluger, Ażogin, Efimow [61]

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{Fe^{2+}}^* - \Delta G_{Fe}^*, \quad (8.2)$$

gdzie $\Delta G_{Fe^{2+}}^*$ oznacza standardową entalpię swobodną jonów żelaza w roztworze, natomiast ΔG_{Fe}^* - standardową entalpię swobodną zbrojenia. W przypadku, gdy naprężenia nie występują ($\hat{\epsilon} = 0$, $\hat{\epsilon} = 0$), standardowa entalpia swobodna zbrojenia równa się $\Delta G_{Fe}^* = 0$ i potencjał standardowy reakcji anodowej na powierzchni zbrojenia wynosi

$$\varphi_0^* = \varphi_I^*(\hat{\epsilon} = 0) = -\frac{\Delta G_{Fe^{2+}}^*}{2F} = -0,440 \text{ V}. \quad (8.3)$$

Uwzględniając wpływ czynników mechanicznych przyjmuje się, że standardowa entalpia swobodna zbrojenia odpowiada energii mechanicznej E_m przypadającej na 1 mol żelaza

$$\Delta G_{Fe}^* = \frac{M_a}{\gamma_a} E_m, \quad (8.4)$$

gdzie M_a jest masą atomową żelaza, natomiast γ_a - gęstością zbrojenia w stanie naturalnym.

Podstawiając zależność (8.4) do wzorów (8.2) i (8.1) rozdzielono potencjał standardowy φ_I^* reakcji anodowej na część niezależną od czynników mechanicznych φ_0^* oraz część wywołaną istnieniem w zbrojeniu naprężeń i odkształceń φ_ϵ^*

$$\varphi_I^* = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^* = \varphi_0^* + \varphi_\epsilon^*, \quad (8.5)$$

$$\varphi_\epsilon^* = \varphi_I^*(\hat{\epsilon} > 0) = -\frac{M_a E_m}{2\alpha_I \gamma_a F}. \quad (8.6)$$

Zgodnie z przeprowadzonymi w rozdziale pierwszym rozważaniami, depolaryzujący wpływ naprężenia i odkształcenia na elektrochemiczne wynoszenie atomów żelaza z sieci krystalicznej zbrojenia ujmuje zależność

$$\gamma_\epsilon = \frac{M_a E_m}{2\alpha_I \gamma_a F}, \quad (8.7)$$

gdzie α_I oznacza współczynnik przejścia reakcji jonizacji żelaza.

Sumując wzory (8.6) i (8.7) określa się równanie opisujące zmianę potencjału elektrodowego odcinka zbrojenia stykającego się z centralną częścią rysy, na skutek działania czynników mechanicznych

$$\bar{\varphi}_6 + \eta_6 = - \frac{M_a E_m}{2\gamma_a F} \left(1 + \frac{1}{\alpha_I}\right). \quad (8.8)$$

Po uwzględnieniu związków szacujących energię mechaniczną E_m (por. rys. 13), równanie (8.8) przedstawia się w postaci dogodnej do stosowania praktycznego

$$\bar{\varphi}_6 + \eta_6 = - \frac{\hat{\omega} M_a E}{4\gamma_a F} \left(1 + \frac{1}{\alpha_I}\right) \varepsilon_a^2, \quad a_r \leq 0,26 \text{ mm}, \quad (8.9)$$

w przypadku wystąpienia rys o zawartości $a_r \leq 0,26 \text{ mm}$ oraz

$$\bar{\varphi}_6 + \eta_6 = \frac{\hat{\omega} M_a R_{ak}}{2\gamma_a F} \left(1 + \frac{1}{\alpha_I}\right) \varepsilon_a, \quad a_r > 0,26 \text{ mm}, \quad (8.10)$$

gdy rozwartość rys przekracza $a_r > 0,26 \text{ mm}$.

Na podstawie wyznaczonych w punkcie 5.4 współczynników przejścia reakcji elektrodowej α_I określono przykładowo wartości liczbowe zmiany potencjału elektrodowego wskutek działania czynników mechanicznych. Odształcenie ε_a zbrojenia w styku z rysami o rozwartości $a_r \leq 0,26 \text{ mm}$ przyjęto proporcjonalnie do wyników badań doświadczalnych [22], natomiast odształcenie ε_a wkładek znajdujących się w obszarze rys szerszych ($a_r > 0,26 \text{ mm}$) obliczono według zależności (7.1) i (7.2). Uwzględniając podane wcześniej wartości parametrów $\hat{\omega}$, E_a liczbę Faradaya $F = 96\,500 \text{ C}$, gramatom żelaza $M = 55,85 \text{ g}$ i gęstość zbrojenia $\gamma_a = 7850 \text{ kg/m}^3$, określono zgodnie z zależnościami (8.9), (8.10) odchylenie potencjału anodowego $\bar{\varphi}_6 + \eta_6$ - tablica 2. W celu ustalenia depolaryzacyjnego wpływu naprężenia i odształcenia obliczono dodatkowo, według wzoru (8.7), składnik nadnapięcia aktywacyjnego η_6 , a następnie zmianę potencjału standardowego $\bar{\varphi}_6$.

Znaczące wartości przyrostu potencjału elektrodowego $|\bar{\varphi}_6 + \eta_6| > 0,100 \text{ V}$ stwierdza się w rysach o rozwartości $a_r \geq 0,3 \text{ mm}$, co wiąże się z osiągnięciem lokalnie w zbrojeniu naprężenia odpowiadającego granicy plastyczności. W rysach o rozwartości mniejszej ($a_r \leq 0,2 \text{ mm}$) zmiana potencjału wywołana energią sprężystą E_m jest znikoma, gdyż nie przekracza $6,5 \text{ mV}$. Uzyskane wyniki obliczeń świadczą o wystarczająco dokładnym oszacowaniu energii mechanicznej E_m na podstawie stosunkowo prostego modelu. Wartości liczbowe $|\bar{\varphi}_6 + \eta_6|$ są bowiem zbliżone z przedstawionymi w monografii [36] informacjami, że pod wpływem naprężenia $\sigma_a \approx 0,7 R_0$ potencjał elektrodowy stali zanurzonej w nasyconym roztworze Ca(OH)_2 oraz 3% roztworze NaCl zmienił się w granicach $\Delta\varphi(6) = 0,068 - 0,100 \text{ V}$. Ponadto przyrost potencjału

Tablica 2

Wyniki obliczeń zmiany potencjału elektrodowego,
wywołanej czynnikami mechanicznymi

Depolaryzator	a_r [mm]	α_I $\cdot 10^2$	ε_a $\cdot 10^4$	$\bar{\varphi}_6 + \eta_6$ [V]	η_6 [V]	$\bar{\varphi}_6^*$ [V]
0,1n Na_2SO_4 <u>150 cykli</u> 6 miesięcy	0,3	5,86	57,1	-0,2099	-0,1983	-0,0116
	0,5	5,80	137,4	-0,5100	-0,4821	-0,0279
	1,0	8,61	149,9	-0,3848	-0,3543	-0,0305
	2,0	18,00	150,0	-0,2001	-0,1696	-0,0305
0,1n NaCl <u>150 cykli</u> 5 miesięcy	0,1	6,09	1,3	-0,0003	-0,0002	-0,0001
	0,2	8,01	6,4	-0,0049	-0,0045	-0,0004
	0,3	11,27	57,1	-0,1147	-0,1031	-0,0116
	0,5	11,41	137,4	-0,2730	-0,2451	-0,0279
	0,7	11,76	148,3	-0,2863	-0,2566	-0,0302
0,1n NaCl zanurzenie na 1 dobę	0,1	7,20	1,3	-0,0002	-0,0002	0
	0,2	5,91	6,4	-0,0065	-0,0062	-0,0003
	0,4	7,28	115,8	-0,3473	-0,3237	-0,0236
	0,6	6,94	145,5	-0,4563	-0,4266	-0,0297
	1,0	12,96	149,9	-0,2659	-0,2354	-0,0305

równowagowego $\bar{\varphi}_6$ wskutek działania czynników mechanicznych zgadza się z oceną tej zależności, podaną przez Szlugera, Ażogina, Efimowa [61]. Obliczona w zakresie odkształceń sprężystych ($a_r \leq 0,2$ mm) wartość $\bar{\varphi}_6$ nie przekracza poziomu 1 mV, natomiast po lokalnym uplastycznieniu zbrojenia ($a_r \geq 0,3$ mm) przyrost potencjału standardowego $\bar{\varphi}_6$ dochodzi do kilkudziesięciu miliwoltów.

Należy zwrócić uwagę, że istotne zwiększenie potencjału elektrodowego następuje w rysach o rozwarości $a_r \geq 0,3$ mm, uznawanych powszechnie za niebezpieczne pod względem zagrożenia korozyjnego. Zmiana potencjału elektrodowego wywołana jest głównie depolaryzującym wpływem naprężeń i odkształceń. Wyznaczone obliczeniowo nadnapięcie η_6 stanowi 85-95% całkowitej wartości przyrostu potencjału.

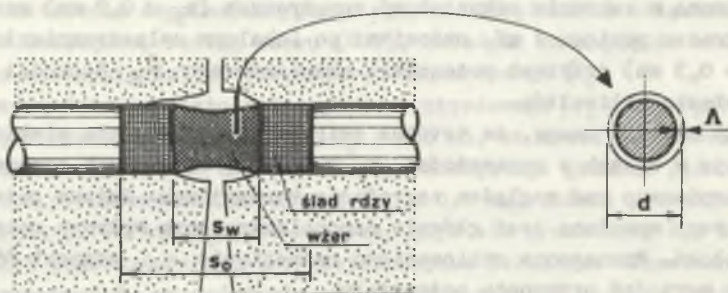
Wpływ czynników mechanicznych, zdaniem Moskwina [36], spowodowany jest niszczeniem ochronnych warstw tlenkowych, występujących w sposób naturalny na zbrojeniu. Szluger, Ażogin, Efimow [61] wymieniają jeszcze wzrost energii swobodnej i związane z tym zmniejszenie trwałości metalu oraz pobudzenie adsorpcyjnych właściwości składników roztworu na powierzchni na-

prężonej stali. Podobny pogląd słowny prezentują inne monografie. Przedstawione rozwiązanie dowodzi jednak, że zasadniczo przyczyna jest bardziej skomplikowana. Zmianę potencjału elektrodowego należy łączyć także z łatwiejszym przekraczaniem bariery energetycznej wiązania atomów w sieci krystalicznej zbrojenia, wskutek sumowania energii pochodzenia chemicznego i mechanicznego.

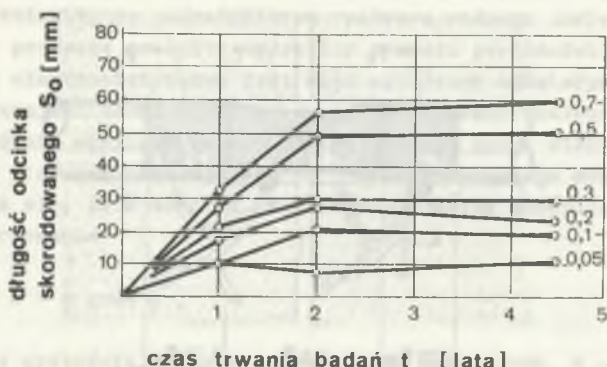
9. Model lokalnego makroogniwa korozyjnego

Wielkość ubytków korozyjnych w zbrojeniu stykającym się z zarysowaną otuliną betonową, zależy od efektywności działania lokalnych makroogniw galwanicznych. Określając model ogniwa korozyjnego uwzględnia się, wyprowadzone w rozdziale pierwszym, równania procesów anodowych i katodowych na powierzchni wkładek oraz związki opisujące zmianę potencjału elektrodowego, wskutek działania czynników mechanicznych.

Wymiary ogniwa przyjęto interpretując wyniki badań doświadczalnych Werbeckiego [71], które przeprowadzono na próbkach pierścieniowych o średnicy zewnętrznej 300 mm i wysokości 80 mm. Próbkę betonowano mieszanką o wskaźniku wodno-cementowym $w/c = 0,6$, stosując cement portlandzki marki 400 w ilości 300 kg/m^3 . Zbrojenie stanowiły 2-3 zwoje drutu średnicy 5 mm ze stali St3. Rysy wywołano wgnieceniem rdzeni betonowych w otwory pierścieni. W okresie 4,5 lat próbki zanurzono w wodzie wodociągowej na 1 godzinę, a następnie suszono przez 1-7 dni (100 cykli/rok). Stwierdzono, że odcinki skorodowane składały się ze środkowej części wżerowej oraz części skrajnych, na których wystąpiły jedynie ślady rdzy powierzchniowej - rysunek 14. Długość s_w części wżerowej w każdym przypadku nie przekraczała połowy długości oalkowitej s_o odcinka uszkodzonego. Uśrednione



Rys. 14. Schemat ubytku korozyjnego w zbrojeniu stykającym się z rysą
Fig. 14. Scheme of corrosion diminution in reinforcement being in contact with a scratch



Rys. 15. Uśrednione długości s_0 odcinków skorodowanych według badań Werbeckiego [71]

Fig. 15. Averaging of the length s_0 of corroded sections, according to Werbecki's studies [71]

wyniki pomiarów długości s_0 odcinków skorodowanych przedstawiono na rys. 15 (cyfry na wykresie oznaczają rozwartość rys w mm), natomiast ewolucję głębokości Δ wżerów zaprezentowano w pracy [28]. Wyniki cytowanych badań sugerują, że po upływie 2 lat zasięg s_0 lokalnego ognia korozyjnego stabilizuje się i praktycznie nie ulega zmianie. Procesy anodowe zachodzą zasadniczo w strefie wżeru o długości $s_w \approx 0,5 s_0$, a efektywna reakcja depolaryzacji tlenowej ogranicza się do pozostałej długości odcinka uszkodzonego $s_0 - s_w \approx 0,5 s_0$. Na istnienie ograniczonego obszaru reakcji katodowej wskazuje, także ułatwiony transport tlenu w bezpośrednim sąsiedztwie rysy na skutek miejscowego uszkodzenia struktury betonu i odspojenia zbrojenia.

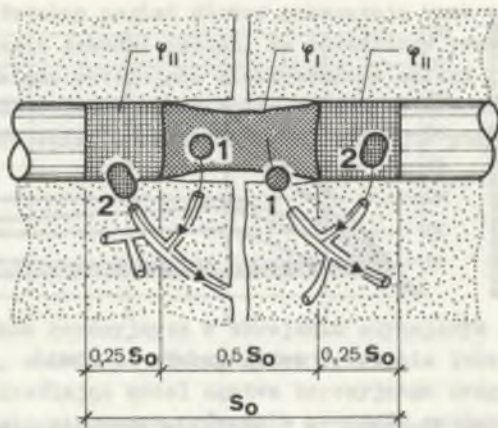
Schemat makroogniwa korozyjnego przyjmuje się zgodnie z rys. 16. Napięcie U określa się różnicą potencjałów elektrodowych φ_I, φ_{II} odcinków zbrojenia, na których przebiega reakcja anodowa i katodowa

$$U = \varphi_{II} - \varphi_I. \quad (9.1)$$

Zakłada się, że potencjały φ_I, φ_{II} są stałe na całej powierzchni stref procesów elektrodowych. Natężenie prądu I wyraża się za pośrednictwem gęstości prądu anodowego i_I i katodowego i_{II} płynącego wraz z jonami żelaza 1 oraz jonami wodorotlenowymi 2 (liczby ładunków elektrycznych wynoszących z powierzchni jednostkowej zbrojenia w jednostce czasu)

$$I = 0,5 n F d s_0 i_I, \quad I = 0,5 n F d s_0 i_{II}, \quad (9.2)$$

gdzie n jest liczbą wkładek w przekroju poprzecznym elementu żelbetowego, d - średnicą zbrojenia.



Rys. 16. Schemat lokalnego makroogniwa korozyjnego
Fig. 16. Scheme of the local corrosive macro-cell

Podstawiając do wyrażenia (9.1) zależności (3.4), (5.17), (5.26) opisujące potencjały elektrodowe φ_I , φ_{II} i nadnapięcia η_I , η_{II} , uwzględniając wzory (8.5), (9.2) oraz wprowadzając dodatkowe oznaczenia

$$W = \varphi_{II} - \varphi_I(\tilde{c}=0) + \frac{RT}{2\alpha_{II}F} (\ln i_{Iw} + \frac{\alpha_I}{2\alpha_{II}} \ln i_{IIw}), \quad (9.3)$$

$$\beta = \frac{RT}{2\alpha_{II}F} (1 + \frac{\alpha_I}{2\alpha_{II}}), \quad (9.4)$$

$$\psi = \ln(0,5 n \tilde{c} s_0), \quad (9.5)$$

uzyskuje się równanie

$$U = W - \beta \ln I + \psi - (\varphi_6 + \eta_6). \quad (9.6)$$

W wyrażeniach (9.3) - (9.6) R jest uniwersalną stałą gazową, T - temperaturą bezwzględną, $\varphi_I(\tilde{c}=0)$ - potencjałem równowagowym reakcji anodowej bez uwzględnienia wpływu czynników mechanicznych, φ_{II} - potencjałem równowagowym reakcji katodowej, α_{II} - współczynnikiem przejścia reakcji katodowej, i_{Iw} , i_{IIw} - gęstościami prądów wymiany.

W celu rozwiązania równania (9.6) konieczne jest określenie związku fizycznego, wiążącego natężenie prądu I z napięciem ogniwa U oraz właściwościami materiałowymi ośrodka. Precyzyjne ustalenie tego związku napotyka na duże trudności. Ładunki elektryczne przenoszone są bowiem przez jony

żelaza i jony wodorotlenowe, które migrują systemem porów kapilarnych i żelowych w betonie, za pośrednictwem roztworu wodnego zawierającego nieobojętne w procesie produkty hydrolizy cementu portlandzkiego. Przepływ jonów w polu elektrostatycznym jest więc zakłócony oddziaływaniem ścianek porów oraz reakcjami chemicznymi jonów ze składnikami roztworu. Dysponując jedynie wynikami badań doświadczalnych oporu elektrycznego betonu, związki fizyczne oszacuje się na podstawie prostego schematu zastępczego. Zakłada się, że w ośrodku kapilarno-porowatym modelującym beton słuszne jest równanie

$$i = \frac{1}{\Theta} E = - \frac{1}{\Theta} \text{grad } \Phi, \quad (9.7)$$

gdzie i jest gęstością prądu w makroogniwie korozyjnym, E - natężeniem pola elektrostatycznego, Φ - potencjałem tego pola, Θ - oporem właściwym ośrodka.

Gęstość prądu w makroogniwie korozyjnym aproksymuje się wzorem

$$i \approx \frac{I}{A_0}, \quad (9.8)$$

natomiast gradient potencjału pola elektrostatycznego w kapilarach zależnością

$$\text{grad } \Phi = - \frac{\varphi_{II} - \varphi_I}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k l_i} = - \frac{u}{l_\varphi} \quad (9.9)$$

gdzie A_0 oznacza uśrednioną powierzchnię całkowitą efektywnego przekroju poprzecznego przez wszystkie kapilary, którymi następuje przepływ,

$l_\varphi \approx \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k l_i$ jest uśrednioną odległością między odcinkami zbrojenia o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych φ_I , φ_{II} , mierzoną przez $i = k$ kapilary o długości l_i .

Podstawiając wzory (9.8) i (9.9) do równania (9.7) wyraża się natężenie prądu prawem Ohma

$$I = \frac{u}{R}, \quad (9.10)$$

gdzie R jest oporem elektrycznym układu zastępczego, odwzorowującego sieć porów kapilarnych i żelowych w betonie

$$R = \Theta \frac{l_\varphi}{A_0}. \quad (9.11)$$

Zależność (9.10) podstawia się do związku (9.6), uzyskując ostateczną postać równania opisującego napięcie lokalnego makroogniwa korozyjnego

$$u + \beta \ln u - W - \beta \ln R - \psi + (\psi_0^* + \gamma_0) = 0. \quad (9.12)$$

Równanie (9.12) rozwiązano metodą Newtona. Przyjmując w pierwszym przybliżeniu $u = W$ oraz uwzględniając parametry pomocnicze

$$\chi = W + \beta(1 + \ln R) + \psi - (\psi_0^* + \gamma_0), \quad (9.13)$$

$$\chi = \frac{W}{W + \beta} (\chi - \beta \ln W), \quad (9.14)$$

w drugim przybliżeniu otrzymano pierwiastek

$$u = \frac{\chi(\chi - \beta \ln \chi)}{\chi + \beta}. \quad (9.15)$$

10. Próba określenia oporu elektrycznego ośrodka oraz wpływu czasu

Opór elektryczny R ośrodka zastępczego oszacowano na podstawie ustalonych doświadczalnie przez Werbeckiego [71] wymiarów ubytków korozyjnych zbrojenia. Oprócz przedstawionych na rys. 15 długości odcinków uszkodzonych, uwzględniono wyniki pomiarów głębokości Δ wżerów. Charakter wykresów na rys. 15 sugeruje, że do czasu ustabilizowania się długości stref reakcji elektrodowych ($t \leq 2$ lata), ogniwa korozyjne znajdowały się w fazie początkowej. Reakcje elektrodowe zachodziły wówczas najprawdopodobniej wskutek przetwarzania składników istniejących bezpośrednio na styku z powierzchnią wkładek zbrojeniowych, natomiast mechanizmy dyfuzji składników z otoczenia oraz hamującego działania produktów reakcji miały znaczenie drugorzędne. Ponadto przebieg procesów nie mógł zależeć od czynników mechanicznych, gdyż małe wymiary próbek nie zapewniały właściwego zakotwienia drutu. Nie popełniając dużego błędu, efekt działania lokalnych makroogniw korozyjnych w początkowym okresie czasu $t_0 \approx 2$ lata, można opisać klasycznym, liniowym prawem Faradaya.

Przekrój podłużny wżeru na obwodzie $n=1$ pręta o średnicy $d=5$ mm aproksymowano kształtem trójkątnym, po czym obliczono maksymalne natężenie I^m prądu w stadium początkowym

$$I^m \approx I(t=t_0) = \frac{n \Delta \chi_a s_0}{4 k_a t_0}, \quad n=1, \quad t_0 = 2 \text{ lata}, \quad (10.1)$$

gdzie $k_a = 2,894 \cdot 10^{-10}$ g/ μ A.sek jest równoważnikiem elektrochemicznym żelaza. Zakładając, że sumaryczna powierzchnia przekroju poprzecznego kapilar, przez którą przepływają ładunki elektryczne nie przekracza powierzchni stref reakcji elektrodowych na zbrojeniu

$$A_0 \leq 0,5 \text{ mld } s_0, \quad n = 1, \quad (10.2)$$

oraz przyjmując maksymalną wartość wyrażenia (10.2), wyznaczono gęstość i prądu w ośrodku zastępczym

$$i = \frac{2 I^m}{\text{mld } s_0}, \quad n = 1. \quad (10.3)$$

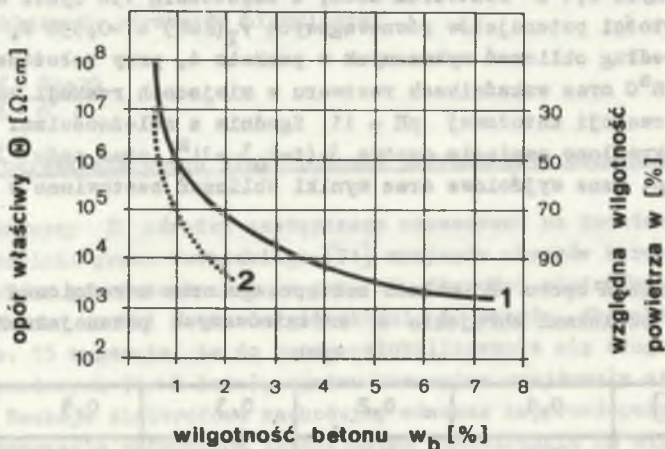
Gęstość prądu podstawiono do równania Tafela, otrzymując nad napięcie η_I , η_{II} . W równaniu Tafela uwzględniono współczynniki liczbowe wyznaczone w punkcie 5.4 na podstawie przeprowadzonych przez Moskwina [35] badań próbek zwilżonych 0,1 n roztworem NaCl, z częstotnością 150 cykli w ciągu 6 miesięcy. Wartości potencjałów równowagowych $\phi_I(\delta=0) = -0,536 \text{ V}$, $\phi_{II} = +0,574 \text{ V}$ przyjęto według obliczeń wykonanych w punkcie 4, przy założonej temperaturze $t = 18^\circ\text{C}$ oraz wskaźnikach roztworu w miejscach reakcji anodowej $\text{pH} = 8$ i reakcji katodowej $\text{pH} = 11$. Zgodnie z zależnościami (3.4), (9.1) i (9.10) określono napięcie ogniwa $U(t=t_0) = U^m$ oraz opór R ośrodka zastępczego. Dane wyjściowe oraz wyniki obliczeń zestawiono w tabelicy 3.

Tabela 3

Wyniki obliczeń oporu R układu zastępczego oraz uśrednionej odległości l_φ między odcinkami zbrojenia o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych

$a_r \text{ [mm]}$	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7
$s_0 \text{ [cm]}$	2,0	2,5	3,0	5,0	6,0
$\Lambda \text{ [mm]}$	0,065	0,155	0,280	0,360	0,400
$I^m \text{ [\mu A]}$	2,19	6,54	14,19	30,40	40,53
$i \text{ [\mu A/cm}^2\text{]}$	1,39	3,33	6,02	7,74	8,60
$\eta_I \text{ [V]}$	+0,2228	+0,1197	+0,0252	-0,0979	-0,1208
$\eta_{II} \text{ [V]}$	-0,5271	-0,7139	-0,8437	-0,8980	-0,9208
$U^m \text{ [V]}$	0,3601	0,2764	0,2411	0,3099	0,3100
$R \cdot 10^{-4} \text{ [\Omega]}$	16,44	4,226	1,699	1,019	0,765
$l_\varphi \text{ [cm]}$	12,91	4,15	2,0	2,00	1,80

W celu oszacowania parametrów materiałowych występujących w zależności (9.11), wartości oporu elektrycznego R ośrodka zastępczego porównano z wynikami, opisanymi przez Moskwin [35], badań doświadczalnych oporu właściwego Θ betonu. Próbkę, wykonaną z mieszanki o wskaźniku wodno-cementowym $w/c = 0,5$ oraz składzie: cement - 349 kg/m^3 , piasek - 780 kg/m^3 , tłuczeń granitowy - 1020 kg/m^3 , przechowywano w powietrzu o wilgotności względnej 100, 80 66 i 35%. Opór mierzono w czasie przepływu prądu zmiennego o częstotliwości 50 Hz. Wyniki badań przedstawiono na rys. 17 w postaci wykresu 1 zależności oporu właściwego Θ i wilgotności w_b betonu oraz wykresu 2 zależności wilgotności betonu w_b i wilgotności względnej powietrza.



Rys. 17. Wyniki badania oporu właściwego betonu według Moskwin [35]
Fig. 17. Results of the examination of concrete resistivity according to Moskvin [35]

Przyjmując wilgotność betonu $w_b = 3\%$ określono według rys. 17 opór właściwy betonu $\Theta = 2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, a następnie zgodnie ze wzorem (9.11) uśrednioną odległość l_φ między odcinkami o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych zbrojenia - tablica 3.

Wyznaczone parametry procesu: uśredniona powierzchnia przepływu A_0 , uśredniona odległość l_φ między zróżnicowanymi potencjałami elektrodowymi, umożliwią na podstawie współczynnika materiałowego Θ obliczenie oporu elektrycznego R układu zastępczego odwzorowującego efektywny fragment otuliny z rysą oraz siecią porów. W dalszych badaniach przeprowadzonych na znacznie obszerniejszym materiale empirycznym należy dążyć do sprecyzowania powierzchni przepływu A_0 i uzyskania stałej odległości l_φ niezależnie od rozwartości rys. Na taką możliwość wskazują wyniki obliczeń otrzymane w przypadku rys o rozwartości $\alpha_r \geq 0,3 \text{ mm}$ - por. tablica 3.

Stosując w wyrażeniu (9.11) stałą materiałową Θ oraz wyznaczone parametry przepływu A_0 i l_φ określa się zgodnie z zależnością (9.15) maksymalną wartość napięcia $U(t=t_0) = U^m$ w fazie początkowej. W miarę upływu czasu ($t > t_0$) następuje stopniowe wyhamowanie procesu, wskutek uszczelniania rys i porów betonu produktami reakcji. Zjawisku temu towarzyszy zmniejszenie się natężenia prądu oraz napięcia. Zmiany w czasie parametrów lokalnego ognia korozyjnego powinny być określone na podstawie wyników badań długotrwałych zarówno oporu układu zastępczego $R(t)$, jak i polaryzacji zbrojenia $-\eta_I(t)$. Ponieważ obecnie nie dysponuje się takimi wynikami, więc wpływ czasu oszacowano funkcją $\psi(t)$ uzyskaną za pośrednictwem ewolucji ubytków masy zbrojenia. Zmiany głębokości wżerów w czasie można wyznaczyć posilkując się pracą [28], która zawiera znaczną liczbę wykresów uśrednionych wyników pomiarów w różnych środowiskach agresywnych. Uwzględniając, że masa m_a wyniesionego metalu jest funkcją czasu t , określa się związek - por. wzór (10.1)

$$\left. \frac{dm_a}{dt} \right|_{t > t_0} = 0,25 \pi l_d \gamma_a s_0 \left. \frac{d\Lambda}{dt} \right|_{t > t_0} = k_a I, \quad (10.4)$$

z którego oblicza się zmienne w czasie natężenie prądu

$$I = \frac{\pi l_d \gamma_a s_0}{4k_a} \left. \frac{d\Lambda}{dt} \right|_{t > t_0}. \quad (10.5)$$

W fazie początkowej ($0 < t \leq t_0$), gdy intensywność procesów korozyjnych jest największa, natężenie prądu wynosi

$$I^m \approx I(t=t_0) = \frac{\pi l_d \gamma_a s_0}{4k_a} \left. \frac{d\Lambda}{dt} \right|_{t=t_0}. \quad (10.6)$$

Uwzględniając związek (10.6) równanie (10.5) sprowadza się do postaci

$$I = \phi I^m, \quad \phi = \frac{d\Lambda/dt|_{t > t_0}}{d\Lambda/dt|_{t=t_0}}, \quad (10.7)$$

a następnie po obustronnym pomnożeniu przez opór R układu zastępczego otrzymuje się napięcie

$$U = \phi U^m. \quad (10.8)$$

Jeżeli rysy są stosunkowo szerokie i korozja zbrojenia nie przejawia tendencji do całkowitego zahamowania, to funkcję ϕ aproksymować można wyrażeniem

$$\phi = \frac{\phi_0}{\sqrt{t}}, \quad t > t_0, \quad (10.9)$$

w którym ϕ_0 jest współczynnikiem stałym.

11. Przykład liczbowy

W celu zilustrowania wyprowadzonych zależności wykonano obliczenia maksymalnego napięcia U^m i natężenia I^m w lokalnych ogniwach korozyjnych, powstających na jednej wkładce zbrojeniowej $n=1$ o średnicy $d=5$ mm, w otoczeniu rys o rozwarości $a_r = 0,1, 0,2, 0,3, 0,5$ i $0,7$ mm. Dążąc do wykazania wpływu czynników mechanicznych rozważano sytuację, gdy naprężenie i odkształcenie zostanie uwzględnione ($\epsilon_a \neq 0$, $\epsilon_a \neq 0$), a następnie pominięte ($\epsilon_a = 0$, $\epsilon_a = 0$). Kompletnie obliczenia przeprowadzono w przypadku rys o rozwarości $a_r = 0,5$ mm, natomiast pozostałe wyniki zestawiono tabelarycznie. Przyjęto dane wyjściowe, z których korzystano poprzednio podczas oszacowania parametrów przepływu. Zakłada się, że pod wpływem okresowego zwilżania elementu żelbetowego $0,1$ n roztworem NaCl z częstotliwością 150 cykli w ciągu 6 miesięcy, roztwór w porach stykających się z powierzchnią reakcji katodowej charakteryzuje się $pH = 11$, natomiast roztwór w miejscu reakcji anodowej $pH = 8$. Określone wcześniej potencjały równowagowe w temperaturze $t = 18^\circ C$ wynoszą $\phi_I(\epsilon=0) = -0,536$ V i $\phi_{II} = +0,574$ V. Z tablicy 1 odczytuje się wartości gęstości prądów wymiany $i_{Iw} = 18,98 \mu A/cm^2$, $i_{IIw} = 0,121 \mu A/cm^2$ oraz współczynniki przejścia reakcji elektrodowych $\alpha_I = 11,41 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_{II} = 2,90 \cdot 10^{-2}$. Podstawiając wartości uniwersalnej stałej gazowej $R = 8,317$ J/ $^\circ K$, temperatury bezwzględnej $T = 278 + 18 = 291^\circ K$ oraz liczby Faradaya $F = 96\,500$ C oblicza się, według wzorów (9.3) i (9.4), parametry pomocnicze

$$W = 0,574 + 0,536 + \frac{8,317 \cdot 291}{2 \cdot 11,41 \cdot 10^{-2} \cdot 96500} (\ln 18,98 + \frac{11,41}{2 \cdot 2,90} \ln 0,121) = 0,9769 \text{ V},$$

$$\beta = \frac{8,317 \cdot 291}{2 \cdot 11,41 \cdot 10^{-2} \cdot 96500} (1 + \frac{11,41}{2 \cdot 2,90}) = 0,3261 \text{ V}.$$

Z rys. 15 szacuje się ustabilizowaną długość $s_0 = 5,0$ cm odcinka, na którym zachodzą procesy elektrodowe w otoczeniu rysy o rozwarości $a_r = 0,5$ mm, a na podstawie zależności (9.5) określa się współczynnik

$$\psi = 0,3261 \cdot \ln(0,5 \cdot 1\pi \cdot 0,5 \cdot 5,0) = 0,4461 \text{ V}.$$

Przyjmuje się powierzchnię przepływu ładunków elektrycznych - por. wzór (10.2)

$$A_0 = 0,5 \cdot 1\pi \cdot 0,5 \cdot 5,0 = 3,927 \text{ cm}^2$$

oraz uśrednioną odległość między odcinkami zbrojenia o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych $l_p = 2,0$ cm. Zakładając wilgotność betonu $w_b = 3\%$, z rys. 17 określa się opór właściwy betonu $\Theta = 2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, a następnie według wzoru (9.11) oblicza opór elektryczny układu zastępczego

$$R = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 2,0}{3,927} = 1,019 \cdot 10^4 \Omega = 1,019 \cdot 10^{-2} \text{ M}\Omega.$$

Z tablicy 2 odczytuje się składnik $\bar{\varphi}_e + \eta_e = -0,2730$ V zmiany potencjału elektrodowego w rysie o rozwarości $a_r = 0,5$ mm, wskutek działania czynników mechanicznych zgodnie z zależnościami (9.13), (9.14) wyznacza się parametry pomocnicze

$$\chi = 0,9769 + 0,3261 [1 + \ln(1,019 \cdot 10^{-2})] + 0,4461 + 0,2730 = 0,5265 \text{ V},$$

$$\chi = \frac{0,9769}{0,9769 + 0,3261} (0,5265 - 0,3261 \ln 0,9769) = 0,4004 \text{ V},$$

a na podstawie wzorów (9.15) i (9.10) maksymalną wartość napięcia i natężenia

$$u^m = \frac{0,4004(0,5265 - 0,3261 \ln 0,4004)}{0,4004 + 0,3261} = 0,4547 \text{ V},$$

$$I^m = \frac{0,4547}{1,019 \cdot 10^{-2}} = 44,62 \mu\text{A}.$$

Pomijając wpływ czynników mechanicznych przyjmuje się składnik

$$\bar{\varphi}_e + \eta_e = 0 \text{ i oblicza analogicznie}$$

$$\chi = 0,9769 + 0,3261 [1 + \ln(1,019 \cdot 10^{-2})] + 0,4461 = 0,2535 \text{ V},$$

$$\chi = \frac{0,9769}{0,9769 + 0,3261} (0,2535 - 0,3261 \ln 0,9769) = 0,1958 \text{ V} ,$$

$$u^m = \frac{0,1958(0,2535 - 0,3261 \ln 0,1958)}{0,1958 + 0,3261} = 0,2946 \text{ V} ,$$

$$I^m = \frac{0,2946}{1,019 \cdot 10^{-2}} = 2,89 \text{ } \mu\text{A}.$$

Wyniki uzyskane w pozostałych przypadkach zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Wyniki obliczeń przykładu liczbowego

a_r [mm]	w [V]	β [V]	ψ [V]	ϵ_a ϵ_a	χ [V]	χ [V]	u^m [V]	I^m [μA]
0,1	0,4979	0,4221	0,1906	> 0	0,3485	0,3479	0,3588	2,18
				0	0,3485	0,3479	0,3588	2,18
0,2	0,7210	0,3728	0,2515	> 0	0,1707	0,1929	0,2674	6,33
				0	0,1658	0,1897	0,2649	6,27
0,3	0,8272	0,3275	0,2807	> 0	0,2155	0,1989	0,2813	16,56
				0	0,1008	0,1167	0,2113	12,44
0,7	1,0042	0,3228	0,5004	> 0	0,5412	0,4085	0,4637	60,61
				0	0,2544	0,1915	0,2934	38,35

Rezultaty obliczeń są zbieżne z obserwacjami postępu korozji zbrojenia w elementach żelbetowych. W rysach wąskich ($a_r \leq 0,2 \text{ mm}$), które powszechnie uważa się za bezpieczne pod względem zagrożenia korozyjnego, przyrost napięcia wywołany czynnikami mechanicznymi nie przekroczył 10%. Natomiast w rysach o rozwarości większej od 0,3 mm czynniki mechaniczne spowodowały znaczne pobudzenie przepływu prądu. Przyrost napięcia i natężenia osiągnął bowiem poziom ok. 35-60%, co zauważalnie przyspiesza wynoszenie atomów metalu ze strefy wżeru.

Rozdział trzeci

OPIS ELEKTRODYFUZYJNY PROCESU KOROZJI ZBROJENIA W ŻELBECIE

12. Wstęp

Procesy elektrochemiczne przebiegające w styku zbrojenia z betonem zarysowanym, stanowią jedną grupę kompleksu przemian towarzyszących korozji wkładek w elementach żelbetowych. Korozja zbrojenia powoduje zarówno lokalne osłabienie wkładek (co jest efektem procesów elektrochemicznych), jak też niszczenie mechaniczne otuliny betonowej. Powstające na powierzchni prętów stalowych jony żelaza i jony wodorotlenowe przechodzą bowiem do otaczającego betonu. Następuje migracja jonów przez system porów kapilarnych i żelowych oraz wiązanie ich w trakcie reakcji chemicznych z produktami hydrolizy cementu portlandzkiego. W wyniku tych reakcji powstaje trudnorozpuszczalny produkt korozji zbrojenia, który wypełniając pory generuje w betonie stan naprężenia dystorsyjnego. Gdy naprężenia osiągną wytrzymałość szkieletu na rozciąganie, to otulina ulega pęknięciu a zbrojenie odsłonięciu od betonu. W wielu przypadkach jest to ostatnie stadium możliwości eksploatacyjnych elementu, a nawet całego ustroju. Z tego powodu konieczne jest stworzenie metody umożliwiającej odwzorowanie skomplikowanych zjawisk zachodzących w betonie wraz z równolegle przebiegającymi na powierzchni stali procesami elektrodowymi.

Rozwiązywanie problemu należy rozpocząć od budowy modelu teoretycznego, który stworzyłby podstawy do oceny zagrożenia bezpieczeństwa oraz ukierunkował eksperymenty, służące określeniu współczynników materiałowych. Trzeba podkreślić, że uzyskanie wyników przydatnych w projektowaniu i eksploatacji na podstawie jedynie intuicyjnie wykonywanych doświadczeń nie jest możliwe, o czym przekonuje niepowodzenie badań [58].

Transport składników korozji zbrojenia w otaczającym betonie charakteryzuje się: 1^o wystąpieniem wolnych przepływów cząstek nieobojętnych elektrycznie, 2^o zachodzeniem reakcji chemicznych między składnikami migrującymi i komponentami ośrodka, 3^o istnieniem sprzężeń między przepływami oraz naprężeniami i deformacjami, 4^o dyssypacją energii cieplnej wskutek przemian nieodwracalnych.

Łączny opis występujących procesów prowadzić można dwoma sposobami. Stosując równania termodyfuzji sprężystej lub lepkosprężystej wyróżnia się szkielet i dyfundujące względem niego cząstki. Wykorzystując znacznie ogólniejsze podejście teorii mieszanin, każdemu elementowi ośrodka przy-

porządkowuje się podobne właściwości. W zakresie termodyfuzji sprężystej znane są ogólne równania podane przez Podstrigacza i Pawlinę [46], Nowackiego [38], Aifantisa [1], natomiast równania termodyfuzji lepko-sprężystej przedstawiono w pracach Podstrigacza i Pawliny [47] oraz Kubika [23]. Równania transportu cząstek w polu elektromagnetycznym ośrodka sprężystego podano w opracowaniach Parkusa [42], Stefaniaka [57]. Ogólna teoria mieszanin sformułowana została przez Truesdella [64], a następnie rozwinięta pracami Greena i Naghgi'ego, Christensena, Eringen a oraz Ingrama [12, 7, 9, 10]. W ostatnich dwóch publikacjach uwzględniono istnienie reakcji chemicznych.

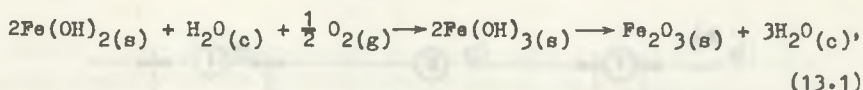
Wykład teorii mieszanin przedstawiony jest w monografiach Wilmańskiego [66] i Bowena [5]. Kubik [25] przedstawił teorię mieszanin dla ciał kapilarno-porowatych oraz określił odpowiedniość między równaniami termodyfuzji i teorii mieszanin [27]. Szczegółowe rozwiązania termodynamiczne znalazły także zastosowanie w opisie zjawisk zachodzących w elementach betonowych. Dotyczy to zwłaszcza procesów związanych z obróbką termiczną [24, 70] oraz zachowaniem się betonu w warunkach pożarowych [67].

Celem rozdziału trzeciego jest sformułowanie równań opisujących przepływy składników procesów korozji zbrojenia w otulinie betonowej. Ustalono równania bilansów masy, ładunku elektrycznego i energii dla mieszaniny składników elektrycznie nieobojętnych. Następnie uwzględniając małą prędkość elementów szkieletu betonowego w porównaniu z prędkościami pozostałych składników, otrzymano równania elektrodyfuzji. Źródłami masy i ładunku elektrycznego są odwzorowane zachodzące reakcje chemiczne. Bilans pędu i nierówność entropii przyjęto w postaci klasycznej - por. np. Gumiński [15]. Z równania bilansu energii wydzielono ciepło powstałe wskutek przemian nieodwracalnych, za pośrednictwem tego ciepła połączono bilans energii z nierównością entropii, uzyskując nierówność rezydualną całego procesu. W ten sposób wprowadzono ograniczenie spełniające drugą zasadę termodynamiki. Analiza nierówności rezydualnej pozwala ustalić warunki, z których wynika postać równań fizycznych (potencjałów elektrochemicznych) oraz związki opisujące strumienie.

13. Schemat procesu oraz bilans masy i ładunku elektrycznego

13.1. Opis procesu

Przejściu jonów żelaza z sieci krystalicznej zbrojenia do zasadowego roztworu zawartego w rysach i porach betonu, towarzyszy reakcja syntezy z jonami wodorotlenowymi, w wyniku której tworzy się stosunkowo mało rozpuszczalny produkt korozji zbrojenia $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$. Przy dostatecznej ilości dyfundującego z atmosfery tlenu, wodorotlenek żelazowy może ulegać dalszym reakcjom

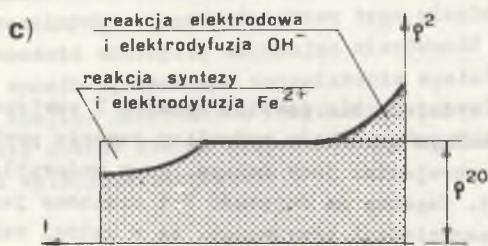
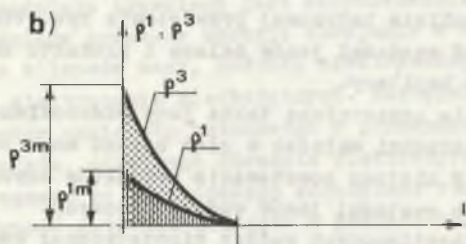
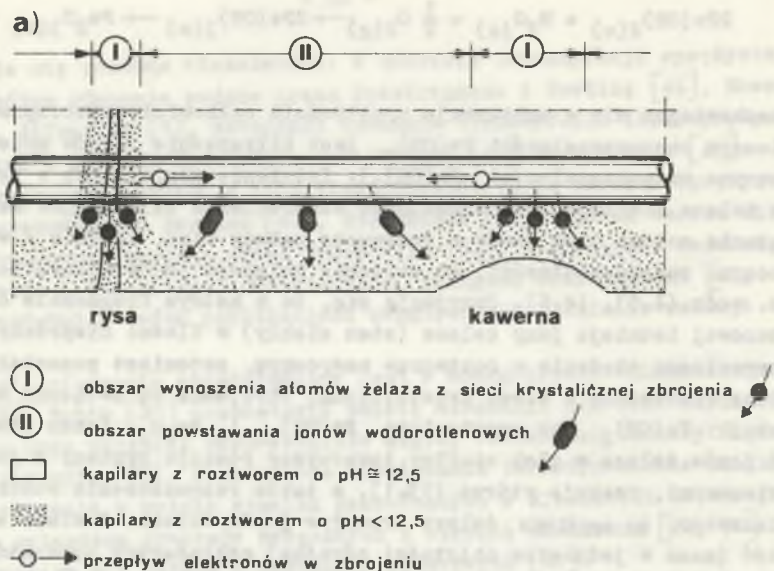


przeobrażając się w substancje praktycznie całkowicie nierozpuszczalne (iloczyn rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest kilkanaście rzędów mniejszy od iloczynu rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Istnienie migrujących w betonie jonów żelaza limituje rozpuszczalność wodorotlenku żelazawego. Maksymalne stężenie molowe tych jonów w roztworze zależy więc, zgodnie z własnością iloczynu rozpuszczalności, od stężenia molowego jonów wodorotlenowych - por. wzór (4.5), (4.6). Przyjmuje się, że w każdym fragmencie otuliny betonowej istnieją jony żelaza (stan ciekły) w ilości nieprzekraczającej maksymalnego stężenia w roztworze nasyconym, natomiast pozostałe atomy żelaza wyniesione z sieci krystalicznej zbrojenia są związane w produkcie reakcji $\text{Fe}(\text{OH})_2$ lub ewentualnie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i Fe_2O_3 (stan stały). Migracji jonów żelaza w głąb otuliny towarzyszy reakcja syntezy z jonami wodorotlenowymi, reakcje wtórne (13.1), a także rozpuszczanie wodorotlenku żelazawego, co umożliwia dalszy przepływ jonów żelaza. Zakłada się, że gęstość (masa w jednostce objętości ośrodka) odkładanych produktów korozji jest proporcjonalna do gęstości jonów żelaza. Schemat przepływu składników korozji zbrojenia w otulinie betonowej przedstawia rys. 18a, natomiast rys. 18b ilustruje rozkład gęstości jonów żelaza i produktu korozji zbrojenia wzdłuż hipotetycznej kapilary.

W procesie korozji zbrojenia uczestniczą także jony wodorotlenowe, które przemieszczając się z powierzchni wkładek w głąb betonu mogą zwiększać odczyn zasadowy roztworu. W miejscu powstawania produktów korozji należy spodziewać się zmniejszenia gęstości jonów wodorotlenowych. Rozkład gęstości jonów wodorotlenowych wzdłuż hipotetycznej kapilary ujęto na rys. 18c.

13.2. Równania masy

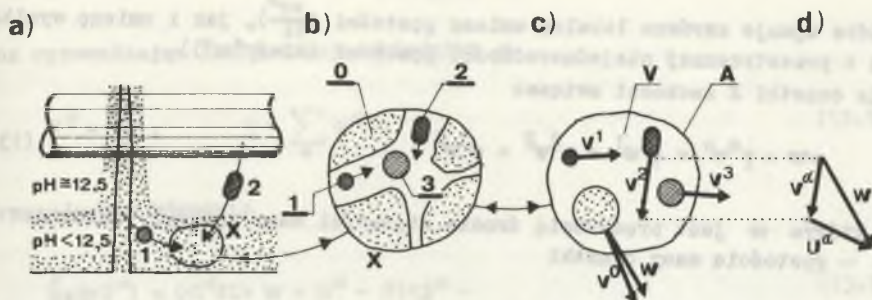
Z otuliny zbrojenia wydziela się dowolną cząstkę X zawierającą szkielec, pory z roztworem wodnym produktów hydrolizy cementu portlandzkiego oraz składniki korozji zbrojenia: jony żelaza, jony wodorotlenowe i produkty korozji - rys. 19. Cząstka ma objętość V i otoczona jest powierzchnią A. Dokonuje się homogenizacji przyjmując, że w każdej cząstce istnieją następujące składniki α : szkielec 0, jony żelaza 1, jony wodorotlenowe 2, produkty korozji zbrojenia 3 - rys. 19b, c. Cząsteczki wody występujące w stanie ciekłym oraz w postaci przejściowej warstwy przysięennej traktuje się, jako integralną część szkieletu. Poszczególnym składnikom α przypisuje się prędkość w^α oraz gęstość zdefiniowaną ilorazem masy składnika m^α i objętości V ($\rho^\alpha = m^\alpha/V$).



Rys. 18. Przepływ składników korozji zbrojenia w otulinie betonowej
a) schemat procesu, b), c) rozkłady gęstości wzdłuż hipotetycznej kapilary jonów żelaza ρ^1 , produktów korozji ρ^3 , jonów wodorotlenowych ρ^2

Fig. 18. The flow of the reinforcement corrosion components in concrete cover

a) the process scheme, b), c) the distributions along of hypothetical capillary of densities of Fe ions ρ^1 , corrosion products ρ^3 , OH ions ρ^2



Rys. 19. Model procesu transportu

a) otulina zbrojenia ze składnikami procesu, b) wydzielona cząstka, c) homogenizacja cząstki, d) rozkład prędkości składników

Fig. 19. The transport process model

a) the reinforcement's cover with process components; b) isolated particle, c) homogenization of a particle; d) the distribution of component velocities

Globalny bilans masy składnika α ujemuje równanie

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = \int_V R^\alpha dV, \quad (13.2)$$

gdzie $\frac{d}{dt}$ jest materialnym operatorem czasowym, natomiast R^α - źródłem masy składnika α . Źródło R^α oznacza ilość tworzącej się lub ubywającej masy składnika α w jednostce objętości i jednostce czasu. Równanie (13.2) opisuje zmianę w czasie gęstości składnika obserwowaną względem poruszającego się, wraz z tym składnikiem układu współrzędnych.

Uwzględniając postać całkową materialnego operatora czasowego, lewą stronę równania (13.2) zapisuje się następująco

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = \int_V \left[\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div}(\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) \right] dV, \quad (13.3)$$

gdzie $\frac{\partial}{\partial t}$ oznacza pochodną względem czasu.

Podstawiając wyrażenie (13.3) do równania (13.2) otrzymuje się zależność

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div}(\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = R^\alpha, \quad (13.4)$$

która ujmuje zarówno lokalną zmianę gęstości ($\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t}$), jak i zmianę wynikającą z przestrzennej niejednorodności gęstości ($\text{div}(\rho^\alpha \mathbf{w}^\alpha)$).

Dla cząstki X zachodzi związek

$$\rho \mathbf{w} = \rho^0 \mathbf{w}^0 + \rho^1 \mathbf{w}^1 + \rho^2 \mathbf{w}^2 + \rho^3 \mathbf{w}^3, \quad (13.5)$$

w którym $\mathbf{w}$ jest prędkością środka ciężkości masy cząstki, natomiast ρ - gęstością masy cząstki

$$\rho = \rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3. \quad (13.6)$$

Opis można uprościć uwzględniając, że gęstości składników $\alpha = 1, 2, 3$ są co najmniej o rząd mniejsze od gęstości szkieletu - por. [26]

$$\rho^0 \gg \rho^1 + \rho^2 + \rho^3 \longrightarrow \rho^0 \approx \rho. \quad (13.7)$$

Zgodnie z równaniem (13.5) prędkość środka ciężkości masy cząstki X jest wówczas prawie równa prędkości szkieletu ($\mathbf{w} \approx \mathbf{w}^0$).

Prędkość składnika α rozkłada się na prędkość środka ciężkości masy cząstki $\mathbf{w}$ i prędkość dyfuzji $\mathbf{u}^\alpha$ - rys. 19d

$$\mathbf{v}^\alpha = \mathbf{w} + \mathbf{u}^\alpha \approx \mathbf{v}^0 + \mathbf{u}^\alpha. \quad (13.8)$$

Podstawiając zależność (13.8) do równania (13.4) uzyskuje się

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div}(\rho^\alpha \mathbf{w}) = R^\alpha - \text{div}(\rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha). \quad (13.9)$$

Z prawej strony równania (13.9) pod operatorem dywergencji występuje strumień masy

$$\mathbf{j}^\alpha = \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha, \quad (13.10)$$

oznaczający ilość masy składnika α , przepływającą przez zorientowaną powierzchnię jednostkową w jednostce czasu.

Wykonując różniczkowanie po lewej stronie równania (13.9), uwzględniając definicję materialnego operatora czasowego - np. Baranowski [3]

$$\frac{d \rho^\alpha}{dt} = \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \mathbf{w} \cdot \text{grad} \rho^\alpha, \quad (13.11)$$

oraz wprowadzając koncentrację składnika α

$$c^\alpha = \frac{\rho^\alpha}{\rho}, \quad \rho = \sum_{\alpha} \rho^\alpha, \quad (13.12)$$

otrzymuje się równanie

$$\frac{d}{dt}(\rho c^\alpha) + \rho c^\alpha \operatorname{div} \mathbf{w} = R^\alpha - \operatorname{div} \mathbf{j}^\alpha. \quad (13.13)$$

Równanie to upraszcza się po wykonaniu różniczkowania pierwszego składnika lewej strony i podstawieniu równania bilansu masy dla cząstki traktowanej jako jednoskładnikowa - por. Baranowski [3]

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{w} \approx -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}^0. \quad (13.14)$$

Po przekształceniach powstaje ostateczna postać równania bilansu masy składnika α

$$\rho \frac{dc^\alpha}{dt} = R^\alpha - \operatorname{div} \mathbf{j}^\alpha. \quad (13.15)$$

Zakłada się prędkość dyfuzji jonów żelaza i jonów wodorotlenowych różną od zera ($\mathbf{u}^1 \neq 0$, $\mathbf{u}^2 \neq 0$), prędkość dyfuzji produktu korozji równą zero ($\mathbf{u}^3 = 0$) oraz stałą gęstość szkieletu ($\rho^0 = \text{const}$). Na podstawie równania (13.15) określa się równania bilansu masy składników procesu korozji zbrojenia

$$\rho \frac{dc^1}{dt} = R^1 - \operatorname{div} \mathbf{j}^1 \quad (\text{jonów żelaza 1}), \quad (13.16)$$

$$\rho \frac{dc^2}{dt} = R^2 - \operatorname{div} \mathbf{j}^2 \quad (\text{jonów wodorotlenowych 2}) \quad (13.17)$$

$$\rho \frac{dc^3}{dt} = R^3 \quad (\text{produktu korozji 3}) \quad (13.18)$$

w których stosuje się następujące oznaczenia

$$c^1 = \frac{\rho^1}{\rho}, \quad c^2 = \frac{\rho^2}{\rho}, \quad c^3 = \frac{\rho^3}{\rho}, \quad (13.19)$$

$$\varphi^1 = \frac{m^1}{V}, \quad \varphi^2 = \frac{m^2}{V}, \quad \varphi^3 = \frac{m^3}{V}, \quad (13.20)$$

$$\varphi = \varphi^1 + \varphi^2 + \varphi^3. \quad (13.21)$$

W równaniach (13.16) i (13.17) występują ujemne źródła masy ($R^1 < 0$, $R^2 < 0$), gdyż na skutek reakcji syntezy jonów żelaza i jonów wodorotlenowych składniki 1 i 2 ubywają, natomiast w równaniu (13.18) źródło masy jest dodatnie ($R^3 > 0$), bowiem reakcja syntezy powoduje przyrost masy produktu korozji 3.

Do równań bilansu masy (13.16), (13.17) i (13.18) dołączono dodatkowe równania fizyczne. Zgodnie z prawem zachowania masy suma źródeł składników jest równa zero

$$R^1 + R^2 + R^3 = 0, \quad (13.22)$$

natomiast według prawa stałości składu związku chemicznego, między źródłami masy zachodzą proporcje

$$\frac{R^1}{R^3} = \frac{M_a}{M_p}, \quad \frac{R^2}{R^3} = \frac{2M_k}{M_p}, \quad (13.23)$$

gdzie M_a , M_k , M_p są masami atomowymi lub cząsteczkowymi żelaza, jonów wodorotlenowych, wodorotlenku żelazawego (składników $\alpha = 1, 2, 3$). Dodatkowe równania fizyczne (13.22) i (13.23) odwzorowują powstanie jedynie wodorotlenku żelazawego w wyniku syntezy jonów żelaza i jonów wodorotlenowych. Istotnie, reakcja syntezy tych jonów towarzyszy zawsze korozji zbrojenia osłoniętego betonem, natomiast istnienie reakcji wtórnych (13.1) zależy od obecności w otulinie tlenu. Reakcje wtórne powodują zatem jedynie znikomą zmianę gęstości szkieletu, w porównaniu z gęstością występującą przed przemianą. Zmiany gęstości szkieletu pominięto, przyjmując $\varphi^0 \approx \text{const}$.

13.3. Równania bilansu ładunku elektrycznego

Migrującym w betonie jonom żelaza i jonom wodorotlenowym towarzyszy przepływ prądu elektrycznego. Przepływ ten uwzględniony jest m.in. w postaci równania bilansu ładunku elektrycznego. Jednostka masy składnika nieobojętnego elektrycznie ($\alpha = 1, 2$) przenosi stałą liczbę ładunków elektrycznych e^α (por. Baranowski [3]). Mnożąc obustronnie równanie (13.2) przez ładunek elektryczny jednostki masy składnika oraz przekształcając analogicznie, jak poprzednio, uzyskuje się

$$\frac{\partial(\varphi^\alpha e^\alpha)}{\partial t} + \text{div}(\varphi^\alpha e^\alpha \mathbf{w}) + \text{div}(e^\alpha \mathbf{j}^\alpha) = e^\alpha R^\alpha. \quad (13.24)$$

W równaniu (13.24) $e^\alpha R^\alpha$ jest źródłem ładunku elektrycznego składnika α i oznacza liczbę jednostek ładunku elektrycznego (dodatniego lub ujemnego) ubywającego w jednostce objętości i jednostce czasu wskutek reakcji syntezy. Pod operatorem dywergencji występuje gęstość prądu elektrycznego płynącego wraz ze składnikiem α

$$i^\alpha = e^\alpha j^\alpha. \quad (13.25)$$

Gęstość prądu i^α jest liczbą ładunków elektrycznych przepływających przez zorientowaną powierzchnię jednostkową w jednostce czasu.

Po wykonaniu sumowania

$$\sum_\alpha (\varphi^\alpha e^\alpha) = \varphi e, \quad \sum_\alpha i^\alpha = i, \quad (13.26)$$

uwzględnieniu związków fizycznych spełniających warunek elektroobojętności produktu korozji

$$\sum_\alpha (e^\alpha R^\alpha) = e^1 R^1 + e^2 R^2 = 0, \quad (13.27)$$

i wynikających z prawa Faradaya

$$e^1 = \frac{z^1 F}{M_a}, \quad e^2 = \frac{z^2 F}{M_k}, \quad (13.28)$$

gdzie z^1, z^2 oznaczają wartościowości jonów 1, 2, F - liczbę Faradaya, otrzymuje się równanie wyrażające zasadę zachowania ładunku elektrycznego

$$\frac{\partial(\varphi e)}{\partial t} + \operatorname{div}(\varphi e w) + \operatorname{div} i = 0. \quad (13.29)$$

14. Równanie bilansu pędu

Wiążąc przyspieszenie $\frac{dw}{dt}$ cząstki X z siłami działającymi na poszczególne składniki określa się równanie bilansu pędu w postaci klasycznej, jak dla wieloskładnikowego ośrodka ciągłego - por. Gumiński [15], Baranowski [3].

$$\int_V (\varphi \frac{dw}{dt}) dV = \int_V \sum_\alpha (\varphi^\alpha F^\alpha + \varphi^\alpha F_0^\alpha) dV + \int_A \sum_\alpha F^\alpha dA, \quad (14.1)$$

gdzie F^α oznacza siłę masową składnika α , F_0^α - siłę działającą na ładunek elektryczny jednostki masy składnika nieobojętnego elektrycznie, F^α - parcjalna siłę powierzchniową.

Na każdy ładunek elektryczny e^α w otoczeniu innych ładunków działa siła określona według wzoru Lorentza

$$\mathbf{F}_\alpha^\alpha = e^\alpha (\mathbf{E} + \mathbf{v}^\alpha \times \mathbf{B}) \approx e^\alpha \mathbf{E}, \quad (14.2)$$

gdzie $\mathbf{E}$ jest wektorem natężenia pola elektrycznego, $\mathbf{B}$ - wektorem indukcji magnetycznej, natomiast symbol $\times$ oznacza mnożenie wektorowe. Przyjmuje się, że zmiana pola elektrycznego nie indukuje istotnego pola magnetycznego ($\mathbf{B} \approx 0$) i oddziaływanie ładunków elektrycznych można aproksymować polem elektrostatycznym. Istotnie, wyniki rozwiązań uzyskiwanych w polu elektrostatycznym znajdują często zastosowanie praktyczne w przypadku pól zmieniających się powoli.

Przeprowadzając sumowanie w członie źródłowym równania (14.1) uzyskuje się związki

$$\sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{F}_\alpha^\alpha = \rho \mathbf{F}, \quad (14.3)$$

$$\sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{F}_\alpha^\alpha = \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E} = \rho e \mathbf{E},$$

gdzie $\mathbf{F}$ jest siłą masową cząstki X .

Występującą w członie przepływowym parcjalaną siłę powierzchniową wyraża się wzorem

$$\mathbf{P}^\alpha = \mathbf{G}^\alpha \mathbf{n}, \quad (14.5)$$

gdzie $\mathbf{G}^\alpha$ oznacza parcjalny tensor naprężenia, natomiast $\mathbf{n}$ wektor normalny powierzchni A . Zamieniając zgodnie z twierdzeniem Gaussa-Ostrogradzkiego całkę powierzchniową na objętościową oraz wykonując sumowanie uzyskuje się zależność

$$\int_A \sum_\alpha \mathbf{P}^\alpha d\mathbf{A} = \int_V \sum_\alpha \text{div} \mathbf{G}^\alpha dV = \int_V \text{div} \mathbf{G} dV, \quad (14.6)$$

gdzie $\mathbf{G} = \sum_\alpha \mathbf{G}^\alpha$ jest tensorem naprężenia całkowitego.

Podstawiając wzory (14.3), (14.4) i (14.6) do związku (14.1) oraz uwzględniając znikome prędkości składników ($\frac{d\mathbf{v}}{dt} \approx 0$) otrzymuje się równanie bilansu pędu

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{F} + \rho e \mathbf{E} + \text{div} \mathbf{G} \approx 0 \quad (14.7)$$

15. Równanie bilansu energii

Na przyrost energii cząstki X składają się przyrosty energii wewnętrznej i kinetycznej każdego składnika α . Przyrost energii jest spowodowany działaniem sił masowych, sił pola elektrostatycznego, sił powierzchniowych i ciepłem. Globalny bilans energii cząstki X traktowanej jako mieszanina wieloskładnikowa określa równanie

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

gdzie U^{α} jest energią wewnętrzną jednostki masy składnika α , K^{α} - energią kinetyczną jednostki masy składnika α , $\rho^{\alpha} r^{\alpha}$ - parcjalnym źródłem ciepła, E^{α} - wewnętrznym przekazaniem energii, q^{α} - parcjalnemu strumieniem ciepła. Uwzględniając niewielką prędkość składników pomija się ich energię kinetyczną ($K^{\alpha} = 0$), a następnie stosując materialny operator czasowy w postaci całkowej (por. wzór (13.3)) lewą stronę równania (15.1) przedstawia następująco

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} U^{\alpha} dV = \sum_{\alpha} \int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho^{\alpha} U^{\alpha}) + \text{div} (\rho^{\alpha} U^{\alpha} v^{\alpha}) \right] dV . \quad (15.2)$$

Prędkość v^{α} składnika wyraża się sumą prędkości w środka ciężkości masy cząstki X i prędkości dyfuzyjnej u^{α} składnika α (wzór (13.8)), wykonuje się różniczkowanie i podstawia zależność (13.10), otrzymując

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} U^{\alpha} dV = \sum_{\alpha} \int_V \left[\rho^{\alpha} \left(\frac{\partial U^{\alpha}}{\partial t} + v \cdot \text{grad} U^{\alpha} \right) + \right. \\ \left. + U^{\alpha} \left(\frac{\partial \rho^{\alpha}}{\partial t} + v \cdot \text{grad} \rho^{\alpha} \right) + \rho^{\alpha} U^{\alpha} \text{div} v + \text{div} (U^{\alpha} j^{\alpha}) \right] dV .$$

Wprowadzając zgodnie z definicją materialnego operatora czasowego związek

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial t} + v \cdot \text{grad} U^{\alpha} , \quad (15.4)$$

$$\frac{d\rho^\alpha}{dt} = \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \mathbf{w} \cdot \text{grad} \rho^\alpha, \quad (15.5)$$

wykonując sumowanie

$$\sum_\alpha (\rho^\alpha \frac{d\mathbf{u}^\alpha}{dt}) = \rho \frac{d\mathbf{U}}{dt}, \quad \sum_\alpha (U^\alpha \frac{d\rho^\alpha}{dt}) = U \frac{d\rho}{dt}, \quad \sum_\alpha (\rho^\alpha U^\alpha) = \rho U, \quad (15.6)$$

oraz uwzględniając równanie (13.14) bilansu masy dla cząstki X traktowanej jako jednoskładnikowa, uzyskuje się wyrażenie

$$\sum_\alpha \frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha U^\alpha dV = \int_V [\rho \frac{dU}{dt} + \sum_\alpha \text{div}(U^\alpha \mathbf{j}^\alpha)] dV, \quad (15.7)$$

gdzie U jest energią wewnętrzną jednostki masy cząstki X . W członie źródłowym równania (15.1) prędkość $\mathbf{v}^\alpha$ określa się za pośrednictwem prędkości $\mathbf{w}$ i $\mathbf{u}^\alpha$ (por. wzór (13.8)), następnie przeprowadza się sumowanie z uwzględnieniem związków (13.10), (13.26) oraz (14.4)

$$\sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{r}^\alpha = \rho \mathbf{r}, \quad \sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{F}^\alpha \mathbf{v}^\alpha = \rho \mathbf{F} \mathbf{w}, \quad \sum_\alpha \mathbf{B}^\alpha = 0, \quad (15.8)$$

$$\sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{F}_0^\alpha \mathbf{v}^\alpha = \sum_\alpha (\rho^\alpha e^\alpha) \mathbf{E} \mathbf{w} + \sum_\alpha (e^\alpha \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha) \mathbf{E} = \rho e \mathbf{E} \mathbf{w} + \mathbf{i} \mathbf{E}. \quad (15.9)$$

Wyrażając człon przepływowy równania (15.1) w zapisie wskaźnikowym, podstawiając wzory (13.8) i (14.5) oraz stosując twierdzenie Gaussa-Ostrogradzkiego otrzymuje się

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \int_A (P_1^\alpha v_1^\alpha - q_1^\alpha) dA &= \sum_\alpha \int_V [\delta_{1j,j}^\alpha w_1 + \delta_{1j}^\alpha w_{1,j} + \\ &+ (\delta_{1j}^\alpha u_1^\alpha)_{,j} - q_{1,1}^\alpha] dV. \end{aligned} \quad (15.10)$$

Tensor $w_{1,j}$ we wzorze (15.10) przedstawia się, jako sumę tensora symetrycznego i asymetrycznego

$$w_{1,j} = \frac{1}{2}(w_{1,j} + w_{j,1}) + \frac{1}{2}(w_{1,j} - w_{j,1}), \quad (15.11)$$

uzyskując związek

$$\delta_{1j}^\alpha w_{1,j} = \delta_{1j}^\alpha \cdot \frac{1}{2}(w_{1,j} + w_{j,1}) = \delta_{1j}^\alpha \dot{\epsilon}_{1j} = \delta_{1j}^\alpha d_{1j}, \quad (15.12)$$

w którym $d_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}$ jest tensorem prędkości odkształcenia.
Wykonując sumowanie

$$\sum_{\alpha} (G_{ij,j}^{\alpha}) w_i = G_{ij,j} w_i, \quad \sum_{\alpha} G_{ij}^{\alpha} = G_{ij}, \quad \sum_{\alpha} q_{i,i}^{\alpha} = q_{i,i}, \quad (15.13)$$

otrzymuje się

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \int_A (P_i^{\alpha} v_i^{\alpha} - q_i^{\alpha}) dA &= \int_V [G_{ij,j} w_i + G_{ij} d_{ij} + \\ &+ \sum_{\alpha} (\frac{G_{ij}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} j_i^{\alpha})_{,j} - q_{i,i}] dV. \end{aligned} \quad (15.14)$$

Uwzględnienie zależności (15.7) - (15.9), związku (15.14) w zapisie wektorowym oraz równania bilansu pędu (14.7), prowadzi do przyjęcia przez równanie bilansu energii (15.1) postaci

$$\begin{aligned} \rho \frac{dU}{dt} &= \rho r - \text{div } \mathbf{q} + \mathbf{G} : \mathbf{d} + \sum_{\alpha} (\frac{\mathbf{G}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} \text{div } \mathbf{j}^{\alpha}) + \\ &+ \sum_{\alpha} [\mathbf{j}^{\alpha} \text{div} (\frac{\mathbf{G}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}})] - \sum_{\alpha} (U^{\alpha} \text{div } \mathbf{j}^{\alpha}) - \sum_{\alpha} (\mathbf{j}^{\alpha} \text{grad } U^{\alpha}) + \mathbf{dE}. \end{aligned} \quad (15.15)$$

W dalszych rozważaniach wprowadza się uproszczenie $G_{ij}^{\alpha} = G_{11} \delta_{ij}$, gdzie $G_{11} = \text{tr } \mathbf{G}^{\alpha}$ oznacza ślad tensora naprężenia parcjalnego, δ_{ij} - deltę Kroneckera.

Do równania (15.15) podstawia się równania bilansu masy (13.15) otrzymując po przekształceniach relację

$$\begin{aligned} \rho \frac{dU}{dt} &= \rho r - \text{div } \mathbf{q} + \mathbf{G} : \mathbf{d} - \sum_{\alpha} [(U^{\alpha} - \frac{\text{tr } \mathbf{G}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}) R^{\alpha}] + \\ &+ \sum_{\alpha} [(U^{\alpha} - \frac{\text{tr } \mathbf{G}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}) \rho \frac{dG^{\alpha}}{dt}] - \sum_{\alpha} [\mathbf{j}^{\alpha} \text{grad} (U^{\alpha} - \frac{\text{tr } \mathbf{G}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}})] + \mathbf{dE}. \end{aligned} \quad (15.16)$$

W zależności (15.16)

$$\mathcal{M}^{\alpha} = U^{\alpha} - \frac{\text{tr } \mathbf{G}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}, \quad (15.17)$$

jest potencjałem elektrochemicznym lub chemicznym składnika α , $\mathbf{G} : \mathbf{d}$ oznacza moc szkieletu (przy prędkości $\mathbf{w}$ środka ciężkości masy cząstki pokrywającej się z prędkością $\mathbf{v}^0$ szkieletu), $\sum_{\alpha} \mathcal{M}^{\alpha} R^{\alpha}$ określa energię dysypowaną, natomiast $\sum_{\alpha} \mathcal{M}^{\alpha} \rho \frac{dG^{\alpha}}{dt}$ - zmianę energii wewnętrznej.

Następnie uwzględnia się równania Maxwella, które w sposób jednoznaczny charakteryzują pole elektromagnetyczne

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \rho_{ew} + \mathbf{i} = \text{rot } \mathbf{H}, \quad (15.18)$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = - \text{rot } \mathbf{E} = 0, \quad (15.19)$$

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho_e, \quad (15.20)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad (15.21)$$

gdzie $\mathbf{D}$ jest wektorem indukcji elektrycznej, $\mathbf{H}$ - wektorem natężenia pola magnetycznego; pozostałe wektory zdefiniowano we wzorze Lorentza (14.2). W rozważanym przypadku pola elektrostatycznego rotacja wektora natężenia pola elektrycznego równa się zero ($\text{rot } \mathbf{E} = 0$).

Wykonując na równaniu (15.18) operację dywergencji

$$\text{div } \dot{\mathbf{D}} + \text{div}(\rho_{ew}) + \text{div } \mathbf{i} = \text{div } \text{rot } \mathbf{H} = 0, \quad (15.22)$$

oraz różniczkując równanie (15.20) według czasu

$$\text{div } \dot{\mathbf{D}} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_e), \quad (15.23)$$

otrzymuje się związek wyrażający zasadę zachowania ładunku elektrycznego - por. wzór (13.29).

Na podstawie zależności (15.22) oblicza się całkę objętościową, zamienia się ją zgodnie z twierdzeniem Gaussa-Ostrogradzkiego na całkę powierzchniową, a następnie funkcję podcałkową mnoży przez potencjał pola elektrycznego. Stosując słuszny w przypadku pola elektrostatycznego związek

$$\mathbf{E} = - \text{grad } \Phi, \quad (15.24)$$

otrzymuje się równanie

$$\mathbf{iE} = - \dot{\mathbf{ED}} - \mathbf{E}\rho_{ew}, \quad (15.25)$$

które podstawia się do równania bilansu energii (15.16).

W dalszym ciągu rozważań uwzględniono konkretne składniki procesu korozji zbrojenia oraz ich właściwości. Dla jonów żelaza 1 przyjęto $\mathbf{j}^1 \neq 0$, $\mathbf{M}^1 \neq 0$, dla jonów wodorotlenowych 2 $\mathbf{j}^2 \neq 0$, $\mathbf{M}^2 \neq 0$ i dla produktu korozji zbrojenia 3 $\mathbf{j}^3 = 0$, $\mathbf{M}^3 \neq 0$.

Zgodnie z równaniem ogólnym (15.16) bilans energii określono związkiem

$$\begin{aligned} \rho \frac{dU}{dt} = & \rho r - M^1 R^1 - M^2 R^2 - M^3 R^3 - \operatorname{div} \mathbf{q} + \mathbf{e} : \mathbf{d} + \\ & + M^1 \rho \frac{dC^1}{dt} + M^2 \rho \frac{dC^2}{dt} + M^3 \rho \frac{dC^3}{dt} - j^1 \operatorname{grad} M^1 - j^2 \operatorname{grad} M^2 - \mathbf{E} \dot{\mathbf{D}} - E_{\text{pow}} . \end{aligned} \quad (15.26)$$

16. Nierówność rezydualna procesu

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki w procesie nieodwracalnym musi być spełniona nierówność wzrostu entropii. Przyjmuje się globalną nierówność entropii w ujęciu klasycznym.

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho S \, dV \geq \int_V \frac{1}{T} (\rho r - \sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha}) \, dV - \int_A \frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \mathbf{dA} , \quad (16.1)$$

gdzie S jest entropią jednostki masy cząstki X , $\sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha}$ - ciepłem przemiany fazowej, natomiast T - temperaturą bezwzględną. Między entropią ρS jednostki objętości cząstki i entropiami jednostek objętości składników $\alpha = 1, 2, 3$ zachodzi związek

$$\rho S = \rho^1 S^1 + \rho^2 S^2 + \rho^3 S^3 . \quad (16.2)$$

Lokalną postać nierówności (16.1)

$$\rho T \frac{dS}{dt} \geq \frac{1}{T} (\rho r - \sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha}) - \operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{T} , \quad (16.3)$$

przekształca się uzyskując

$$\rho T \frac{dS}{dt} \geq \rho r - \sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \operatorname{grad} T . \quad (16.4)$$

Następnie zakładając, że energia dyssypowana zamieniona zostaje całkowicie na ciepło, z równania bilansu energii (15.26) wyznacza się człon ciepły $\rho r - \sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha} - \operatorname{div} \mathbf{q}$ i podstawia do nierówności (16.4).

Po przekształceniach otrzymuje się

$$\begin{aligned} \rho T \frac{dS}{dt} - \rho \frac{dU}{dt} + \mathbf{e} : \mathbf{d} + M^1 \rho \frac{dC^1}{dt} + M^2 \rho \frac{dC^2}{dt} + \\ + M^3 \rho \frac{dC^3}{dt} - j^1 \operatorname{grad} M^1 - j^2 \operatorname{grad} M^2 - \mathbf{E} \dot{\mathbf{D}} - E_{\text{pow}} - \frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \operatorname{grad} T \geq 0 . \end{aligned} \quad (16.5)$$

Wprowadza się równanie konstytutywne, wiążące energię wewnętrzną U , entropię S cząstki X i natężenie pola elektrostatycznego E z nową funkcją - energią swobodną A . Energię swobodną jednostki objętości ośrodka elektrycznie nieobojętnego określa zależność

$$\varphi A = \varphi U - \varphi ST + ED. \quad (16.6)$$

Po zróżniczkowaniu względem czasu związku (16.6) i linearyzacji uzyskuje się wyrażenie

$$\varphi \frac{dU}{dt} = \varphi \frac{dA}{dt} + \varphi T \frac{dS}{dt} + \varphi S \frac{dT}{dt} - E \frac{dD}{dt} - D \frac{dE}{dt}, \quad (16.7)$$

które podstawia się do nierówności (16.5)

$$\begin{aligned} -\varphi \frac{dA}{dt} - \varphi S \frac{dT}{dt} + D \frac{dE}{dt} + \epsilon : d + M^1 \varphi \frac{dC^1}{dt} + M^2 \varphi \frac{dC^2}{dt} + \\ + M^3 \varphi \frac{dC^3}{dt} - j^1 \text{grad} M^1 - j^2 \text{grad} M^2 - E_{\text{pew}} - \frac{q}{T} \text{grad} T \geq 0. \end{aligned} \quad (16.8)$$

Energia swobodna jest funkcją zasadniczych parametrów procesu korozji, a więc koncentracji składników C^1, C^2, C^3 , temperatury bezwzględnej T i natężenia (gradientu potencjału) pola elektrostatycznego E ($\text{grad} \Phi$)

$$A = A(C^1, C^2, C^3, T, \text{grad} \Phi).$$

Pochodna energii swobodnej względem czasu wynosi

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial C^1} \frac{dC^1}{dt} + \frac{\partial A}{\partial C^2} \frac{dC^2}{dt} + \frac{\partial A}{\partial C^3} \frac{dC^3}{dt} + \frac{\partial A}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial A}{\partial \text{grad} \Phi} \text{grad} \frac{d\Phi}{dt}. \quad (16.9)$$

Wprowadzając do nierówności (16.8) zależność (16.9) otrzymuje się po uporządkowaniu ostateczną postać nierówności rezydualnej procesu

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial A}{\partial C^1} - M^1\right) \varphi \frac{dC^1}{dt} - \left(\frac{\partial A}{\partial C^2} - M^2\right) \varphi \frac{dC^2}{dt} - \left(\frac{\partial A}{\partial C^3} - M^3\right) \varphi \frac{dC^3}{dt} - \\ - \left(\frac{\partial A}{\partial T} - S\right) \varphi \frac{dT}{dt} - \left(\frac{\partial A}{\partial \text{grad} \Phi} + \frac{1}{\varphi} D\right) \varphi \text{grad} \frac{d\Phi}{dt} + \epsilon : d - \\ - E_{\text{pew}} - j^1 \text{grad} M^1 - j^2 \text{grad} M^2 - \frac{q}{T} \text{grad} T \geq 0 \end{aligned}$$

Nierówność rezydualna (16.10) służy do określenia dalszych równań konstytutywnych i fizycznych, opisujących łącznie wszystkie procesy zachodzące w otulinie betonowej podczas korozji zbrojenia. Ponieważ nierówność (16.10) musi być spełniona niezależnie od historii procesu, więc jest prawdziwa także w przypadku, gdy mnożniki przy pochodnych zanikną, natomiast pozostałe składniki są większe lub równe zero.

Z wymogu tego wynikają następujące warunki ograniczające - por. Christensen [7], Kubik [23]

$$\frac{\partial A}{\partial C^1} = M^1, \quad \frac{\partial A}{\partial C^2} = M^2, \quad \frac{\partial A}{\partial C^3} = M^3, \quad \frac{\partial A}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial A}{\partial \text{grad} \Phi} = -\frac{1}{\phi} D, \quad (16.11)$$

$$j^1 \text{grad} M^1 \leq 0, \quad j^2 \text{grad} M^2 \leq 0, \quad q \text{grad} T \leq 0. \quad (16.12)$$

Warunek (16.11) określa równania konstytutywne procesu, zgodnie z którymi pochodne energii swobodnej ośrodka (betonu) wraz ze składnikami korozji zbrojenia względem koncentracji danego składnika stanowią potencjały elektrochemiczne lub chemiczne tego składnika, ujemna pochodna energii swobodnej względem temperatury jest entropią ośrodka, natomiast ujemna pochodna energii swobodnej względem gradientu potencjału pola elektrycznego - indukcją elektryczną. Z nierówności (16.12) wynikają równania określające strumienie

$$j^1 = -D^1 \text{grad} M^1, \quad j^2 = -D^2 \text{grad} M^2, \quad (16.13)$$

$$q = -k \text{grad} T, \quad (16.14)$$

gdzie D^1 , D^2 są współczynnikami elektrodyfuzji w betonie jonów żelaza i jonów wodorotlenowych, k - współczynnikiem przewodności cieplnej.

Rozdział czwarty

PRÓBA OKREŚLENIA PARAMETRÓW RÓWNAŃ ELEKTRODYFUZJI PROCESU KOROZJI ZBROJENIA W ŻELBECIE

17. Wstęp

Wyprowadzone w rozdziale poprzednim równania bilansu masy, ładunku elektrycznego, pędu, energii oraz nierówność rezydualna procesu stanowią pierwszą, zasadniczą część analitycznego opisu transportu składników korozji zbrojenia. Pozostała część opisu musi zawierać równania fizyczne, określające konkretne właściwości materiału oraz warunki początkowo-brzegowe. Należy podkreślić, że równania bilansów ustalone są w sposób teoretyczny i nie zależą od charakterystyki fizycznej betonu wraz z wnikającymi składnikami. Natomiast równania fizyczne muszą być otrzymane na drodze doświadczalnej. Podstawowe równanie fizyczne określa energię swobodną otuliny betonowej zawierającej składniki korozji zbrojenia. Wyznaczenie tego równania stanowi kolejny krok w opisie zjawiska. Oczywiście ogólna zależność musi uwzględniać zarówno stężenie składników i pole elektrostatyczne, jak też naprężenia oraz odkształcenia powstające w betonie.

Celem rozdziału czwartego jest oszacowanie związków fizycznych dla przepływów elektrodyfuzyjnych wywołanych korozją zbrojenia oraz wyznaczenie parametrów równań opisujących transport w otulinie betonowej. Nie dysponując innymi danymi, energię swobodną ośrodka określono na podstawie zaczerpniętego z chemii fizycznej związku, słusznego dla roztworu znajdującego się w polu elektrostatycznym. Przeprowadzona w ten sposób pierwsza aproksymacja odwzorowuje jedynie otulinę bardzo porowatą, w której przeważają zdecydowanie pory kapilarne (modelowane makrokapilarami). Transport składników odbywa się wówczas za pośrednictwem mającej swobodę ruchu cieczy, co uzasadnia zastosowany model. Na podstawie energii swobodnej określono potencjał elektrochemiczny jonów żelaza, następnie przyjęto rozkłady koncentracji, po czym wprowadzono te zależności do równania bilansu masy, uzyskując równanie przepływu. Z równania przepływu wyznaczono współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza. Rozwiązanie stanowi przybliżenie strony fizycznej opisu procesu i pozwala oszacować wartości liczbowe parametrów przepływu składnika, powodującego powstawanie produktów generujących naprężenia rozsadzające otulinę - por. [32].

18. Potencjał elektrochemiczny jonów żelaza

W porach otuliny betonowej znajduje się roztwór wodny produktów hydrolizy cementu portlandzkiego oraz składniki α korozji zbrojenia: jony żelaza 1, jony wodorotlenowe 2, produkty korozji 3 - por. rys. 18 i 19. Rzeczywista strukturę otuliny odwzorowuje się zastępczym materiałem homogenicznym, w którym cząstki roztworu rozmieszczone są równomiernie. Zakłada się, że w objętości V ośrodka zawarta jest zawsze objętość V_r roztworu. Wilgotność betonu określono wzorem

$$\tilde{w}_b = \frac{V_r}{V} = w_b \frac{\gamma_b}{\gamma_w}, \quad (18.1)$$

gdzie $w_b = m^w/m^b$ oznacza stosunek masy m^w wody wolnej, która przez odparowanie może zostać usunięta z porów, do masy początkowej m^b betonu; γ_b i γ_w są gęstościami masy betonu i wody w stanie naturalnym. Przyjmuje się, że przemiana zachodzi jedynie za pośrednictwem roztworu, natomiast szkielet betonu jest obojętny.

Energię swobodną A jednostki masy materiału zastępczego wyznacza się z definicji potencjału elektrochemicznego $\tilde{\mu}^1$ jonów żelaza w roztworze - por. Gumiński [13, 14]

$$\left(\frac{\partial A_r}{\partial n} \right)_{T, V_r, n^{\alpha \neq 1}} = \tilde{\mu}^1 = \mu^{\circ 1} + RT \ln a^1 + z^1 F \Phi. \quad (18.2)$$

W zależności (18.2) A_r jest energią swobodną roztworu, n^1 - liczbą moli jonów żelaza, $\mu^{\circ 1}$ - potencjałem standardowym jonów żelaza w roztworze, a^1 - aktywnością jonów żelaza, R - uniwersalna stała gazowa, T - temperatura bezwzględna, $z^1 = 2$ - wartościowością jonów żelaza, F - liczbą Faradaya, Φ - potencjałem pola elektrostatycznego. Indeksy $T, V_r, n^{\alpha \neq 1}$ oznaczają zachowanie w trakcie całej przemiany stałej temperatury, objętości roztworu oraz liczby moli pozostałych składników α . Dwa pierwsze składniki prawej strony równania (18.2) opisują zmianę energii swobodnej roztworu przy zmianie liczby moli jonów żelaza ($\partial A_r / \partial n^1$) bez uwzględnienia wpływu pola elektrostatycznego. Ponieważ są one identyczne, jak w fazie niezaładowanej elektrycznie, więc odpowiadają potencjałowi chemicznemu μ^1 jonów żelaza w roztworze. Trzeci składnik ujmuje pracę elektryczną doprowadzenia lub wyprowadzenia jonów żelaza z pola elektrostatycznego. Uwzględniając małe stężenia składników procesu korozji zbrojenia oraz dominującą liczbę cząsteczek wody w roztworze, aktywność jonów żelaza zastępuje się ułamkiem molowym ($a^1 \approx x^1$), natomiast ułamek molowy określa zależnością

$$x^1 \approx \frac{n^1}{n^1 + n^w}, \quad (18.3)$$

gdzie n^w jest liczbą moli cząsteczek wody.

Licznik i mianownik wyrażenia (18.3) dzieli się przez objętość V_r roztworu, a następnie podstawia do wzoru (18.2), z którego wyznacza się energię swobodną A_r roztworu o stałej objętości V_r , w stałej temperaturze i przy stałej liczbie moli składników różnych od składnika $\alpha = 1$

$$A_r = \int [\mu^1 + RT \ln \frac{1}{V_r} - RT \ln(\frac{n^1}{V_r} + \frac{n^w}{V_r}) + 2F\Phi] dn^1. \quad (18.4)$$

Po scałkowaniu równania (18.4), wyrażeniu liczby moli n^α za pośrednictwem masy m^α składnika α

$$n^1 = m^1/M_a, \quad n^w = m^w/M_w, \quad (18.5)$$

oraz uwzględnieniu wzoru (18.1) i zależności

$$\rho^1 = m^1/V, \quad \rho_w = m^w/V_r, \quad (18.6)$$

otrzymuje się związek

$$A_r = \frac{\mu^1}{M_a} m^1 + \frac{RT}{M_a} m^1 \ln\left(\frac{\rho^1}{\tilde{w}_b M_a}\right) - \frac{RT}{M_a} m^1 \ln\left(\frac{\rho^1}{\tilde{w}_b M_a} + \frac{\rho_w}{M_w}\right) - \\ - \frac{RT}{M_w} m^w \ln\left(\frac{\rho^1}{\tilde{w}_b M_a} + \frac{\rho_w}{M_w}\right) + 2F\Phi \frac{m^1}{M_a} + B, \quad (18.7)$$

opisujący energię swobodną A_r roztworu o objętości V_r , w którym zawarta jest masa m^1 jonów żelaza. W zależnościach (18.5) - (18.7) M_a oznacza masę atomową żelaza, M_w - masę cząsteczkową wody, ρ^1 - gęstość masy jonów żelaza, B - stałą całkowania. Następnie określa się gęstość materiału zastępczego, odwzorowującego otulinę betonową (pomijając stałą gęstość szkieletu)

$$\rho = \rho^1 + \rho^2 + \rho^3, \quad (18.8)$$

oraz koncentrację jonów żelaza w materiale zastępczym

$$C^1 = \rho^1 / \rho = m^1 / \sum_{\alpha} m^{\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (18.9)$$

gdzie ρ^2 jest gęstością jonów wodorotlenowych uczestniczących w procesie, ρ^3 - gęstością produktów reakcji, $\sum_{\alpha} m^{\alpha}$ - masą materiału zastępczego o objętości V. Podstawiając związki (18.8), (18.9) do równania (18.7) oraz uwzględniając zależność (18.1) wyznacza się energię swobodną A jednostki masy materiału zastępczego

$$A = \frac{A_r}{\sum_{\alpha} m^{\alpha}} = \frac{\dot{A}^1}{M_a} C^1 + \frac{RT}{M_a} C^1 \ln \left(\frac{\rho}{\tilde{w}_b M_a} C^1 \right) - \frac{RT}{M_a} C^1 \ln \left(\frac{\rho}{\tilde{w}_b M_a} C^1 + \frac{\gamma_w}{M_w} \right) - \\ - \frac{RT \tilde{w}_b \gamma_w}{M_w \rho} \ln \left(\frac{\rho}{\tilde{w}_b M_a} C^1 + \frac{\gamma_w}{M_w} \right) + \frac{2P\Phi}{M_a} C^1 + \frac{B}{\sum_{\alpha} m^{\alpha}}. \quad (18.10)$$

Na podstawie wyprowadzonych w rozdziale poprzednim ograniczeń wynikających z analizy nierówności rezydualnej procesu, określa się potencjał elektrochemiczny $\mathcal{M}^1$ oraz strumień masy $\dot{A}^1$ jonów żelaza, dyfundujących w materiale homogenicznym odwzorowującym otulinę betonową. Wykonując różniczkowanie wyrażenia (18.10) względem koncentracji C^1 , uzyskuje się potencjał elektrochemiczny jonów żelaza

$$\mathcal{M}^1 = \frac{\partial A}{\partial C^1} = \frac{\dot{A}^1}{M_a} + \frac{RT}{M_a} \left[\ln \left(\frac{\rho}{\tilde{w}_b M_a} C^1 \right) - \ln \left(\frac{\rho}{\tilde{w}_b M_a} C^1 + \frac{\gamma_w}{M_w} \right) \right] + \frac{2P}{M_a} \Phi. \quad (18.11)$$

Konfrontacja wyprowadzonych zależności z postulowaną w analizie nierówności rezydualnej postacią funkcji opisującej energię swobodną ośrodka $A = A(C^1, C^2, C^3, T, \text{grad}\Phi)$ ukazuje przyjęte uproszczenia. Zgodnie ze wzorem (18.10) energię swobodną określa bowiem funkcja jedynie koncentracji jonów żelaza C^1 oraz potencjału pola elektrostatycznego Φ . Uzyskany rezultat jest konsekwencją aproksymacji energii swobodnej otuliny zbrojenia energią swobodną roztworu zawartego w porach betonu oraz zastosowania klasycznego opisu potencjału elektrochemicznego składników roztworu. Potencjał ten zwykle definiuje wyrażenie z niezależnym składnikiem chemicznym i elektrycznym - por. wzór (18.2). Stosowany powszechnie rozkład na część chemiczną i elektryczną w rzeczywistości nie jest możliwy, ponieważ chemiczne oddziaływanie cząsteczek z otoczeniem ma również charakter elektryczny - Koryta, Dvorak, Boháčková [21].

Związek (18.11) podstawia się do zależności (18.12), spełniającej nierówność rezydualną procesu

$$\mathbf{j}^1 = -D^1 \text{ grad } M^1, \quad (18.12)$$

i po zróżniczkowaniu oraz wprowadzeniu parametru pomocniczego

$$\xi = \frac{\tilde{w}_w \gamma_w M_a}{\varphi M_w}, \quad (18.13)$$

uzyskuje się równanie określające strumień $\mathbf{j}^1$ masy jonów żelaza

$$\mathbf{j}^1 = -D^1 \left[\frac{RT}{M_a} \left(\frac{1}{C^1} - \frac{1}{C^1 + \xi} \right) \text{ grad } C^1 + \frac{2P}{M_a} \text{ grad } \Phi \right]. \quad (18.14)$$

We wzorach (18.12) i (18.14) D^1 jest funkcyjnym współczynnikiem elektrodyfuzji jonów żelaza.

19. Równanie przepływu jonów żelaza

Upraszczając równanie bilansu masy jonów żelaza (13.16) oraz produktu korozji (13.18)

$$\varphi \dot{C}^1 = R^1 - \text{div } \mathbf{j}^1, \quad R^1 < 0, \quad (19.1)$$

$$\varphi \dot{C}^3 = R^3, \quad R^3 > 0, \quad (19.2)$$

gdzie symbol $(\cdot)$ oznacza pochodną względem czasu, R^1, R^3 - źródła masy jonów żelaza 1 i produktu korozji 3, określa się równanie przepływu jonów żelaza. Równanie przepływu ujmując koncentrację jonów żelaza za pośrednictwem właściwości materiałowych ośrodka. Na podstawie tego równania można poszukiwać pól koncentracji C^1 jonów żelaza przy znanym współczynniku elektrodyfuzji D^1 lub obliczać współczynnik elektrodyfuzji D^1 jonów żelaza, przy wyznaczonych doświadczalnie rozkładach koncentracji C^1 . Uwzględniając prawo stałości składu związku chemicznego (13.23), źródło masy R^1 jonów żelaza wyraża się za pomocą źródła masy R^3 produktu korozji, i zgodnie z równaniem (19.2) otrzymuje się zależność

$$R^1 = - \frac{M_a}{M_p} R^3 = - \frac{M_a}{M_p} \varphi \dot{C}^3, \quad (19.3)$$

gdzie M_p jest masą cząsteczkową produktu korozji zbrojenia. Do równania (19.1) podstawia się wyrażenia (18.14) i (19.3) uzyskując związek

$$\varphi \dot{C}^1 = - \frac{M_a}{M_p} \varphi \dot{C}^3 + \text{div} \left\{ D^1 \left[\frac{RT}{M_a} \left(\frac{1}{C^1} - \frac{1}{C^1 + \xi} \right) \text{grad } C^1 + \frac{2F}{M_a} \text{grad } \Phi \right] \right\}. \quad (19.4)$$

Otoczenie pręta zbrojeniowego parametryzuje się układem współrzędnych walcowych - rys. 20. Kierunki przepływu poszczególnych jonów, wytyczone układem sieci kapilar oraz kierunkiem działania sił pola elektrostatycznego i stężeniowego, aproksymuje się uśrednionym kierunkiem zasadniczym, uwzględniając tendencję przemieszczania się jonów promieniście od powierzchni zbrojenia. Przyjmuje się zastosowane w schemacie lokalnego makroogniwa korozyjnego założenie równomiernego przebiegu reakcji anodowej na powierzchni zbrojenia (por. punkt 9) oraz izotropię materiału zastępczego, modelującego sieć porów kapilarnych i żelowych betonu.

Zgodnie z tymi założeniami na odcinku określonym współrzędnymi

$$-0,5 s_w \leq z \leq 0,5 s_w, \quad (19.5)$$

rozkład koncentracji C^1 tworzy rodzinę współśrodkowych powierzchni walcowych, spełniających warunki

$$C^1(\xi) \Big|_{r \geq 0,5d} = \text{const.}, \quad C^1(z) \Big|_{r \geq 0,5d} = \text{const.} \quad (19.6)$$

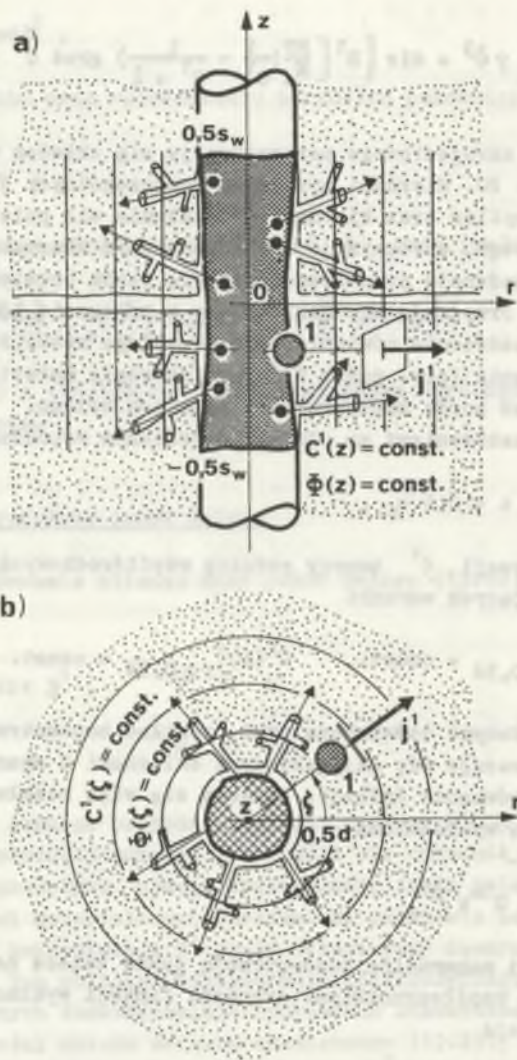
Nie dysponując danymi doświadczalnymi, rozkład koncentracji $C^1(r)$ wzdłuż promienia r szacuje się najprostszymi związkami o charakterze zbliżonym do rozwiązania równania dyfuzji. Zakłada się więc rozkład koncentracji C^1 zgodny z funkcją wykładniczą - rys. 21a

$$C^1(r, t) = C^{1m} e^{-\beta \lambda}, \quad (19.7)$$

gdzie C^{1m} jest maksymalną koncentracją jonów żelaza na styku zbrojenia z betonem, β - współczynnikiem. Argument funkcji wykładniczej (19.7) wyraża znana relacja

$$\lambda = \frac{r - 0,5d}{\sqrt{t}}, \quad r \geq 0,5d, \quad (19.8)$$

stanowiąca charakterystyczny parametr równania dyfuzji. W zależności (19.8) d oznacza średnicę wkładki zbrojeniowej, natomiast t - czas.



Rys. 20. Model otoczenia pręta zbrojeniowego z układem współrzędnych walcowych oraz warstwie hipotetycznego rozkładu koncentracji i pola elektrostatycznego

a) widok wzdłuż osi wkładki, b) przekrój poprzeczny

Fig. 20. Model of surroundings of the reinforcement bar with cylindrical coordinate system and contours of hypothetical concentration distribution and electrostatic field

a) a view along the centre line of a bar, b) a cross-section

oraz masę produktu korozji 3

$$m^3 = A_0 \int_{0,5d}^{h+0,5d} \rho C^3 dr = Zm^1. \quad (19.13)$$

Masę jonów wodorotlenowych 2 (powstających w procesie katodowym, a nie związanych w produkcie syntezy) wyznacza się zgodnie z pierwszym prawem Faradaya zależnością

$$m^2 = \frac{k_a}{k_k} m^1. \quad (19.14)$$

W powyższych związkach A_0 oznacza uśrednioną powierzchnię całkowitą przekroju poprzecznego przez wszystkie kapilary, którymi następuje przepływ (por. wzór (10.2)), natomiast k_a , k_k są równoważnikami elektrochemicznymi żelaza i jonów wodorotlenowych.

Sumując wyrażenia (19.12), (19.13) i (19.14) oraz porównując z masą ośrodka obliczoną według wzoru

$$\sum_{\alpha} m^{\alpha} = \rho V = \rho A_0 h = \rho A_0 \lambda_h \sqrt{t}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (19.15)$$

wyznacza się współczynnik proporcjonalności

$$Z = \frac{\beta \lambda_h}{C^{1m}(1 - e^{-\beta \lambda_h})} - \frac{k_a}{k_k} - 1. \quad (19.16)$$

Maksymalną koncentrację jonów żelaza na styku zbrojenia z betonem C^{1m} określa się uwzględniając ograniczenia limitujące istnienie swobodnych jonów żelaza w roztworze zasadowym. Ponieważ przejściu atomów żelaza z sieci krystalicznej do roztworu w porach betonu towarzyszy natychmiast reakcja powodująca powstawanie stosunkowo trudno rozpuszczalnego wodorotlenku żelazawego, więc maksymalną liczbę swobodnych jonów żelaza, które mogą istnieć w roztworze wyznacza się na podstawie rozpuszczalności tego wodorotlenku ze wzorów (4.5), (4.6). Stosując zależność (18.1) określa się maksymalną gęstość ρ^{1m} jonów żelaza w ośrodku zastępczym oraz maksymalną koncentrację C^{1m}

$$\rho^{1m} = \frac{m^{1m}}{V} = \tilde{n}_b M_a [Fe^{2+}_{(o)}], \quad C^{1m} = \rho^{1m} / \rho. \quad (19.17)$$

Uwzględnia się, że masa ośrodka zastępczego równa się masie produktów reakcji elektrodowych na powierzchni zbrojenia. Natężenie prądu $I(t)$ w lokalnym ogniwie korozyjnym opisuje się zależnościami (10.7) i (10.9), następnie według pierwszego prawa Faradaya wyznacza się gęstość ρ ośrodka zastępczego ze związku

$$\rho = \frac{\sum m^{\alpha}}{V} = \frac{k_a + k_k}{V} \int_0^t I \, d\tau = \frac{2(k_a + k_k) I_m^{\alpha} \phi_0 \sqrt{t}}{A_0 h}, \quad \tau \in [0, t]. \quad (19.18)$$

Gradient potencjału pola elektrostatycznego szacuje się w sposób stosowany w modelu lokalnego makroogniwa korozyjnego (por. punkt 9).

Zakłada się stałe wartości potencjałów elektrodowych na całej powierzchni stref reakcji elektrochemicznych oraz ujmuje się drogę przepływu jonów przez kapilary uśrednioną odległością l_{φ} między tymi strefami. Przebieg funkcji opisującej potencjał pola elektrostatycznego $\Phi(r, \zeta, z)$ aproksymuje się zgodnie z zasadniczym kierunkiem przepływu jonów żelaza (por. rys. 20). Przyjmuje się, że wokół wkładki zbrojeniowej na odcinku $-0,5 s_w \leq z \leq 0,5 s_w$ potencjał pola elektrostatycznego odwzorowują koncentryczne powierzchnie walcowe, spełniające warunki

$$\Phi(\zeta)|_{r \geq 0,5d} \approx \text{const.}, \quad \Phi(z)|_{r \geq 0,5d} \approx \text{const.} \quad (19.19)$$

Wzdłuż promienia r potencjał $\Phi(r)$ określony jest funkcją liniową - rys. 21b. Na styku zbrojenia z betonem funkcja liniowa przyjmuje wartość równą napięciu U , natomiast zeruje się w miejscach h_{Φ} odpowiadających uśrednionej odległości l_{φ} między strefami o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych

$$\Phi(r=0,5d) = U, \quad \Phi(r) \geq 0,5d + l_{\varphi} \approx 0. \quad (19.20)$$

Drugi warunek (19.20) oznacza zaniknięcie wpływu pola elektrostatycznego w odległości $h_{\Phi} \approx l_{\varphi}$ od powierzchni zbrojenia. Występujące w zależności (19.4) gradienty i dywergencje pól wyrażono operatorem nabra w układzie współrzędnych walcowych

$$\text{grad} = \nabla, \quad \text{div} = \nabla, \quad \nabla = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{\partial}{\partial z}. \quad (19.21)$$

Uwzględniając warunki (19.6) i (19.19) oraz funkcję liniową według rysunku 21b, określono związki

$$\nabla C^1 = \frac{\partial C^1}{\partial r}, \quad \nabla \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial r} \approx -\frac{U}{l_{\varphi}} = -\frac{U_m^{\alpha} \phi_0}{l_{\varphi}}, \quad (19.22)$$

gdzie u^m jest napięciem maksymalnym w początkowym okresie czasu $t \leq t_0$, natomiast ϕ - funkcją ujmującą wpływ czasu - por. wzór (10.7). Wzory (19.11) i (19.22) podstawia się do równania (19.4) otrzymując równanie przepływu jonów żelaza

$$\dot{C}^1 = \kappa_d \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D^1 \left[RT \left(\frac{1}{C^1} - \frac{1}{C^1 + \xi} \right) \frac{\partial C^1}{\partial x} - \frac{2Fu^m\phi}{1\varphi} \right] \right\}, \quad (19.23)$$

w którym parametr pomocniczy κ_d wyrażony jest zależnością

$$\kappa_d = \left[\rho M_a \left(1 + z \frac{M_a}{M_p} \right) \right]^{-1}. \quad (19.24)$$

20. Współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza

Wyznacza się współczynnik elektrodyfuzji D^1 jonów żelaza w ośrodku zastępczym odwzorowującym pory kapilarne i żelowe otuliny zbrojenia. Współczynnik ten stanowi podstawowy parametr równania przepływu (19.23). Przeważnie współczynnik dyfuzji roztworów w ciałach kapilarno-porowatych określa się za pośrednictwem współczynnika dyfuzji swobodnej oraz mnożników ujmujących wzrost lepkości cieczy, mechaniczne blokowanie strumienia dyfuzyjnego szkieletem i hamowanie przepływu oddziaływaniem nieruchomych ścianek kapilar. Współczynnik dyfuzji swobodnej wyznacza się metodami doświadczalnymi. Obszerne omówienie sposobów modelowania wpływu kapilar pod-
czas określania tych współczynników zawiera monografia Aksielruda i Altszulera [2]. Zawarte w niej postulaty mogą być przydatne w przyszłych, precyzyjniejszych opisach cech materiałowych ośrodka zastępującego otulinę zbrojenia. Ponieważ w obecnym etapie badań otulinę betonową odwzorowuje się materiałem homogenicznym, więc współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza D^1 można określić analitycznie metodą Boltzmana. Metoda Boltzmana była stosowana do opisu procesu dyfuzji w metalach - por. Boksztajn [4] a Hladik [17] posługiwał się nią wyznaczając współczynnik dyfuzji w elektrolitach stałych.

Wykonując przekształcenia

$$\frac{\partial}{\partial t} = - \frac{\lambda}{2\xi} \frac{d}{d\lambda}, \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d}{d\lambda}, \quad (20.1)$$

równanie różniczkowe cząstkowe (19.23) sprowadza się do równania różniczkowego zwyczajnego

$$- \frac{\lambda}{2} \frac{dC^1}{d\lambda} = \kappa_d \frac{d}{d\lambda} \left\{ D^1 \left[RT \left(\frac{1}{C^1} - \frac{1}{C^1 + \xi} \right) \frac{dC^1}{d\lambda} - \frac{2Fu^m\phi_0}{1\varphi} \right] \right\}. \quad (20.2)$$

Funkcję rozkładu koncentracji (19.7) różniczkuje się względem współrzędnej λ

$$\frac{dC^1}{d\lambda} = -\beta C^{1m} e^{-\beta\lambda}, \quad (20.3)$$

zależności (19.7) i (20.3) podstawia się do równania (20.2), po czym obustronnie całkuje

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \beta C^{1m} \int_0^\lambda \lambda e^{-\beta\lambda} d\lambda = \kappa_d \int_0^\lambda d \left\{ D^1 \left[RT \left(\frac{1}{C^{1m} e^{-\beta\lambda}} - \frac{1}{C^{1m} e^{-\beta\lambda} + \xi} \right) \cdot \right. \right. \\ \left. \left. \cdot (-\beta C^{1m} e^{-\beta\lambda}) - \frac{2F\mu^m \phi_0}{1\varphi} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (20.4)$$

Po wykonaniu całkowania otrzymuje się równanie

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} C^{1m} \left[\frac{1}{\beta} - (\lambda + \frac{1}{\beta}) e^{-\beta\lambda} \right] = \kappa_d \left\{ D^1(\lambda) \left[-\beta RT \left(1 - \frac{C^{1m} e^{-\beta\lambda}}{C^{1m} e^{-\beta\lambda} + \xi} \right) - \frac{2F\mu^m \phi_0}{1\varphi} \right] - \right. \\ \left. - D^1(\lambda=0) \left[-\beta RT \left(1 - \frac{C^{1m}}{C^{1m} + \xi} \right) - \frac{2F\mu^m \phi_0}{1\varphi} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (20.5)$$

o dwóch niewiadomych: współczynniku elektrodyfuzji $D^1(\lambda=0)$ na styku powierzchni zbrojenia z betonem oraz współczynniku elektrodyfuzji $D^1(\lambda)$ w dowolnym punkcie. Współczynnik dyfuzji na brzegu wkładki stanowi w każdym przypadku wielkość stałą, gdyż określany jest w miejscu o stałej maksymalnej koncentracji początkowej C^{1m} jonów żelaza $D^1(\lambda=0) = D^1(C^{1m})$. W celu wyznaczenia tego współczynnika rozważa się przypadek szczególny. Zakłada się, że w odpowiednio długim okresie czasu od rozpoczęcia procesu $t_h \gg 0$ zasięg h elektrodyfuzji obejmuje punkty, w których pole elektrostatyczne zanika ($h = h_\phi$) - rys. 21a. Podstawiając do równania (20.5) współrzędną zakresu przepływu elektrodyfuzyjnego w czasie t_h ($\lambda = \lambda_h$)

$$\lambda_h = \frac{h_\phi}{\sqrt{t}} \approx \frac{1\varphi}{\sqrt{t}}, \quad r = 0,5d + 1\varphi, \quad (20.6)$$

oraz uwzględniając, że w punkcie λ_h następuje zerowanie się potencjału pola elektrostatycznego oraz pochodnej rozkładu koncentracji

$$\Phi(r) \Big|_{r=0,5d+1\varphi} \approx 0, \quad -\beta C^{1m} e^{-\beta\lambda_h} = \frac{dC^1}{dr} \Big|_{r=0,5d+1\varphi} \approx 0 \quad (20.7)$$

eliminuje się pierwszy składnik prawej strony równania (20.5).

Uzyskuje się wyrażenie

$$\frac{1}{2} C^{Im} \left[\frac{1}{\beta} - (\lambda_h + \frac{1}{\beta}) e^{-\beta \lambda_h} \right] = \chi_d D^1(\lambda=0) \left[\beta RT \left(1 - \frac{1}{1 + \xi / C^{Im}} \right) + \frac{2 F u^m \phi_0}{1 \varphi} \right], \quad (20.8)$$

z którego można obliczyć współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza na styku z wkładką zbrojeniową

$$D^1(\lambda=0) = D^1(C^{Im}) = \frac{C^{Im} \left[\frac{1}{\beta} - (\lambda_h + 1/\beta) e^{-\beta \lambda_h} \right]}{2 \chi_d \left[\beta RT \left(1 - \frac{1}{1 + \xi / C^{Im}} \right) + \frac{2 F u^m \phi_0}{1 \varphi} \right]}. \quad (20.9)$$

Związek (20.9) podstawia się do równania (20.5), wprowadza się parametr pomocniczy

$$\psi^1 = \frac{\xi \beta \lambda}{C^{Im}}, \quad (20.10)$$

a następnie określa się współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza w dowolnym punkcie

$$D^1(\lambda) = D^1(C^1) = \frac{C^{Im} \left[(\lambda + 1/\beta) e^{-\beta \lambda} - (\lambda_h + 1/\beta) e^{-\beta \lambda_h} \right]}{2 \chi_d \left(\frac{\beta RT \psi^1}{1 + \psi^1} + \frac{2 F u^m \phi_0}{1 \varphi} \right)} \quad (20.11)$$

21. Przykład liczbowy

Obliczenia ilustrujące metodę określania współczynnika elektrodyfuzji D^1 jonów żelaza w otulinie betonowej wykonano stosując założenia i wyniki przykładów liczbowych zamieszczonych w rozdziale drugim. Rozważono proces zachodzący w otoczeniu jednej wkładki zbrojeniowej o średnicy $d = 5$ mm, po upływie $t = 10$ lat. Uwzględniono następujące dane wyjściowe: okresowe zwilżanie elementu żelbetowego 0,1 n roztworem NaCl z częstością 150 cyklów w ciągu 6 miesięcy, temperaturę $t = 18^\circ\text{C}$, rozwartość rys $a_r = 0,5$ mm, sumaryczną powierzchnię przekroju poprzecznego kapilar, przez którą następuje przepływ $A_0 = 3,927$ cm², uśrednioną odległość między strefami o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych $l_\varphi = 2,0$ cm, maksymalne natężenie prądu $I^m = 44,62$ μA i maksymalne napięcie $U^m = 0,4547$ V (przy naprężeniu i odkształceniu w zbrojeniu różnym od zera).

Przyjęto gramatom żelaza $M_a = 55,85$ g, gramocząsteczkę wodorotlenową $M_k = 17$ g, gramocząsteczkę wodorotlenku żelazawego $M_p = 89,85$ g oraz liczbę Faradaya $F = 96\,500$ C, po czym obliczono równoważniki elektrochemiczne

$$k_a = \frac{M_a}{2F} = \frac{55,85}{2 \cdot 96500} = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ g/C} = 9,12 \cdot 10^{-3} \text{ g/}\mu\text{A} \cdot \text{rok},$$

$$k_k = \frac{M_k}{F} = \frac{17}{96500} = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ g/C} = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ g/}\mu\text{A} \cdot \text{rok}.$$

Zakładając, że po upływie $t_h = 20$ lat jony żelaza osiągną odległość $h_\phi = l_\phi = 2,0$ cm od powierzchni zbrojenia, według zależności (20.6) określono współrzędną zakresu elektrodyfuzji $\lambda_h = 2/\sqrt{20} = 0,447 \text{ cm}/\sqrt{\text{rok}}$, a następnie zgodnie ze wzorem (19.9) zasięg elektrodyfuzji w czasie $t = 10$ lat, $h = 0,447\sqrt{10} = 1,41$ cm. Parametr ϕ_0 oszacowano na podstawie zestawionych w artykule [28] danych doświadczalnych, opisujących przypadek okresowego zwilżania elementu żelbetowego wodą wodociągową z częstością 100 cykli w roku. Z wykresu (rozwartość rysy $a_r = 0,5$ mm) odczytano wartości pochodnych

$$\left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t_0=2 \text{ lata}} = 0,0149 \frac{\text{cm}}{\text{rok}}, \quad \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t=10 \text{ lat}} = 0,0011 \frac{\text{cm}}{\text{rok}},$$

za pośrednictwem których obliczono według wzoru (10.7), (10.9)

$$\phi(t=10 \text{ lat}) = \frac{0,0011}{0,0149} = 0,0738 \approx \frac{\phi_0}{\sqrt{10}} \rightarrow \phi_0 = 0,233 \sqrt{\text{rok}}.$$

Na podstawie zależności (19.18) wyznaczono gęstość ośrodka w czasie $t = 10$ lat

$$\rho = \frac{2(9,12 + 5,55) \cdot 10^{-3} \cdot 44,62 \cdot \sqrt{10}}{2,927 \cdot 1,41} = 0,748 \text{ g/cm}^3 = 0,748 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3.$$

Uwzględniając wilgotność betonu $w_b = 3\%$ oraz gęstości w stanie naturalnym wody $\gamma_w = 1000 \text{ g/dm}^3$ i betonu $\gamma_b = 2200 \text{ g/dm}^3$, określono zgodnie ze wzorem (18.1) $\tilde{w}_b = 0,03 \cdot 2200/1000 = 0,066$.

Założono, że na odcinku reakcji anodowej roztwór w porach otuliny betonowej charakteryzuje się $\text{pH} = 8$. Z pracy [49] odczytano iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku żelazawego $L_{\text{Fe(OH)}} = 4,8 \cdot 10^{-16}$ w temperaturze $t = 18^\circ\text{C}$, po czym stosując wzory (4.5)² i (19.17) obliczono maksymalne stężenie molowe w roztworze $[\text{Fe}_{(c)}^{2+}]$ i maksymalną koncentrację w ośrodku zastępczym C^{1m} jonów żelaza

$$[Fe^{2+}_{(o)}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-16}}{(10^{8-14})^2} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

$$C^{1m} = \frac{0,066 \cdot 55,85 \cdot 4,8 \cdot 10^{-4}}{0,748 \cdot 10^3} = 2,365 \cdot 10^{-6}.$$

Przyjmując w argumentach funkcji rozkładu koncentracji $\rho = 1 \sqrt{\text{rok/cm}}$, wyznaczono według związku (19.16) współczynnik proporcjonalności Z

$$Z = \frac{1 \cdot 0,447}{2,365 \cdot 10^{-6} (1 - e^{-1 \cdot 0,447})} - \frac{5,55}{9,11} - 1 = 5,243 \cdot 10^5,$$

zgodnie z zależnością (19.24) parametr pomocniczy κ_d

$$\kappa_d = [0,748 \cdot 55,85 (1 + 5,243 \cdot 10^5 \frac{55,85}{89,85})]^{-1} = 7,345 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}^2,$$

oraz uwzględniając gramocząsteczkę wody $M_w = 18 \text{ g}$, na podstawie zależności (18.13) współczynnik ξ

$$\xi = \frac{0,066 \cdot 1 \cdot 55,85}{0,748 \cdot 18} = 0,274.$$

Wybrano położenie rzędnej punktu, w którym określa się wartość funkcji współczynnika elektrodyfuzji $r = 0,5d + 1/3 h \approx 0,70 \text{ cm}$ i ze wzorów (19.8), (20.10) obliczono

$$\lambda = \frac{0,7 - 0,5 \cdot 0,5}{\sqrt{10}} = 0,142 \text{ cm}/\sqrt{\text{rok}},$$

$$U^1 = \frac{0,274 \cdot e^{1 \cdot 0,142}}{2,365 \cdot 10^{-6}} = 13,35 \cdot 10^4.$$

Następnie przyjęto uniwersalną stałą gazową $R = 8,317 \text{ J/}^\circ\text{K}$ oraz temperaturę absolutną $T = 291^\circ\text{K}$ ($t = 18^\circ\text{C}$); określono

$$RT = 8,317 \cdot 291 = 2420,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{sek}^2 = 2,41 \cdot 10^{25} \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{rok}^2,$$

$$Fu^u = 96500 \cdot 0,4547 = 43\,880 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{sek}^2 = 43,64 \cdot 10^{25} \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{rok}^2,$$

po czym zgodnie z zależnością (20.11) wartość współczynnika elektrodyfuzji D^1 w chwili $t = 10 \text{ lat}$ i punkcie o wybranej współrzędnej $r = 0,7 \text{ cm}$

$$D^1 = \frac{2.365 \cdot 10^{-6} [(0.142 + 1)e^{-1.0,142} - (0.447 + 1)e^{-1.0,447}]}{2.7,345 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1.2,41 \cdot 10^{25} \cdot 13,35 \cdot 10^4}{1 + 13,35 \cdot 10^4} + \frac{2.43,64 \cdot 10^{25} \cdot 0.233}{2,0} \right)} =$$

$$= 8,37 \cdot 10^{-27} \frac{\text{g} \cdot \text{rok}}{\text{cm}^3}.$$

Analogicznie wyznacza się wartości w innych miejscach, otrzymując przebieg funkcji opisującej współczynnik elektrodyfuzji jonów żelaza w otulinie betonowej. Uzyskany wynik może być traktowany także jako wartość uśredniona w rozważanej chwili t .

WYDAWCA: WYDZIAŁ INŻYNIERSTWA

WYDZIAŁ INŻYNIERSTWA
WYDZIAŁ INŻYNIERSTWA

47- 2222

Część trzecia

MODEL MECHANICZNY

USZKODZONYCH KOROZYJNIE USTROJÓW ŻELBETOWYCH

Rozdział piąty

WPŁYW PROCESÓW KOROZYJNYCH NA STAN NAPRĘŻENIA W ZBROJENIU KONSTRUKCJI ŻELBETOWYCH

22. Wstęp

Zagrożenie korozyjne zbrojenia wywołują nie tylko procesy elektrodowe w lokalnych makroogniwach, powstające wokół zarysowań otuliny. Inny przejaw korozji związany jest z adsorbcyjnym działaniem jonów i cząsteczek powierzchniowo-aktywnych, które mogą znajdować się w roztworze wodnym (elektrolicie) występującym w rysach i porach betonu. Zaadsorbowane na powierzchni zbrojenia jony, wnikać przez defekty w głąb struktury, wpływają na zmiany właściwości mechanicznych metalu. Całokształt destrukcyjnych zjawisk wewnętrznych zalicza się do korozji naprężeniowej, powodującej między innymi zmniejszenie granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie oraz odkształcalności stali. Na występowanie tego typu procesów w zbrojeniu konstrukcji żelbetowych zwróciła uwagę także Ostapiukowa [40] podkreślając, że korozji powierzchniowej wkładki towarzyszy zmiana cech plastycznych na kruche. Istotnie, wywołane korozją naprężeniową mikroszczeliny, rozwijając się na ogół prostopadle do kierunku działania naprężenia rozciągającego, doprowadzają w ostateczności do pęknięcia stali. Pęknięcie przebiega przeważnie w sposób makroskopowo kruchy, mimo że w warunkach normalnych materiał wykazuje dużą plastyczność - por. Flis [11]. Z tego powodu w opisie sił przekrojowych uszkodzonego korozją elementu żelbetowego, oprócz zmian powierzchni przekroju poprzecznego wkładki, należy ująć rozwój mikroszczelin w strukturze zbrojenia.

Celem rozdziału piątego jest określenie uśrednionego stanu naprężenia oraz wytrzymałości obliczeniowej stali zbrojeniowej w konstrukcjach żelbetowych, poddanych działaniu korozji. W modelu uwzględniono efekty korozji powierzchniowej oraz naprężeniowej. Rozważania poprzedzono zwięzłym opisem mechanizmów powstawania mikroszczelin, zwłaszcza w stalach niskowęglowych. Funkcję określającą zmiany w czasie wytrzymałości obliczeniowej zbrojenia uszkodzonego korozją uzyskano, stosując rozwiązania przedstawione w rozdziale pierwszym oraz podane przez Kaczanowa [18] i Rabotnowa [51] równania kinetyki wzrostu szczelin przy pełzaniu w jednoosiowym stanie naprężenia. Przyjęty model skonfrontowano z wynikami własnych badań doświadczalnych, w trakcie których oszacowano współczynniki materiałowe oraz

określono uszkodzenia wewnętrzne w stali zbrojeniowej, poddanej wpływowi naprężenia i wybranych substancji agresywnych.

23. Mechanizmy i modele korozji naprężeniowej

W stali niskowęglowej, którą stosuje się na wkładki zbrojeniowe do konstrukcji żelbetowych, korozja naprężeniowa wywołuje pękanie o przebiegu międzykrystalicznym - rys. 22a. Przeprowadzane dla potrzeb metalurgii badania nie ustaliły jednoznacznych przyczyn pęknięcia korozyjnego. W opisach procesów niszczących przebieg pęknięcia modelowano zjawiskami o charakterze elektrochemicznym, mechanicznym oraz adsorbcyjnym. Wyczerpujące omówienie poszczególnych modeli zawierają monografie Shreire [54], Uhliga [65], Karpienki, Wasilenki [20].

W modelach elektrochemicznych zakładano, że utrata spójności metalu następuje wzdłuż pasm wtrąceń lub zaburzeń struktury (granic ziaren, dyslokacji), przybierających w obecności pewnych substancji i naprężeń rozciągających charakter anodowy względem podstawowego składnika metalu - rys. 22b. Mechanizm elektrochemiczny sugerowany był stwierdzonymi doświadczalnie ujemnymi wartościami potencjału elektrodowego przy granicach, w porównaniu z potencjałem wnętrza ziaren oraz wzrostem różnicy potencjałów spowodowanych odkształceniami metalu. W przypadkach braku wtrąceń międzymetalicznych przyjmowano, że anody powstają wskutek wydzielania nowej fazy lub segregacji atomów domieszkowych, wywołanych odkształceniem plastycznym w wierzchołkach szczelin - rys. 22c. Intensywny rozkład elektrochemiczny na czołach pęknięć wyjaśniano rozrywaniem ochronnych warstewek tlenkowych naprężeniami rozciągającymi i odsłanianiem na działanie czynników korozyjnych ciągle nowych obszarów anodowych - rys. 22d. Dużą prędkość postępu frontu pęknięcia w stosunku do procesów zachodzących na bocznych powierzchniach szczeliny tłumaczono także przyspieszeniem rozpuszczania anodowego w wierzchołku, na skutek spiętrzenia naprężeń i wystąpienia lokalnie plastycznego "płynięcia" materiału (por. rys. 22c).

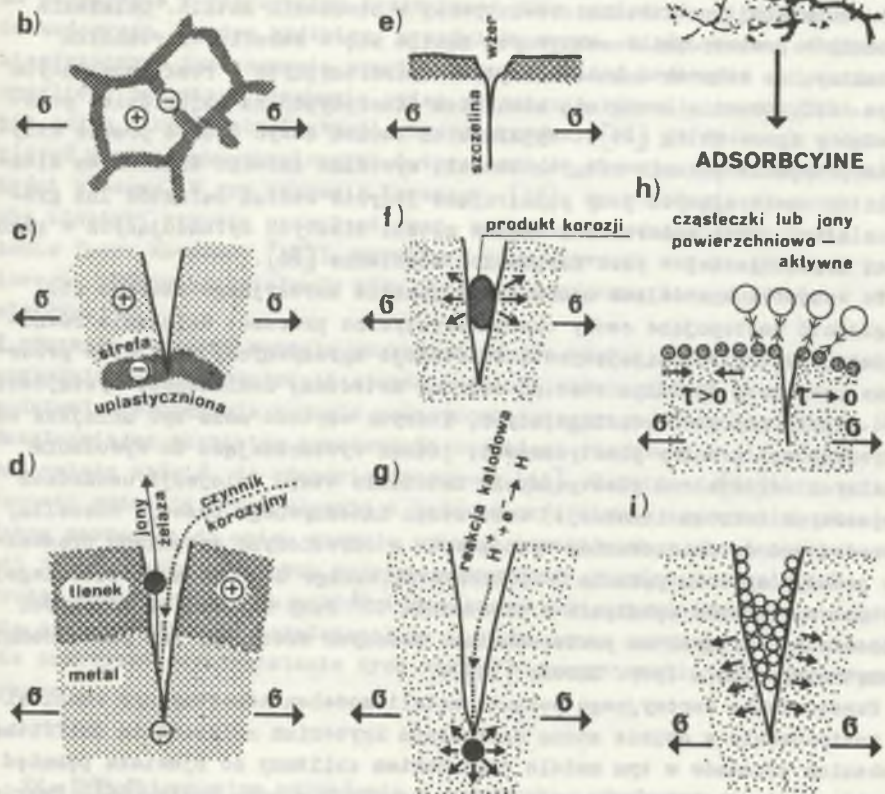
W modelach mechanicznych przyjmowano stopniowe rozrywanie struktury metalu, zainicjowane wżerami korozyjnymi na powierzchni zewnętrznej i rozprzestrzeniające się dzięki elektrochemicznemu usuwaniu barier wzrostu pęknięcia - rys. 22e. W innych poglądach głoszono, że rozwój szczelin następuje w wyniku sumowania się naprężeń pochodzących od obciążeń z lokalnymi naprężeniami spowodowanymi rozklinowującym działaniem produktów korozji - rys. 22f. Przyczyny pęknięć upatrywano też w dyfuzji wodoru atomowego wydzielającego się podczas lokalnych reakcji katodowych do silnie odkształconej strefy wierzchołka szczeliny i wywołania tym dużego ciśnienia w mikroporach - rys. 22g. Ponadto rozważano mechanizmy, w których naprężenie rozciągające nie miało znaczenia decydującego, lecz jedynie ułatwiało

MODELE

ELEKTROCHEMICZNE

MECHANICZNE

ADSORBCYJNE



Rys. 22. Schemat powstawania mikroszczelin korozyjnych w strukturze stali
 Fig. 22. The scheme of starting up the corrosive micro-gaps in the structure of steel

penetrację medium agresywnego w głąb metalu, wskutek rozwierania warstewek tlenkowych lub odcinków granic ziaren uszkodzonych korozją.

W modelach adsorbcyjnych zakładano, że pękanie wywołane jest osłabieniem wiązki kohezynnej między atomami metalu w wyniku działania składników aktywnych na powierzchnię defektów wewnętrznych - rys. 22h. Zjawisko takie, zwane efektem Rebintera, charakteryzuje się obniżeniem poziomu energii powierzchniowej metalu, co przy istnieniu naprężeń rozciągających ułatwia powstanie mikroszczelin. Efekt Rebintera może spowodować jedno-cząsteczkowa warstwa adsorbentu, która powstaje nawet przy znikomym stężeniu substancji powierzchniowo-aktywnej w otoczeniu metalu. Działanie składników powierzchniowo-aktywnych nasila się w strefie wierzchołka szczeliny, na wskutek sumowania wpływów adsorbcyjnych i rozklinowujących - rys. 22i. Obecnie uważa się mechanizm adsorpcyjny za najbardziej prawdopodobny (por. Uhlig [65]). Wyjaśnia on bowiem dosyć dobrze prawie wszystkie przypadki pęknięcia różnych metali, wywołane zarówno działaniem elektrolitów zawierających jony penetrujące jedynie wzdłuż defektów lub granic ziaren, jak i wodoru oraz atomów metali ciekłych dyfundujących w głąb sieci krystalicznej - por. Karpienko, Wasilenko [20].

We wszystkich modelach mechanizmów pęknięcia korozyjnego starano się uwzględnić następujące cechy charakterystyczne procesu: działanie równoczesne naprężeń rozciągających i substancji agresywnych; możliwość przzerwania pęknięcia w dowolnym stadium ochrony katodowej; konieczność wystąpienia dość dużych naprężeń rozciągających, których wartość może być mniejsza od makroskopowej granicy plastyczności, jednak wystarczająca do wywołania lokalnych odkształceń plastycznych; istnienie etapu inicjacji uszkodzeń miejscowych (okresu inkubacji) oraz etapu intensywnego rozwoju szczeliny, prowadzącego do zniszczenia; wystąpienie w określonych warunkach przeważanie jednego sposobu pęknięcia (międzykrystalicznego lub śródkrystalicznego); postępowanie czoła pęknięcia z prędkością 10^4 razy większą od prędkości procesów korozyjnych na powierzchniach bocznych szczeliny lub powierzchni zewnętrznej metalu (por. Shreir [54]).

Uzasadnienie korozyjnego pęknięcia metali modelem adsorbcyjnym umożliwiło zastosowanie w opisie stanu naprężenia kryterium zniszczenia Griffitha. Mechanizm procesów w tym modelu jest bowiem zbliżony do zjawiska pęknięć w szkło i innych podobnych materiałach kruchych - por. Uhlig [65]. Teoria Griffitha opisuje dobrze zniszczenie jedynie w amorficznych ciałach sprężystych. Natomiast na powierzchni kruchych prętów stali niskowęglowej występuje cienka (około 0,3 mm) warstwa wykazująca odkształcenia plastyczne. Z tego powodu opracowano takie kryterium zmodyfikowane, w którym oprócz energii powierzchniowej uwzględnia się pracę odkształcenia warstwy uplastycznionej - por. Rostoker, Caughey, Marcus [52], Łunarska [33]. Na przykład Braohet [6] przyjęła kryterium Griffitha badając wpływ naprężenia nominalnego na długość krytyczną rysy korozyjnej w zbrojeniu sprężającym, natomiast Ostapiukowa [40] zweryfikowała doświadczalnie współ-

czynnik intensywności naprężenia w tego typu zbrojeniu, poddanym działaniu substancji agresywnych i polaryzacji katodowej. W monografii Partona, Morozowa [43] przedstawiono opis rozwoju szczeliny w procesie tzw. kruchości wodorowej. Na podstawie równania dyfuzji określono koncentrację wodoru w obszarze wierzchołka, a następnie wyznaczono koncentrację krytyczną, jako funkcję współczynnika intensywności naprężenia.

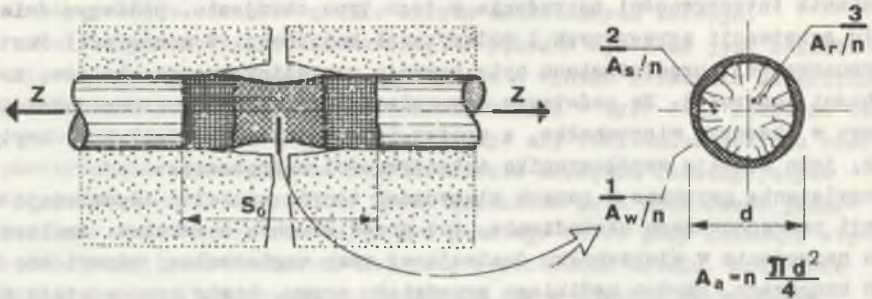
Rozwiązania uzyskane w ramach klasycznej teorii szczelin odpowiadają sytuacji zaawansowanego uszkodzenia, tuż przed kruchym zerwaniem. Analiza stanu naprężenia w wierzchołku dominującej rysy magistralnej odnosi się bowiem do końcowego, bardzo krótkiego przedziału czasu, kiedy proces staje się niestacystyczny. Zastosowanie rozwiązań kontynualnej mechaniki zniszczenia umożliwia natomiast uzyskanie opisu narastania szczelin korozyjnych w prawie całym okresie eksploatacji, rozpoczynającym się we wczesnym etapie obciążeń mechaniczno-chemicznych i trwającym do momentu zachwiania stateczności procesu. W tym zakresie Kaczanow [19], na podstawie własnego równania kinetyki wzrostu uszkodzeń przy pełzaniu w jednoosiowym stanie naprężenia (por. Kaczanow [18]), wyznaczył czas zerwania walcowego pręta metalowego, poddanego działaniu siły rozciągającej oraz innego metalu w stanie ciekłym.

W równaniu kinetyki wzrostu uszkodzeń współczynniki materiałowe zostały uzależnione od koncentracji atomów metalu ciekłego, którą określono na podstawie rozwiązania zadania początkowo-brzegowego równania dyfuzji. Uwzględniając charakter powstawania uszkodzeń struktury stali niskowęglowej należy sądzić, że równanie Kaczanowa [18], Rabotnowa [51] kinetyki wzrostu szczelin przy pełzaniu w jednoosiowym stanie naprężenia, stanowi dobre narzędzie do opisu rozwoju pęknięć korozyjnych w zbrojeniu konstrukcji żelbetowych, poddanych wpływom agresywnego chemicznie środowiska. Prosty sposób ustalania wartości współczynników materiałowych, na podstawie przeprowadzonego doświadczalnie pomiaru czasu zerwania próbek, umożliwia praktyczne wykorzystanie tych równań w prognozowaniu zmian sił wewnętrznych.

24. Uśredniony stan naprężenia w zbrojeniu uszkodzonym korozją

24.1. Parametr uszkodzenia

Uwzględnia się, że korozja zbrojenia występuje w otoczeniu rys otuliny betonowej i powoduje powstanie makrowzrów 1 na powierzchni n wkładek w przekroju żelbetowym oraz mikropęknięć 2 w strukturze stali - rys. 23. Siła rozciągająca Z przejmowana jest przez materiał nieuszkodzony 3. Strefa makrowzrów przemieszcza się w głąb przekroju wskutek powierzchniowych procesów elektrodowych, natomiast obszar mikropęknięć rozbudowuje się w wyniku działania mechanizmów korozji naprężeniowej.



Rys. 23. Schemat uszkodzeń korzyjnych w zbrojeniu stykającym się z betonem zarysowanym

Fig. 23. The scheme of corrosive damage in the concrete reinforcement being in touch with crack in concrete

Powierzchnię przekroju poprzecznego makrowłókier A_w wyznacza się za pośrednictwem masy m_a wyniesionej elektrochemicznie ze zbrojenia. Zakłada się, że rysy w otulinie są stosunkowo szerokie i korozja powierzchniowa nie przejawia tendencji do całkowitego zahamowania. Zgodnie z modelem przedstawionym w rozdziale pierwszym, natężenie prądu $I(t)$ w lokalnym ogniwie korozyjnym określa się zależnością

$$I(t) = I^m \phi(t) \approx I^m \frac{\phi_0}{\sqrt{t}}, \quad (24.1)$$

gdzie I^m jest maksymalnym natężeniem prądu w początkowym okresie, $\phi(t)$ - funkcja ujmująca wpływ czasu t , ϕ_0 - współczynnikiem stałym. Na podstawie pierwszego prawa Faradaya oblicza się masę ubytku wkładek w ustalonym przekroju poprzecznym

$$m_a = \int_0^t k_a I \, dt \approx 2 k_a I^m \phi_0 \sqrt{t}, \quad t \in [0, t], \quad (24.2)$$

a następnie aproksymując przekrój podłużny makrowłókier kształtem trójkątnym otrzymuje się maksymalną powierzchnię przekroju poprzecznego ubytków

$$A_w = \frac{8 k_a I^m \phi_0 \sqrt{t}}{s_0 \gamma_a}. \quad (24.3)$$

W powyższych zależnościach k_a oznacza równoważnik elektrochemiczny żelaza, γ_a - gęstość stali zbrojeniowej, s_0 - całkowitą długość uszkodzonego korozją odcinka zbrojenia (przyjmowana na podstawie wyników badań doświadczalnych).

Rozwój mikropęknięć korozyjnych w strukturze zbrojenia określa się za pośrednictwem parametru uszkodzenia ω , który według Odqvista, Hulta [39] stanowi stosunek powierzchni zniszczonej A_B do powierzchni początkowej A_0 w przekroju poprzecznym rozciąganego osiowo elementu

$$\omega = A_B / A_0 . \quad (24.4)$$

Ponieważ w otoczeniu rys otuliny betonowej korozja powierzchniowa redukuje początkowy przekrój poprzeczny prętów zbrojeniowych, więc powierzchnię A_0 wyraża się zależnością

$$A_0 = A_B - A_W , \quad (24.5)$$

gdzie A_B jest powierzchnią przekroju poprzecznego zbrojenia izolowanego od wpływów korozji.

Pomiar uszkodzenia ω opisuje się według Kaczanowa [18], Rabotnowa [51] równaniem różniczkowym

$$\frac{d\omega}{dt} = K [\sigma_a^*(t)]^\nu , \quad (24.6)$$

gdzie K, ν oznaczają współczynniki materiałowe, natomiast $\sigma_a^*(t)$ - naprężenie efektywne. Można zauważyć, że zależność (24.6) stanowi w istocie źródłowe równanie dyfuzji (bez członu przepływowego) i określa liczbę defektów tworzących się w jednostce objętości materiału oraz jednostce czasu. Przyjmując stałą wartość siły rozciągającej $Z = \text{const.}$ oraz uwzględniając wzory (24.3), (24.4) i (24.5) wyznacza się naprężenie efektywne w zbrojeniu związkiem

$$\sigma_a^*(t) = \frac{Z}{A_0 - A_B} = \sigma_a \left[(1 - \omega) \left(1 - \frac{8 k_a I_a^m \phi_0 \sqrt{t}}{s_0 t_a A_B} \right) \right]^{-1}, \quad \sigma_a = \frac{Z}{A_a} , \quad (24.7)$$

gdzie σ_a jest naprężeniem nominalnym.

Do równania różniczkowego (24.6) dołącza się warunki.

$$\omega(t) \Big|_{t=0} = 0 , \quad \omega(t) \Big|_{t=t_{kr}} \approx 1 . \quad (24.8)$$

Zgodnie z warunkiem początkowym (24.8) w czasie $t = 0$ naprężenie efektywne równa się naprężeniu nominalnemu ($\sigma_a^*(t=0) = \sigma_a$). W chwili krytycznej $t = t_{kr}$ parametr uszkodzenia przyjmuje wartość zbliżoną do jedności, co odpowiada asymptotycznemu dążeniu naprężenia efektywnego do nieskończoności ($A_B \approx A_0, \sigma_a^*(t=t_{kr}) \rightarrow \infty$) i zerwaniu materiału.

Zależność (24.7) podstawia się do związku (24.6) i po przekształceniach uzyskuje się równanie różniczkowe o rozdzielonych zmiennych

$$(1 - \omega)^{\gamma} d\omega = K \sigma_a^{\gamma} \left(1 - \frac{8 k_a I_a^m \phi_0}{\sigma_a^{\gamma} \lambda_a} \sqrt{t}\right)^{-\gamma} dt. \quad (24.9)$$

Obie strony tego równania scałkowano niezależnie. Obliczając całkę oznaczoną oraz uwzględniając warunek początkowy (24.8), lewą stronę równania (24.9) przedstawiono w postaci

$$\int_{\omega(t=0)}^{\omega(t)} (1 - \omega)^{\gamma} d\omega = \frac{1}{1+\gamma} \left\{1 - [1 - \omega(t)]^{\gamma+1}\right\}. \quad (24.10)$$

Prawą stronę równania (24.9) scałkowano w sposób przybliżony metodą Simpsona, przyjmując dwie równe części przedziału $[0, t]$. Uzyskano związek

$$K \sigma_a^{\gamma} \int_0^t \left(1 - \frac{8 k_a I_a^m \phi_0}{\sigma_a^{\gamma} \lambda_a} \sqrt{\tau}\right)^{-\gamma} d\tau = \frac{1}{6} K \sigma_a^{\gamma} (1 + 4w_1 + w_2)t, \quad (24.11)$$

w którym zastosowano oznaczenia

$$w_1 = (1 - \alpha \sqrt{0,5t})^{-\gamma}, \quad w_2 = (1 - \alpha \sqrt{t})^{-\gamma}, \quad \alpha = \frac{8 k_a I_a^m \phi_0}{\sigma_a^{\gamma} \lambda_a}. \quad (24.12)$$

Po przyrównaniu zależności (24.10) i (24.11) wyznacza się parametr uszkodzenia struktury zbrojenia dotkniętego korozją

$$\omega(t) = 1 - \left[1 - \frac{1}{6} K \sigma_a^{\gamma} (1 + \gamma) (1 + 4w_1 + w_2)t\right]^{1/(1+\gamma)}. \quad (24.13)$$

24.2. Wytrzymałość obłożeniowa

Zmierząc do zastosowania opisów uszkodzeń korozyjnych w analizie nośności granicznej konstrukcji żelbetowych rozważa się przypadek szczególnie, gdy w zbrojeniu na początku procesu ($t = 0$) uśrednione naprężenie σ_a równa się wytrzymałości obłożeniowej R_a - por. norma [44].

Uwzględnia się, że siła rozciągająca wkładki przejmowana jest tylko przez "włókna" nieuszkodzone, natomiast strefy dotknięte korozją naprężeniową ulegają kruchemu zniszczeniu i wyłącza się już w trakcie powstawania odkształceń sprężystych. Zastosowanie takiego schematu pozwala modelować procesy korozyjne i mechaniczne zachowaniem się ciała sztywno-plastyczno-kruchego, w którym wraz z upływem czasu następuje stopniowe zmniejszenie granicy plastyczności.

Korozję powierzchniową i naprężeniową wkładek można traktować jako zjawisko starzenia, zastępując zbrojenie w miejscach uszkodzonych materiałem o identycznych gabarytach i zmiennych w czasie właściwościach mechanicznych. Na powierzchni nieuszkodzonej A_T przekroju poprzecznego (por. rys. 23) dopuszcza się stałe naprężenie nominalne równe wytrzymałości obliczeniowej na rozciąganie ($\sigma_a = R_a = \text{const.}$). Zgodnie z relacją (24.7) określa się siłę przejmowaną przez zbrojenie

$$Z(t) = R_a A_T = R_a A_a (1 - \omega)(1 - \alpha \sqrt{t}) , \quad (24.14)$$

a następnie naprężenie $\hat{\sigma}_a(t)$ w materiale zastępczym modelującym korodującą wkładki

$$\hat{\sigma}_a(t) = \frac{Z(t)}{A_a} = R_a \hat{\eta}(t) . \quad (24.15)$$

W powyższym wyrażeniu, funkcję starzenia $\hat{\eta}(t)$ określa zależność

$$\hat{\eta}(t) = (1 - \alpha \sqrt{t}) \left[1 - \frac{1}{6} K \hat{\sigma}_a^\nu (1 + \nu)(1 + 4w_1 + w_2)t \right]^{1/1+\nu} , \quad (24.16)$$

gdzie $\hat{\sigma}_a$ jest naprężeniem nominalnym w fazie eksploatacyjnej elementu żelbetowego izolowanego od wpływów korozji.

25. Badania materiałowe

25.1. Czas krytyczny w warunkach doświadczenia

Występujące w funkcji starzenia $\hat{\eta}(t)$ stałe materiałowe K, ν można wyznaczyć za pośrednictwem otrzymanego doświadczalnie czasu zerwania t_{kr} próbek poddanych działaniu substancji agresywnej oraz nominalnego naprężenia rozciągającego $\hat{\sigma}_a$. Należy uwzględnić, że w doświadczeniu zapewnione są warunki uniemożliwiające powstanie powierzchniowego makrowżeru korozyjnego. Zakładając do chwili zerwania niezmiennosc gabarytu poprzecznego próbki określa się naprężenie efektywne

$$\hat{\sigma}_a^*(t) = \frac{\hat{\sigma}_a}{1 - \omega} . \quad (25.1)$$

Zależność (25.1) podstawia się do wzoru (24.6) uzyskując równanie

$$(1 - \omega)^\nu d\omega = K \hat{\sigma}_a^\nu dt . \quad (25.2)$$

Po obustronnym scałkowaniu tego równania

$$\int_{\omega(t=0)}^{\omega(t)} (1 - \omega)^{\nu} d\omega = K\epsilon_a^{\nu} \int_0^t dt, \quad \tau \in [0, t], \quad (25.3)$$

i wprowadzeniu warunków (24.8) oblicza się czas zerwania próbki

$$t_{kr} = \frac{1}{(1 + \nu)K\epsilon_a^{\nu}}. \quad (25.4)$$

W celu ustalenia wartości współczynników materiałowych K, ν określa się doświadczalnie czas zerwania t'_{kr} próbki poddanej działaniu naprężenia ϵ'_a oraz czas zerwania t''_{kr} innej próbki, z tego samego materiału, pod wpływem identycznej substancji agresywnej oraz naprężenia $\epsilon''_a = m\epsilon'_a$, gdzie m jest dowolną stałą większą od zera i różną od jedności. Podstawiając zmierzone wartości do związku (25.4) otrzymuje się układ równań, z których wyznacza się współczynnik

$$\nu = \frac{\log t'_{kr} - \log t''_{kr}}{\log m}. \quad (25.5)$$

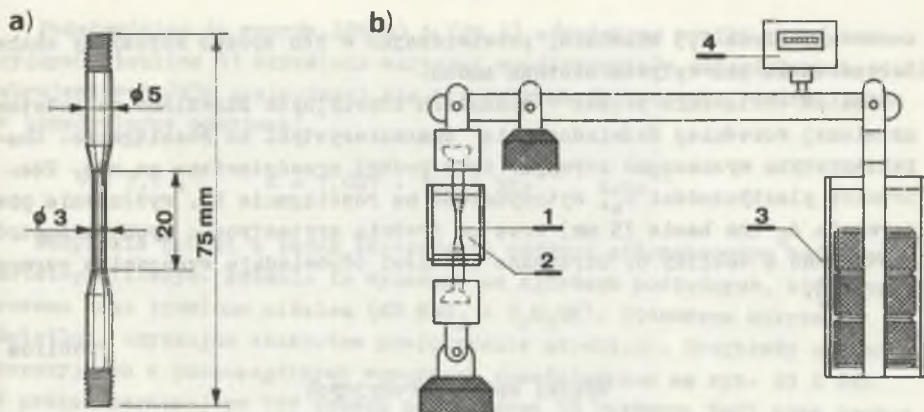
Następnie z równania (25.4) oblicza się drugi współczynnik

$$K = \frac{1}{(1 + \nu)t'_{kr}\epsilon_a'^{\nu}} \quad \text{lub} \quad K = \frac{1}{(1 + \nu)t''_{kr}(m\epsilon'_a)^{\nu}}. \quad (25.6)$$

25.2. Badania korozyjne i metalograficzne¹⁾

Oszacowanie wartości współczynników materiałowych K, ν oraz określenie charakteru uszkodzeń struktury zbrojenia poddanego działaniu naprężenia i substancji agresywnych przeprowadzono na podstawie badań próbek ze stali klasy A-I znaku St3S. Próbkę (rys. 24a) wytoczono z odcinków pobranych z jednego kręgu drutu o średnicy 6 mm. Powierzchnie czynne wypolerowano drobnym papierem ściernym i odtłuszczono. Pomiar czasu pęknięcia wykonano w urządzeniu wyposażonym w sześć niezależnych układów dźwigniowych. Schemat badania przedstawiono na rys. 24b. Każdą próbkę 1 zaopatrzono w pojemnik 2 na substancję agresywną. Części gwintowe połączono z głowicami sferycznymi, które umieszczono w gniazdach układu dźwigniowego. Dźwignie obciążono grawitacyjnie, ustalając balast 3 na podstawie wskazań siłomierza elektroopo-

¹⁾ Badania te wykonano dzięki pomocy dr inż. Wojciecha Krukiewicza z Instytutu Metaloznawstwa i Spawalnictwa Politechniki Śląskiej.



Rys. 24. Schemat badań korozyjnych stali zbrojeniowej
a) próbka, b) urządzenie obciążające

Fig. 24. The scheme of corrosive examination of the concrete reinforcement
a) the sample, b) the loading machine

rowego zakładanego początkowo w miejsce próbek. Czas od chwili obciążenia do zerwania mierzono zegarem elektrycznym 4, wyłączającym się samoczynnie w momencie dużego przemieszczenia dźwigni.

Badania traktowano jako rozpoznawcze. Pierwszą serię sześciu próbek obciążono do poziomu 90% średniej granicy plastyczności ($\sigma_a' = 0,9 \bar{R}_a$), poddając w temperaturze pokojowej połowę serii (3 sztuki) działaniu 3% roztworu chlorku sodowego, natomiast pozostałą połowę 50% roztworu azotanu wapnia. Po upływie około 3,5 miesiąca odnotowano zerwanie jednej próbki zanurzonej do roztworu chlorku sodowego. Inne próbki nie uległy zniszczeniu przez okres 6 miesięcy. Po tym czasie zdecydowano się na odciążenie i przeprowadzenie badań metalograficznych. Należy zaznaczyć, że w podobnie wykonywanych badaniach odporności na pękanie metali i stopów stosuje się przeważnie roztwory o temperaturze $+95^\circ\text{C}$. Zerwanie następuje wówczas po upływie od kilku do kilkudziesięciu godzin.

Drugą serię próbek poddano w temperaturze pokojowej działaniu 4n roztworu azotanu amonu, stanowiącego substancję wywołującą w większości metali intensywne pękanie korczyjne. W trzech przypadkach zrealizowano naprężenie równe 90% średniej granicy plastyczności ($\sigma_a'' = 0,9 \bar{R}_a$), natomiast w pozostałych trzech naprężenie wynoszące 120% średniej granicy plastyczności ($\sigma_a'' = 1,2 \bar{R}_a$). Wszystkie próbki uległy zerwaniu w przeciągu czterech miesięcy. Czas obciążania próbek pierwszej serii oraz czas zerwania próbek drugiej serii zamieszczono w tablicy 5.

Po zniszczeniu próbek wytężonych w środowisku agresywnym powyżej granicy plastyczności, na ich miejsce założono trzy próbki porównawcze. Identycznie obciążone świadki nie uległy zerwaniu w powietrzu atmosferycznym przez ob-

serwowany okres 2,5 miesiąca, potwierdzając w ten sposób korozyjny charakter zerwania pod wpływem azotanu amonu.

Poziom obciążenia próbek w badaniach korozyjnych określono na podstawie ustalonej wcześniej doświadczalnie charakterystyki na rozciąganie. Charakterystykę wyznaczono zrywając trzy próbki przedstawione na rys. 24a. Granicę plastyczności R_e , wytrzymałość na rozciąganie R_m , wydłużenie przy zerwaniu A_5 (na bazie 15 mm) wraz ze średnią arytmetyczną tych parametrów zestawiono a tablicy 6. Otrzymane wartości odpowiadają wymaganiom normowym [45].

Tablica 5

Wyniki badań korozyjnych

σ_a [MPa]	Medium	Liczba próbek	Czas [doby]		t_{kr} [doby]
			odciążenia	zerwania t_{kr}	
250	3% NaCl	1	-	107	-
		2	184	-	
	50% $Ca(NO_3)_2$	3	184	-	98
	4n NH_4NO_3	1	-	85	
		1	-	110	
		1	-	100	
334	4n NH_4NO_3	3	-	11	11

Tablica 6

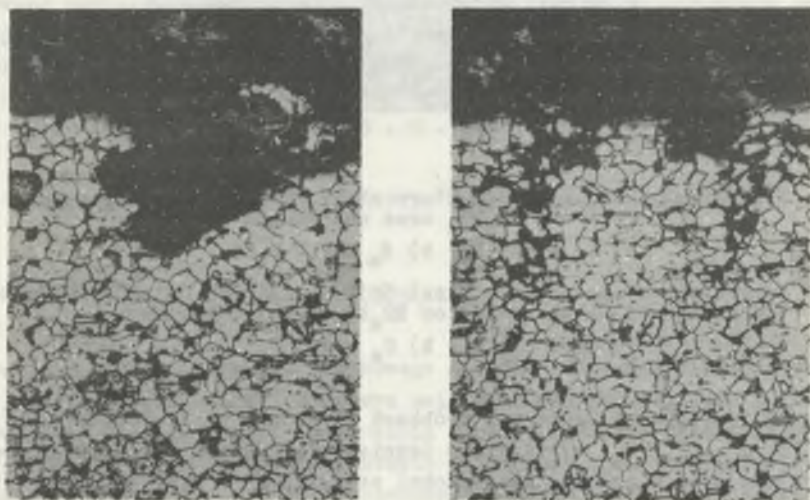
Charakterystyka próbek na rozciąganie oraz naprężenie nominalne σ_a do badań korozyjnych

Parametry wytrzymałościowe	Próbki			Wartość średnia	σ_a [MPa]	
	1	2	3		0,9 $\bar{R}_e$	1,2 $\bar{R}_e$
R_e [MPa]	274	282	279	278	250	334
R_m [MPa]	410	408	412	410	-	-
A_5 [%]	26,1	26,0	26,3	26,1	-	-

Podstawiając do wzorów (25.5) i (25.6) uśrednione wyniki badań korozyjnych (tablica 5) określono wartości współczynników materiałowych stali zbrojeniowej St3S znajdującej się pod wpływem 4n roztworu azotanu amonu w temperaturze pokojowej

$$\nu = 7,6, \quad K = 7,027 \cdot 10^{-22} \text{ MPa}^{-\nu} \cdot \text{doba}^{-1}.$$

Wszystkie próbki z badań korozyjnych poddano mikroskopowym badaniom metalograficznym. Badania te wykonano na zgładach podłużnych, które polewowano oraz trawiono nitałem ($4\% \text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Stosowano mikroskop świetlny, uzyskując stukrotne powiększenie struktury. Przykłady uszkodzeń korozyjnych w poszczególnych warunkach przedstawiono na rya. 25 i 26. W próbce zerwanej po 107 dobach pod wpływem 3% roztworu NaCl oraz naprężenia $\sigma_a = 0,9 \bar{R}_e$ wystąpiły jedynie uszkodzenia typu wżerowego - rysunek 25a. W próbkach poddanych działaniu 50% roztworu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i identycznego naprężenia (odciążonych po 184 dobach) stwierdzono zniszczenia korozyjne przebiegające międzykrystalicznie - rys. 25b. Zniszczenia te miały charakter pęknięć zapoczątkowanych na wcześniej powstałych wżerach. Próbki znajdujące się w 4n roztworze NH_4NO_3 pękały w sposób typowy dla stali węglowych zaatakowanych korozją naprężeniową. W próbce zerwanej po 85 dobach przy naprężeniu $\sigma_a = 0,9 \bar{R}_e$ rozwinęły się długie i wąskie szczeliny

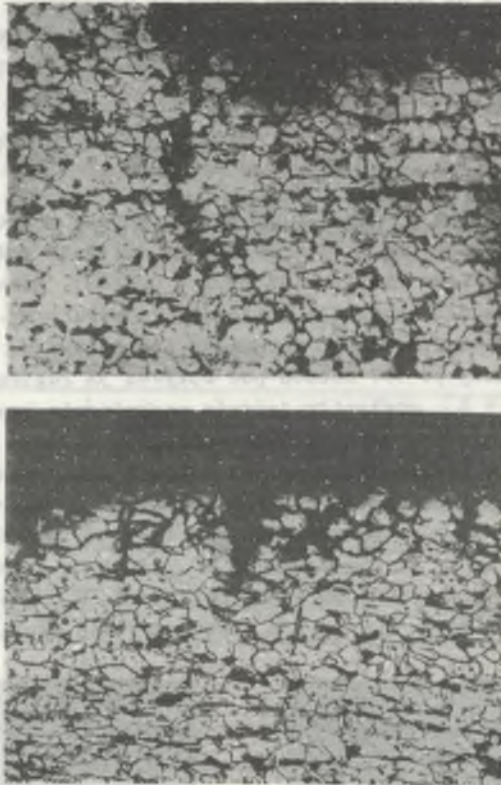


Rys. 25. Uszkodzenia korozyjne struktury stali St3S poddanej działaniu naprężenia $\sigma_a = 0,9 \bar{R}_e$ oraz roztworu

a) 3% NaCl, b) 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 25. Corrosive damages of the steel St3S structure exposed to the action of the stress $\sigma_a = 0,9 \bar{R}_e$ and the solution

a) 3% NaCl, b) 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



Rys. 26. Uszkodzenia korrozyjne struktury stali St3S poddanej działaniu 4n roztworu NH_4NO_3 oraz naprężenia

a) $\sigma_a = 0,9 \bar{R}_e$, b) $\sigma_a = 1,2 \bar{R}_e$

Fig. 26. Corrosive damages of the steel St3S structure, being exposed to the action of 4n the solution NH_4NO_3 and the stress

a) $\sigma_a = 0,9 \bar{R}_e$, b) $\sigma_a = 1,2 \bar{R}_e$

korozyjne - rys. 26a. Natomiast w próbkach zerwanych po 11 dobach przy naprężeniu $\sigma_a = 1,2 \bar{R}_e$ stwierdzono istnienie szerokich szczelin krótkich, usytuowanych w pobliżu powierzchni zewnętrznej - rys. 26b.

26. Przykłady liczbowe

26.1. Funkcja starzenia

Przykładowe obliczenia wartości funkcji starzenia $\hat{\eta}(t)$ wykonano przy założeniu, że korozja zbrojenia elementu żelbetowego została spowodowana działaniem roztworu wodnego, w którym rozpuszczony jest także azotan amonu. Ponieważ nie dysponuje się kompletem stałych materiałowych uzyskanych w tym środowisku, więc zjawiska zachodzące na powierzchni wkładów osłoniętych zarysowaną otuliną betonową modelowano stosując parametry wyznaczone w przykładach liczbowych części pierwszej pod wpływem okresowego zwilżania 0,1 n roztworem chlorku sodowego, z częstością 150 cykli w ciągu 6 miesięcy. Efekty korozji naprężeniowej opisano przyjmując stałe materiałowe otrzymane doświadczalnie przy ciągłym działaniu na stal zbrojeniową St3S 4n roztworu NH_4NO_3 .

Założono istnienie w przekroju żelbetowym $n = 5$ prętów o średnicy $d = 18$ mm oraz występowanie w otulinie betonowej rys o maksymalnej rozwarości $a_r = 0,5$ mm. Ponieważ napięcie w lokalnym makroogniwie korozyjnym nie zależy od średnicy zbrojenia, więc zgodnie z wynikami obliczeń zamieszczonych w rozdziale drugim uwzględniono maksymalną wartość napięcia $u^m = 0,4547$ V, określoną przy średnicy $d = 5$ mm, ustabilizowaną długość obszarów istnienia procesów elektrodowych $s_0 = 5,0$ cm, a następnie oszacowano powierzchnię przekroju poprzecznego kapilar, przez którą przepływają ładunki elektryczne A_0 , opór elektryczny układu zastępczego R oraz obliczono maksymalne natężenie prądu elektrycznego I^m :

$$A_0 = 0,5 \text{ n} \pi d s_0 = 0,5 \cdot 5 \cdot \pi \cdot 1,8 \cdot 5,0 = 70,68 \text{ cm}^2,$$

$$R = \frac{\theta_1 \varphi}{A_0} = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 2,0}{70,68} = 5,659 \cdot 10^2 \Omega = 5,659 \cdot 10^{-4} \text{ M}\Omega,$$

$$I^m = \frac{u^m}{R} = \frac{0,4547}{5,659 \cdot 10^{-4}} = 803,5 \mu\text{A}.$$

Przyjęto według przykładu liczbowego z punktu 21 wartość współczynnika $\phi_0 = 0,233 \sqrt{\text{rok}}$ (przy okresowym zwilżaniu wodą wodociągową z częstością 100 cykli w ciągu roku), równoważnik elektrochemiczny żelaza $k_a = 9,12 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\mu\text{A} \cdot \text{rok}$, gęstość zbrojenia w stanie naturalnym $\gamma_a = 7,85 \text{ g}/\text{cm}^3$, powierzchnię początkową przekroju poprzecznego wkładów $A_a = 12,72 \text{ cm}^2$. Na podstawie wzoru (24.12) obliczono parametr

$$\alpha = \frac{8 \cdot 9,12 \cdot 10^{-3} \cdot 803,5 \cdot 0,233}{5,0 \cdot 7,85 \cdot 12,72} = 2,736 \cdot 10^{-2} \text{ rok}^{-1/2}.$$

Założono, że korozję naprężeniową wywołuje zasadniczo obciążenie długotrwałe szacowane na około 55% obciążenia całkowitego. Z normy [44] odczytano wytrzymałość obliczeniową $R_a = 210$ MPa stali St3S i określono naprężenia nominalne σ_a miarodajne przy opisie efektów korozji naprężeniowej

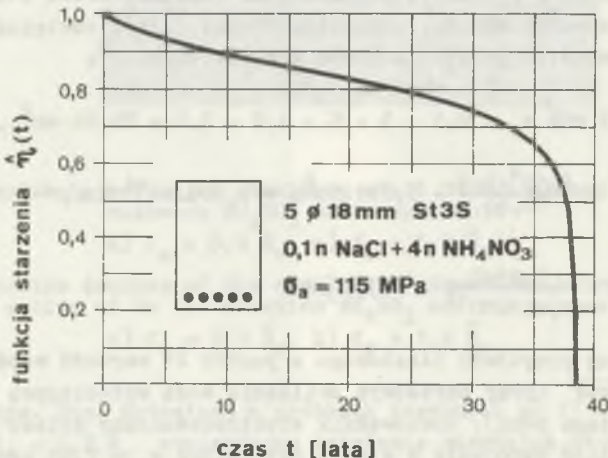
$$\sigma_a = 0,55 R_a = 0,55 \cdot 210 = 115 \text{ MPa.}$$

Uwzględniono współczynniki materiałowe $\nu = 7,6$, $K = 7,027 \cdot 10^{-22} \text{ MPa}^{-\nu} \cdot \text{doba}^{-1} = 2,565 \cdot 10^{-19} \text{ MPa}^{-\nu} \cdot \text{rok}^{-1}$, według wzoru (24.12) wyznaczono parametry pomocnicze $w_1(t)$, $w_2(t)$, natomiast zgodnie z zależnością (24.16) obliczono wartość funkcji starzenia $\hat{\eta}(t)$ w przyjętej chwili $t = 5$ lat

$$w_1(t=51) = (1 - 2,736 \cdot 10^{-2} \sqrt{0,5 \cdot 5})^{-7,6} = 1,399 ,$$

$$w_2(t=51) = (1 - 2,736 \cdot 10^{-2} \sqrt{5})^{-7,6} = 1,616 ,$$

$$\hat{\eta}(t=51) = (1 - 2,736 \cdot 10^{-2} \sqrt{5}) \cdot \left[1 - \frac{1}{6} \cdot 2,565 \cdot 10^{-19} \cdot 115^{-7,6} \cdot (1 + 7,6)(1 + 4 \cdot 1,399 + 1,616) \cdot 5 \right]^{1/1+7,6} = 0,931 .$$



Rys. 27. Przebieg funkcji starzenia materiału zastępującego zbrojenie w elemencie żelbetowym poddanym korozji

Fig. 27. The run of the function of ageing of the material replacing the concrete reinforcement in the concrete element, being exposed to the action of corrosion

Obliczając analogicznie wartości w innych okresach czasu uzyskuje się rozkład funkcji starzenia $\hat{\eta}(t)$ - rys. 27. W chwili $t = 38,23$ lata funkcja starzenia przyjmuje wartość równą prawie zero, co oznacza całkowite zniszczenie zbrojenia w przekroju żelbetowym wskutek procesów korozyjnych i mechanicznych.

26.2. Czas krytyczny

Wyprowadzone zależności pozwalają rozwiązać także inne ważne zadanie praktyczne polegające na określeniu czasu krytycznego, w którym może nastąpić zerwanie korozyjne zbrojenia w przekroju elementu żelbetowego. Przyjmując stosowane poprzednio założenia obliczeniowe określa się związek między naprężeniem nominalnym $\sigma_a(t=0)$ w chwili początkowej (kiedy procesy korozyjne jeszcze się nie rozwinęły) oraz czasem krytycznym t_{kr} . Rozważa się przypadek, gdy na powierzchni zbrojenia, w otoczeniu rysy, tworzą się makrowżery korozyjne. W zależności (24.13) uwzględnia się wartość parametru uszkodzenia $\omega|_{t=t_{kr}} = 1$, po czym wyznacza się początkowe naprężenie nominalne

$$\sigma_a(t=0) = \sqrt[3]{6[K(1 + \nu)(1 + 4w_1 + w_2)t_{kr}]^{-1}}.$$

Podstawiając do powyższego wzoru zakładany czas t_{kr} zniszczenia zbrojenia określa się dopuszczalne naprężenie nominalne, które należy zapewnić na początku procesu. Przykładowo przyjęto, że zniszczenie zbrojenia może nastąpić po upływie $t_{kr} = 20$ lat eksploatacji w warunkach agresywnych chemicznie. Według wzoru (24.12) obliczono parametry pomocnicze

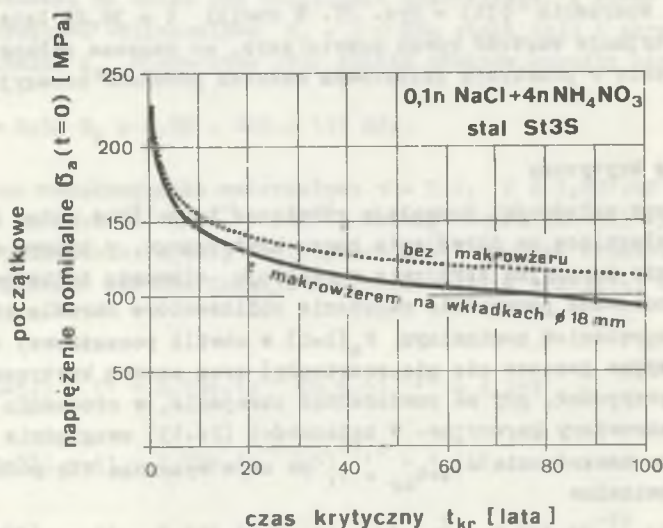
$$w_1(t_{kr} = 20) = (1 - 2,736 \cdot 10^{-2} \sqrt{0,5 \cdot 20})^{-7,6} = 1,989,$$

$$w_2(t_{kr} = 20) = (1 - 2,736 \cdot 10^{-2} \sqrt{20})^{-7,6} = 2,696,$$

a następnie wyznaczono dopuszczalne początkowe naprężenie nominalne

$$\sigma_a(t=0) = \sqrt[3]{6[2,565 \cdot 10^{-19} \cdot (1+7,6)(1+4 \cdot 1,989+2,696) \cdot 20]^{-1}} = 130,0 \text{ MPa}.$$

Wyniki obliczeń początkowego naprężenia nominalnego przy innych czasach krytycznych $t_{kr} \leq 100$ lat przedstawiono na rys. 28. Na rysunku tym porównawczo podano także przebieg podobnej zależności określonej według wzoru (25.4) w przypadku braku makrowżerów na powierzchni wkładki. Zauważa się, że przy rozważanych warunkach zewnętrznych bezpieczny okres eksploatacji zbrojenia ze stali St3S w ciągu np. 50 lat jest zapewniony wówczas, gdy początkowe naprężenie nominalne nie przekracza wartości $\sigma_a(t=0) \leq 108,6 \text{ MPa}$. Chcąc uzyskać dłuższy czas bezpiecznego użytkowania



Rys. 28. Zależność czas krytyczny - początkowe napężenie nominalne w zbrojeniu konstrukcji żelbetowej poddanej korozji

Fig. 28. Dependence: critical time - initial nominal stress in the concrete construction reinforcement being exposed to the action of corrosion

konstrukcji żelbetowej konieczne jest jeszcze większe zmniejszenie początkowego napężenia nominalnego.

Należy podkreślić za Uhligiem [65], że w przypadku wystąpienia procesów korozji naprężeniowej czas krytyczny jest tym dłuższy, im mniejsza jest wartość napężenia rozciągającego. Niskie wartości napężenia oznaczają tylko wydłużenie okresu do zerwania, natomiast nie stwierdza się istnienia progowej wartości napężenia, poniżej której zjawisko pękania nie występuje.

Rozdział szósty

ZMIANA NOŚNOŚCI GRANICZNEJ PRĘTOWYCH USTROJÓW ŻELBETOWYCH ULEGAJĄCYCH KOROZJI

27. Wstęp

Działanie środowiska agresywnego chemicznie na obiekty budowlane powoduje często konieczność oceny bezpieczeństwa użytkowania konstrukcji żelbetowych dotkniętych korozją zbrojenia, betonu lub łączną korozją obu materiałów. Ocena bezpieczeństwa jest dosyć trudna, gdyż brakuje kryterium, które umożliwia w sposób jednoznaczny ustalenie stopnia degradacji całego ustroju. Miarę uszkodzenia korozyjnego można jednak wyznaczyć analizując ewolucję obciążenia granicznego układu lub określając dopuszczalne w danym momencie obciążenie eksploatacyjne.

W pierwszym przypadku uzyskuje się informację o globalnym zmniejszeniu walorów wytrzymałościowych konstrukcji w interesującym przedziale czasu, natomiast w drugim przypadku ocenia czas, w którym zapewnione jest bezpieczne przejmowanie założonego obciążenia. Rozwiązanie tych ważnych problemów praktycznych można uzyskać w ramach teorii nośności granicznej, dokonując modyfikacji sił przekrojowych oraz mechanizmów zniszczenia.

Celem rozdziału szóstego jest wyznaczenie ewolucji w czasie obciążenia granicznego żelbetowych ustrojów prętowych dotkniętych procesami korozyjnymi. W rozważaniach zastosowano podejście kinematyczne, analizując konstrukcję wyłącznie w stanie zniszczenia. W schemacie procesów odwzorowano ogólny przypadek uszkodzenia zbrojenia korozją powierzchniową i naprężeniową oraz uwzględniono możliwość występowania korozji betonu, która powoduje prawie całkowity zanik wytrzymałości stref skorodowanych. Korozję zbrojenia opisano wyprowadzoną w rozdziale piątym funkcją starzenia $\eta(t)$ ekwiwalentnego materiału zastępczego o stałych (początkowych) gabarytach wkładek. W ten sposób uśredniono kruche pękanie wywołane tworzeniem się mikroszczelin w strukturze stali oraz zmiany przekroju poprzecznego prętów wskutek powierzchniowych reakcji elektrodowych. Korozję betonu potraktowano jako uszczuplenie przekroju krytycznego, stosując uzasadnioną w artykule [30] idealizację przebiegu frontu uszkodzenia strefy ściśkanej. Zgodnie z podstawowymi założeniami teorii nośności granicznej przyjęto, że konstrukcja zaczyna się deformować i ulega zniszczeniu z chwilą przekształcenia w mechanizm o co najmniej jednym stopniu swobody.

Stan zniszczenia oznacza spełnienie w dostatecznej liczbie obszarów kryterium największego naprężenia normalnego:

- w betonie strefy ściskanej

$$\varepsilon_b = R_b, \quad \varepsilon_b - \text{niewiadome}, \quad (27.1)$$

- w zbrojeniu zaatakowanym korozją

$$\hat{\varepsilon}_a(t) = R_a \hat{\eta}(t), \quad \hat{\eta}(t=0) = 1, \quad \varepsilon_a - \text{niewiadome}, \quad (27.2)$$

- w zbrojeniu izolowanym od wpływów korozji

$$\varepsilon_a = R_a, \quad \varepsilon_a - \text{niewiadome}, \quad (27.3)$$

gdzie ε_b , $\hat{\varepsilon}_a(t)$, ε_a są naprężeniami, R_b , R_a - wytrzymałościami obliczeniowymi według normy [44], ε_b , ε_a - odkształceniami betonu i zbrojenia w przekroju krytycznym.

Ponadto zastosowano analogiczne uproszczenia, jak przy obliczaniu nośności granicznej konstrukcji żelbetowych w warunkach naturalnych - por. Tichy, Rakosnik [63]. Części trwale zdeformowane na odcinkach zaatakowanych korozją zastąpiono przegubami plastyczno-kruchymi, natomiast na odcinkach izolowanych od wpływów korozji przegubami plastycznymi. W przegubach plastyczno-kruchych uwzględniono, że strefy dotknięte korozją (zwłaszcza w zbrojeniu) ulegają kruchemu zniszczeniu (wyłączeniu) w zakresie odkształceń sprężystych, natomiast w stanie granicznym odkształcenia plastyczne powstają w częściach nieuszkodzonych. W schematach obliczeniowych ujęto deformację jedynie w przegubach plastyczno-kruchych lub plastycznych, założono nieograniczony przyrost kątów obrotu przekrojów przyległych do przegubów oraz potraktowano odcinki między przegubami jako nieodkształcalne. Pominięto także siły podłużne i poprzeczne w prętach układu zginanego oraz przyjęto osiągnięcie stanu zniszczenia przed wybooczeniem całego ustroju lub jego elementów.

Moment graniczny przejmowany przez przekrój zarysowany elementu żelbetowego poddanego działaniu korozji określono iloczynem momentu granicznego identycznego przekroju nieuszkodzonego i funkcji degradacji. Następnie wyznaczono moc dyssypowaną w przegubie plastyczno-kruchym oraz zaproponowano modyfikację mechanizmów podstawowych. Analizując mechanizmy belkowe określono zmiany obciążenia granicznego belek ciągłych, natomiast łącząc mechanizmy belkowe, ramowe i obrotu węzła (por. Sawczuk [53]) wyznaczono ewolucję nośności granicznej uszkodzonych korozją ram żelbetowych.

28. Siły przekrojowe

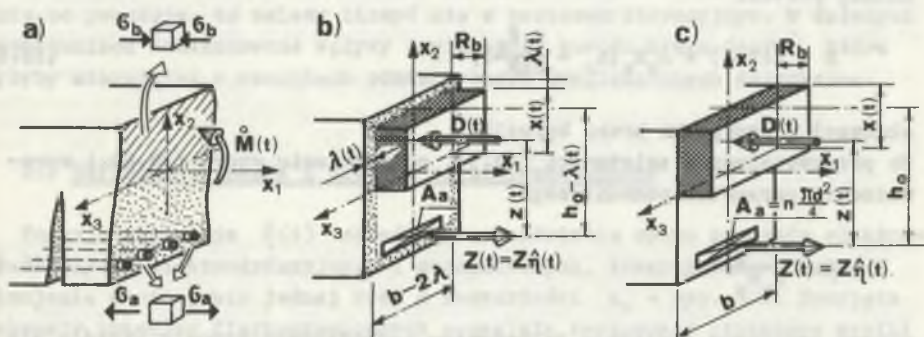
Rozważania ogranicza się do prętowych elementów zginanych o przekroju prostokątnym - rys. 29a. Warunki (27.1), (27.2) i (27.3) wyraża się za pośrednictwem siły przekrojowej, którą przy uszkodzeniach wywołanych korozją zbrojenia i betonu (rys. 29b) określają równania

$$\dot{M}(t) = 0,5 D(t) x(t) + Z(t)[h_0(t) - x(t)] , \quad (28.1)$$

$$-D(t) + Z(t) = 0 , \quad (28.2)$$

gdzie $D(t)$ jest wypadkową naprężeń w strefie ściskanej betonu, $Z(t)$ - wypadkową naprężeń w zbrojeniu, $h_0(t)$ - wysokością użytkową przekroju, $x(t)$ - wysokością strefy ściskanej, t - czasem.

Przyjmuje się uzasadniony w pracy [30] uproszczony przebieg frontu zniszczeń strefy ściskanej. Uwzględnia się korozję betonu zaliczaną jedynie do I i II grupy klasyfikacji Moskwina [34]. Korozja tego typu polega na rozpuszczeniu i wyługowywaniu składników spoiwa cementowego (I grupa), albo na wymianie jonów wapniowych na inne jony, czemu towarzyszy powstanie związków nie wykazujących właściwości wiążących lub ulegających wymyciu (II grupa). W obu przypadkach strefa betonu skorodowanego nie jest zdolna do przejmowania obciążeń.



Rys. 29. Siły przekrojowe w zginanym elemencie żelbetonowym

a) schemat rzeczywisty, b) idealizacja przy korozji zbrojenia i betonu, c) idealizacja przy korozji zbrojenia

Fig. 29. Transverse forces in the bent reinforced concrete element
a) real scheme, b) idealization at concrete and reinforcement corrosion, c) idealization at reinforcement corrosion

Zmienne w czasie wymiary gabarytowe przekroju określa się zależnościami

$$b(t) = b - 2\lambda(t), \quad h_o(t) = h_o - \lambda(t), \quad (28.3)$$

następnie z warunku równości rzutu sił na oś x_1 wyznacza się wysokość strefy ściskanej

$$x(t) = \frac{A_a R_a}{[b - 2\lambda(t)] R_b} \hat{\eta}(t). \quad (28.4)$$

Podstawiając wzory (28.2) i (28.4) do związku (28.1) oblicza się moment graniczny w przekroju zarysowanym

$$\dot{M}(t) = A_a R_a \hat{\eta}(t) \left\{ h_o - \lambda(t) - \frac{A_a R_a}{2[b - 2\lambda(t)] R_b} \hat{\eta}(t) \right\}. \quad (28.5)$$

W wyrażeniach (28.3) - (28.5) b , h_o , A_a oznaczają szerokość, wysokość obliczeniową oraz powierzchnię zbrojenia w przekroju krytycznym elementu na początku procesu (brak korozji), natomiast $\lambda(t)$ - grubość warstwy skorodowanego betonu wyznaczoną w opracowaniach [28, 30, 31] na podstawie rozwiązania zadania początkowo-brzegowego równania dyfuzji. Uwzględnienie w chwili początkowej wartości funkcji starzenia $\hat{\eta}(t=0) = 1$ oraz grubości warstwy betonu skorodowanego $\lambda(t=0) = 0$ sprowadza równanie (28.5) do znanej postaci

$$\dot{M} = \dot{M}(t=0) = A_a R_a \left(h_o - \frac{A_a R_a}{2b R_b} \right), \quad (28.6)$$

słusznej w przypadku braku korozji.

Po przekształceniu zależności (28.5), podstawieniu wzoru (28.6) i wprowadzeniu parametru pomocniczego

$$\beta = \frac{2b h_o R_b}{A_a R_a}, \quad (28.7)$$

moment graniczny przekroju żelbetowego uszkodzonego korozją określa się iloczynem

$$\dot{M}(t) = \dot{M} \hat{\chi}(t), \quad (28.8)$$

w którym $\dot{M}$ jest momentem granicznym identycznego przekroju izolowanego od wpływów korozji, natomiast $\hat{\chi}(t)$ oznacza funkcję degradacji korozyjnej żelbetu (opisującą zmiany w czasie siły przekrojowej)

$$\hat{\chi}(t) = \frac{\hat{\eta}(t)}{\beta - 1} \left[\beta \left(1 - \frac{\lambda(t)}{h_o} \right) - \frac{\hat{\eta}(t)}{1 - 2\lambda(t)/b} \right], \quad \hat{\chi}(t=0) = 1. \quad (28.9)$$

W przypadku szczególnym, gdy korozja zostaje zaatakowane jedynie zbrojenie (rys. 29c) przyjmuje się $\lambda(t) = 0$ i funkcję degradacji wyraża się prostszym związkiem

$$\hat{\kappa}(t) = \frac{\hat{\eta}(t)}{\beta - 1} [\beta - \hat{\eta}(t)] . \quad (28.10)$$

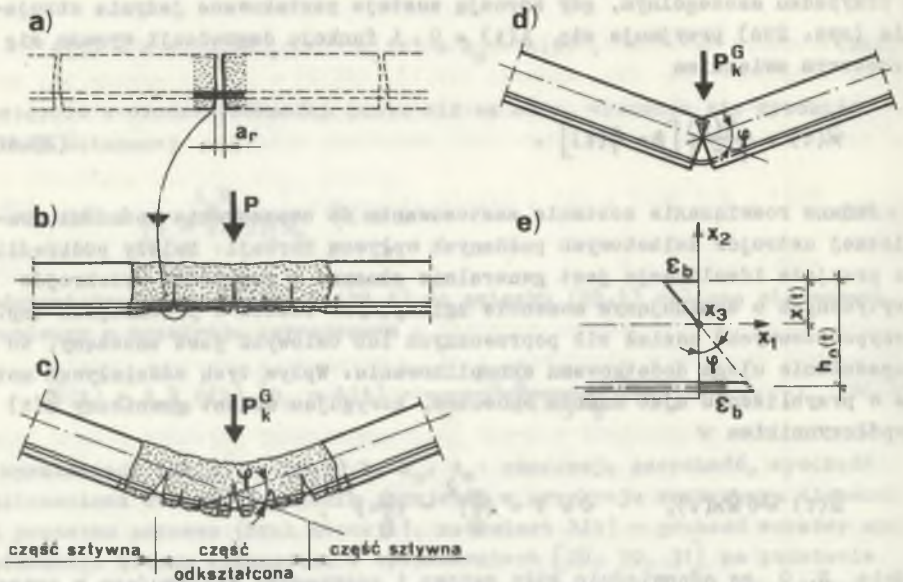
Podane rozwiązanie zostanie zastosowane do oszacowania nośności granicznej ustrojów żelbetowych poddanych wpływowi korozji. Należy podkreślić, że przyjęta idealizacja jest generalnie słuszna w przypadku przekrojów krytycznych o dominującym momencie zginającym. Jeżeli w przekrojach (np. przypodporowych) udział sił poprzecznych lub osiowych jest znaczący, to zagadnienie ulega dodatkowemu skomplikowaniu. Wpływ tych oddziaływań można w przybliżeniu ująć znanym sposobem, korygując moment graniczny $\dot{M}(t)$ współczynnikiem ν

$$\dot{M}(t) = \nu \dot{M}(t), \quad \nu = 1 - \left(\frac{N}{N_0}\right)^2 - \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^2 ,$$

gdzie N , Q są odpowiednio siłą osiową i poprzeczną występującą w przekroju ustroju wraz z momentem granicznym $\dot{M}(t)$, N_0 oznacza siłę graniczną przy ściskaniu, natomiast Q_0 - siłę graniczną przy ścinaniu. Wartość współczynnika korekcyjnego ν zależy od sił wewnętrznych w układzie co powoduje, że należy liczyć się z procesem iteracyjnym. W dalszych rozważaniach wzmiankowane wpływy pominięto z powodu braku danych, które byłyby miarodajne w warunkach odmiennych od uwzględnionych dotychczas.

29. Deformacje trwałe i przegub plastyczno-kruchy

Funkcję starzenia $\hat{\eta}(t)$ określono na podstawie opisu procesów elektrochemicznych, elektrodyfuzyjnych i mechanicznych, towarzyszących korozji zbrojenia w otoczeniu jednej rysy o rozwarości a_r - rys. 30a. Przyjęte schematy przemian fizykochemicznych pozwalają zastosować otrzymane wyniki rozwiązań lokalnych do analizy zachowania się rzeczywistego elementu żelbetowego, w którym na pewnym odcinku istnieje przeważnie kilka dominujących rys o rozwarości większej od rys pozostałych - rys. 30b. Jeżeli korozja zbrojenia powstaje na styku z wszystkimi rysami, to w stanie granicznym odkształcenia trwałe występują w miejscach rys dominujących, gdzie intensywnie przebiegające procesy powodują największe efekty kruche - rys. 30c. Pozostałe przekroje zarysowane nie mogą zostać trwale odkształcone, gdyż rysy wąskie gwarantują łagodniejszy rozwój uszkodzeń struktury stali. Zgodnie z wynikami otrzymanymi w rozdziale piątym zbrojenie dotknięte korozją modeluje się ciałem sztywno-plastyczno-kruchym. Uwzględnia się, że siłę rozciągającą przejmują tylko "włókna" nieuszkodzone wkładem, na-



Rys. 30. Model deformacji trwałych w stanie granicznym

a) schemat stosowany w opisie procesów korozji zbrojenia, b) element w stanie użytkowym, c) element w stanie granicznym, d) idealizacja przemieszczeń w stanie granicznym, e) rozkład odkształceń w przegubie plastyczno-kruchym

Fig. 30. Model of stable deformations in the limit state

a) the scheme used in the description of the reinforcement corrosion process, b) the element in the usable state, c) the element in the limit state, d) idealisation of dislocations in the limit state, e) distribution of deformations in the plastic-brittle articulated joint

tomiast strefy zaatakowane korozją ulegają kruchemu zniszczeniu i wyłączają się już podczas powstawania odkształceń sprężystych. Odcinek trwale zdefiniowany w stanie granicznym, składający się z przekrojów odkształconych w miejscach rys dominujących oraz elementów sztywnych między tymi rysami, zastępuje się przegubem plastyczno-kruchym usytuowanym w przekroju krytycznym - rys. 30d. Odkształcenia betonu i zbrojenia w wyidealizowanym przegubie stanowią sumę odkształceń przekrojów zdeformowanych, natomiast wzajemny kąt obrotu części sztywnych ustroju żelbetowego jest zgodny z kątem obrotu przekroju krytycznego w schemacie. Przyjmuje się, że odkształcenia przegubu plastyczno-kruchego są małe oraz obowiązuje hipoteza płaskich przekrojów - rys. 30e.

Moc dyssypowaną w każdym włóknie strefy ściskanej $\dot{w}_b$ oraz w zbrojeniu rozciągany $\dot{w}_a$ określają wzory

$$\dot{w}_b = \sigma_b \frac{d\varepsilon_b}{dt} = R_b \frac{d\varepsilon_b}{dt}, \quad (29.1)$$

$$\dot{w}_a = \hat{\sigma}_a(t) \frac{d\varepsilon_a}{dt} = R_a \hat{\gamma}(t) \frac{d\varepsilon_a}{dt}, \quad (29.2)$$

natomiast moc dyssypowaną w przegubie plastyczno-kruchym zależność

$$\dot{W} = \int_{A_b} \dot{w}_b dA_b + \int_{A_a} \dot{w}_a dA_a, \quad (29.3)$$

gdzie $A_b = A_b(t)$ jest powierzchnią przekroju strefy betonu ściskanego,

$A_a = \text{const.}$ - powierzchnią początkową przekroju zbrojenia.

Do wzorów (29.1)-(29.3) podstawia się związki geometryczne (por. rys. 30e)

$$\frac{\varepsilon_b}{x_2} = \frac{\varepsilon_a}{x_2} = \varphi, \quad (29.4)$$

$$S_b = \int_{A_b} x_2 dA_b = 0,5 A_b(t) x(t), \quad S_a = \int_{A_a} x_2 dA_a = A_a [h_0(t) - x(t)], \quad (29.5)$$

oraz relacje (28.1) i (28.8), wyrażając moc dyssypowaną w przegubie plastyczno-kruchym iloczynem

$$\dot{W} = \hat{M}\hat{\chi}(t)\dot{\varphi}, \quad \dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt}. \quad (29.6)$$

W powyższych wzorach x_2 oznacza współrzędną punktu, φ - kąt obrotu przekroju krytycznego, S_b , S_a - momenty statyczne względem osi x_3 strefy ściskanej i zbrojenia rozciąganego w uszkodzonym korozją przekroju zarysowanym (por. rys. 29). Moment graniczny $\hat{M}$ oraz funkcja degradacji $\hat{\chi}(t)$, według zależności (28.9) lub (28.10), odnoszą się do przekroju miarodajnego, w którym stwierdza się lub przewiduje największe uszkodzenia korozyjne.

Jeżeli w stanie granicznym zniszczeniu konstrukcji towarzyszą momenty zginające $M(x_1)$, to w przegubach plastyczno-kruchych i plastycznych spełnione są warunki:

- na częściach dotkniętych korozją

$$M(x_1) = \hat{M}(t) = \hat{M}\hat{\chi}(t), \quad \dot{\varphi} \neq 0, \quad \dot{W} = \hat{M}\hat{\chi}(t)\dot{\varphi}, \quad (29.7)$$

- na częściach izolowanych od wpływów korozji

$$M(x_1) = \ddot{M}, \quad \dot{\varphi} \neq 0, \quad \dot{W} = \ddot{M}\dot{\varphi}, \quad (29.8)$$

natomiast w obszarach sztywnych między przegubami

$$M(x_1) < \ddot{M}(t), \quad \dot{\varphi} = 0, \quad \dot{W} = 0 \quad (\text{korozja}), \quad (29.9)$$

$$M(x_1) < \ddot{M}, \quad \dot{\varphi} = 0, \quad \dot{W} = 0 \quad (\text{brak korozji}). \quad (29.10)$$

30. Mechanizmy podstawowe

30.1. Uwagi ogólne

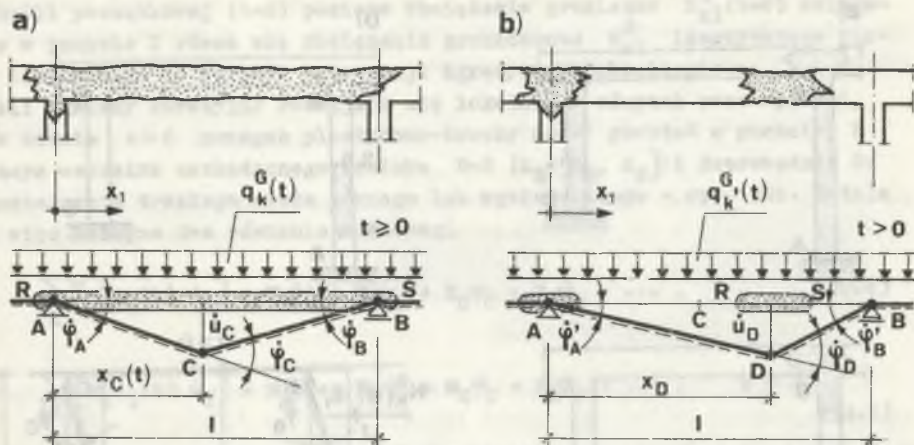
Wskutek ewolucji momentów granicznych przeguby plastyczno-krucze mogą tworzyć się w innych miejscach ustroju niż przeguby plastyczne w warunkach naturalnych. Wyznaczenie rzeczywistego mechanizmu zniszczenia w rozważanej chwili t wymaga uwzględnienia całego procesu. Konieczne jest przeprowadzenie analizy w sytuacji początkowej ($t=0$), kiedy zjawiska korozyjne jeszcze nie występują, a następnie mechanizmów podstawowych generowanych rozwojem korozji ($t > 0$). Należy bowiem oczekiwać, że w miarę upływu czasu usytuowanie przegubów w przęsłach, będzie ulegać systematycznemu przegrupowaniu. Ponadto w pewnej chwili może zaistnieć potrzeba wymiany mechanizmów słusznych w warunkach naturalnych i korozyjnych na inne mechanizmy zmodyfikowane procesami degradującymi materiał.

30.2. Mechanizmy belkowe

Jeżeli w belce żelbetowej procesy korozyjne rozwijają się na odcinku R-S o współrzędnych x_R, x_S obejmującym całą rozpiętość przęsła, to kinematycznie dopuszczalny mechanizm zniszczenia odpowiada schematowi na rys. 31a. Przy poprawnym zazbrojeniu elementu położenie przegubu plastyczno-kruczego C jest zmienne w czasie $x_C(t)$ i określone związkiem uzyskanym z warunku minimum obciążenia granicznego ($dq^G/dx|_{x=x_C} = 0$). Uwzględniając znaną zasadę umownego znakowania momentów zginających i przyrostów kątów obrotów, określa się połączone z mechanizmem równanie równowagi

$$0,5 q_K^G(t)l \dot{u}_C = M_A \dot{\varphi}_A + M_B \dot{\varphi}_B + M_C \dot{\varphi}_C, \quad q_K^G(t=0) = q_0^G. \quad (30.1)$$

Na początku procesu ($t=0$) obciążenie graniczne $q_K^G(t=0)$ równe się obciążeniu granicznemu q_0^G ustroju belkowego izolowanego od wpływów korozji.



Rys. 31. Kinematycznie dopuszczalny stan przygotowanych prędkości przemieszczeń osi belki uszkodzonej korozją

Fig. 31. Kinematically allowable state of prepared velocity of displacements of the centre line of a beam, damaged by corrosion

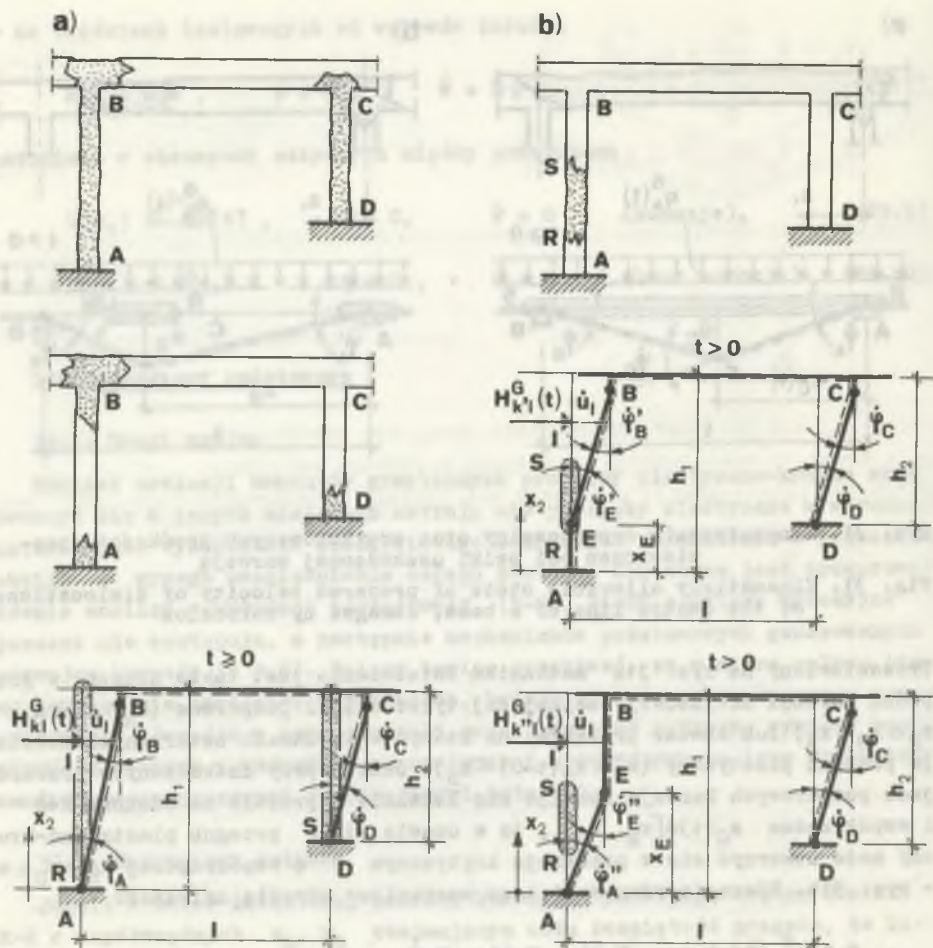
Przedstawiony na rys. 31a mechanizm zniszczenia jest także słuszny w przypadku korozji miejscowej obejmującej tylko części podporowe ($x_R \leq x_A \leq x_S$; $x_R \leq x_B \leq x_S$) lub obszar przejściowy, na którym w warunkach naturalnych powstaje przegub plastyczny ($x_R \leq x_C(t=0) \leq x_S$). Jeżeli przy uszkodzonych przekrojach podporowych korozja rozwija się lokalnie w przęśle na odcinku R-S i współrzędna $x_C(t) \notin [x_R, x_S]$, to w czasie $t > 0$ przegub plastyczno-kruchy może utworzyć się w przekroju krytycznym D o współrzędnej $x_R \leq x_D \leq x_S$ - rys. 31b. Równanie równowagi tego mechanizmu określa zależność

$$0,5 q_k^G(t) l \dot{u}_D = M_A \dot{\varphi}'_A + M_B \dot{\varphi}'_B + M_D \dot{\varphi}'_D, \quad t > 0. \quad (30.2)$$

W powyższych wzorach $M_A - M_D$ są momentami zginającymi przekroje krytyczne w stanie granicznym, $\dot{u}_C, \dot{u}_D$ - przygotowanymi prędkościami przemieszczenia przegubu plastyczno-kruchego lub plastycznego (gdy brak korozji) w przęśle, natomiast $\dot{\varphi}'_A - \dot{\varphi}'_D$ oznaczają przygotowane prędkości obrotów przekrojów krytycznych. Zmiana ważności mechanizmu według rys. 31a na mechanizm według rys. 31b następuje wówczas, gdy w pewnej chwili $t = t_k$ zachodzi równość obciążeń granicznych $q_k^G(t=t_k) = q_k^{G'}(t=t_k)$.

30.3. Mechanizmy ramowe

W przypadku, gdy uszkodzenia korozyjne tworzą się na odcinku R-S obejmującym węzły ramy ($x_A \in [x_R, x_S]$, $x_B \in [x_R, x_S], \dots$), to w całym okresie



Rys. 32. Kinematycznie dopuszczalny stan przygotowanych prędkości przemieszczeń osi ramy uszkodzonej korozją

Fig. 32. Kinematically allowable state of prepared velocity of displacements of the centre line of a frame damaged by corrosion

eksploatacji $t \geq 0$ słuszny jest mechanizm przechyty piętra według rysunku 32a. Na podstawie tego mechanizmu podstawowego określa się równanie równowagi

$$\sum_I [H_{kI}^G(t) \dot{u}_I] = M_A \dot{\psi}_A + M_B \dot{\psi}_B + M_C \dot{\psi}_C + M_D \dot{\psi}_D + \dots, \quad t \geq 0 \quad (30.3)$$

$$H_{kI}^G(t=0) = H_{oI}^G.$$

W chwili początkowej ($t=0$) poziome obciążenie graniczne $H_{kI}^G(t=0)$ działające w punkcie I równa się obciążeniu granicznemu H_{0I}^G identycznego piętra izolowanego od wpływów substancji agresywnych chemicznie.

Jeżeli procesy korozyjne rozwijają się lokalnie w słupach poza węzłami, to w czasie $t > 0$ przegub plastyczno-kruchy może powstać w punkcie E leżącym wewnątrz uszkodzonego odcinka R-S ($x_E \in [x_R, x_S]$) i doprowadzić do odkształcenia trwałego węzła górnego lub węzła dolnego - rys. 32b. Ustala się więc kolejne dwa równania równowagi

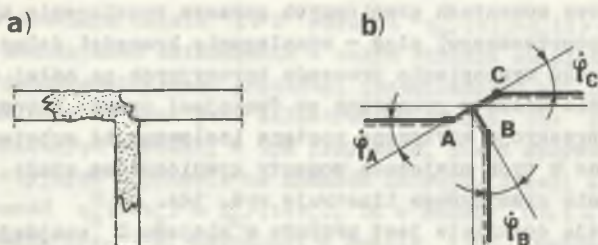
$$\sum_I [H_{kI}^G(t) \dot{u}_I] = M_E \dot{\varphi}_E' + M_B \dot{\varphi}_B' + M_C \dot{\varphi}_C' + M_D \dot{\varphi}_D' + \dots, \quad (30.4)$$

$$\sum_I [H_{kI}^G(t) \dot{u}_I] = M_A \dot{\varphi}_A'' + M_E \dot{\varphi}_E'' + M_C \dot{\varphi}_C' + M_D \dot{\varphi}_D' + \dots, \quad t > 0, \quad (30.5)$$

W wyrażeniach (30.3)-(30.5) $\dot{u}_I$ oznacza przygotowane prędkości przemieszczenia sił zewnętrznych przyłożonych w miejscu I, natomiast pozostałe symbole są analogiczne, jak we wzorach (30.1) i (30.2). Zamiana mechanizmu według rys. 32a na jeden z mechanizmów generowanych procesami korozyjnymi w słupie poza węzłami (według rys. 32b) następuje w chwili $t = t_k$, kiedy stwierdza się spełnienie równości

$$\sum_I H_{kI}^G(t=t_k) = \min \left[\sum_I H_{kI}^G(t=t_k); \sum_I H_{kI}^G(t=t_k) \right]. \quad (30.6)$$

Wskazanie mierodajnego mechanizmu zamiennego równoznaczne jest z otrzymaniem mniejszej wartości obciążenia granicznego.



Rys. 33. Mechanizm obrotu węzła ramy uszkodzonej korozją

a) schemat węzła, b) przygotowane prędkości obrotów przekrojów krytycznych

Fig. 33. Mechanism of the turn of the corner of the frame damaged by corrosion

a) the scheme of the corner, b) prepared velocities of turns of the critical cross-sections

Wystąpienie procesów korozyjnych w przywieszkowych przekrojach krytycznych nie wpływa na mechanizm obrotu węzła - rys. 33. W każdym przypadku równanie równowagi ma postać klasyczna

$$M_A(t) + M_B(t) + M_C(t) = 0, \quad (30.7)$$

co wynika z równości przygotowanych prędkości obrotów przekrojów krytycznych ($|\dot{\phi}_A| = |\dot{\phi}_B| = |\dot{\phi}_C|$), przy zmiennych w czasie momentach zginających.

31. Obciążenie graniczne belek

Podstawiając do równania (30.1) związki geometryczne oraz momenty graniczne określone według zależności (28.6), (28.8) i (28.9) $M_A = \dot{M}_A^-(t)$, $M_B = \dot{M}_B^-(t)$, $M_C = \dot{M}_C^+(t)$ wyznacza się obciążenie graniczne przęsła, którego mechanizm zniszczenia w całym okresie eksploatacji przedstawia rys. 31a.

$$q_k^G(t) = 2 \left\{ \frac{\dot{M}_A^-(t)}{x_G(t)l} + \frac{\dot{M}_C^+(t)}{x_G(t)[1-x_G(t)]} + \frac{\dot{M}_B^-(t)}{l[1-x_G(t)]} \right\}, \quad t \geq 0. \quad (31.1)$$

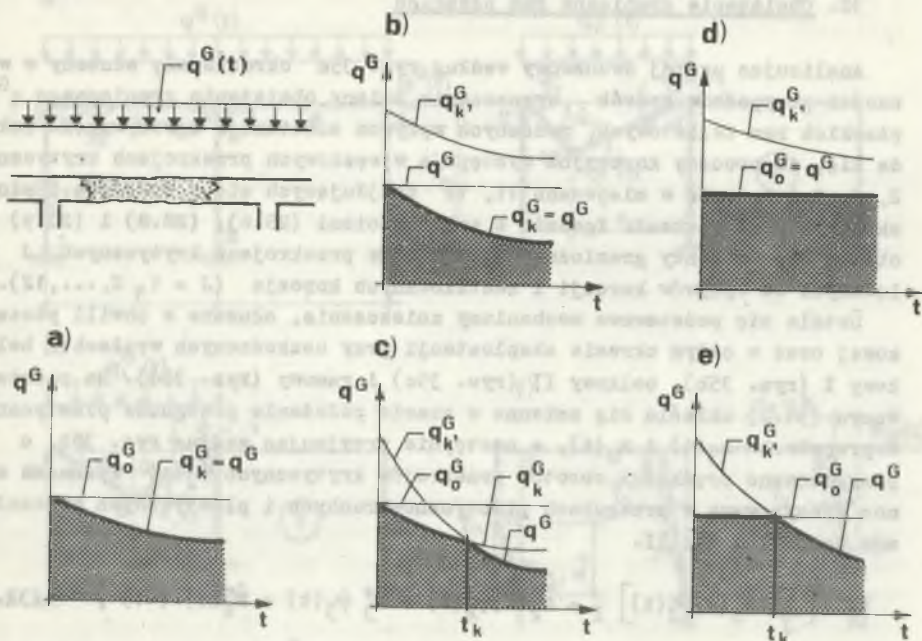
Zgodnie z warunkiem minimum obciążenia granicznego położenia przegubu plastyczno-kruchego C oblicza się ze wzoru

$$x_G(t) = \frac{[1 - \sqrt{1-m(t)}]l}{m(t)}, \quad m(t) = \frac{\dot{M}_A^-(t) - \dot{M}_B^-(t)}{\dot{M}_A^-(t) + \dot{M}_C^+(t)}. \quad (31.2)$$

Indeks minus przy momentach granicznych oznacza rozciąganie krawędzi górnej przekroju poprzecznego, plus - rozciąganie krawędzi dolnej tego przekroju. W przypadku wystąpienia procesów korozyjnych na całej długości przęsła wszystkie momenty graniczne są funkcjami czasu. Natomiast, gdy jeden lub dwa przekroje krytyczne zostaną izolowane od substancji agresywnych, wówczas w tych miejscach momenty graniczne są stałe. Zmiany w czasie obciążenia granicznego ilustruje rys. 34a.

Jeżeli korozją dotknięte jest przęsło w miejscu D znajdującym się poza punktem C tworzenia się przegubu plastycznego w warunkach naturalnych, to zgodnie z równaniem równowagi (30.2) wyznacza się także obciążenie graniczne mechanizmu według rys. 31b

$$q_k^G(t) = 2 \left[\frac{\dot{M}_A^-(t)}{x_D l} + \frac{\dot{M}_D^+(t)}{x_D(1-x_D)} + \frac{\dot{M}_B^-(t)}{l(1-x_D)} \right], \quad t > 0. \quad (31.3)$$



Rys. 34. Przypadki zmiany nośności granicznej przęsła belki ciągłej uszkodzonej korozją. Opis w tekście

Fig. 34. The cases of change of the ultimate bearing capacity of the span of continuous beams, damaged by corrosion. The description is in the text

Spełnienie w dowolnym czasie $t \geq 0$ warunku $q_k^G(t) > q_k^G(t)$ oznacza, że miarodajnym mechanizmem zniszczenia w całym okresie eksploatacji jest kinematycznie dopuszczalny stan prędkości przemieszczeń osi belki o schemacie przedstawionym na rys. 31a. Zilustrowany na rys. 34b przebieg zmian obciążeń granicznych dowodzi, w tym przypadku, braku wpływu miejscowych procesów korozyjnych w przęśle na nośność ustroju. Jeżeli w chwili $t = t_k$ zachodzi równość $q_k^G(t=t_k) = q_k^G(t=t_k)$, to w czasie $0 \leq t \leq t_k$ ważny jest mechanizm według rys. 31a, natomiast w czasie $t \geq t_k$ mechanizm według rys. 31b. Nośność przęsła zmienia się wówczas zgodnie z wykresem ujętym na rys. 34c. W przypadku szczególnym izolowania obu przekrojów podporowych od substancji agresywnych, lokalna korozja w przęśle może nigdy nie wywołać zmian nośności ustroju (rys. 34d) lub spowodować efekty destrukcyjne dopiero po upływie pewnego czasu $t > t_k$ - rys. 34e.

32. Obciążenie graniczne ram płaskich

Analizując ustrój dwunawowy według rys. 35a określa się szuszy w większości przypadków sposób wyznaczania zmiany obciążenia granicznego $q^G(t)$ płaskich ram żelbetowych, poddanych wpływowi substancji agresywnych. Zakłada się, że procesy korozyjne występują w węzłowych przekrojach krytycznych 2, 4, 5 i 7 oraz w miejscach 11, 12 znajdujących się w rozporze i słupie skrajnym poza węzłami. Zgodnie z zależnościami (28.6), (28.8) i (28.9) oblicza się momenty graniczne $\dot{M}_J, \dot{M}_J(t)$ w przekrojach krytycznych J izolowanych od wpływów korozji i zastakowanych korozją ($J = 1, 2, \dots, 12$).

Ustala się podstawowe mechanizmy zniszczenia, szuszy w ohwili początkowej oraz w całym okresie eksploatacji przy uszkodzonych węzłach: belkowy I (rys. 35b), belkowy II (rys. 35c) i ramowy (rys. 35d). Na podstawie wzoru (31.2) określa się zmienne w czasie położenie przegubów plastycznych w przesłach $x_3(t)$ i $x_8(t)$, a następnie przyjmując według rys. 35b, c przygotowane prędkości obrotów przekrojów krytycznych $\dot{\varphi}_J(t)$ wyznacza się moc dyssypowaną w przegubach plastyczno-kruchych i plastycznych mechanizmów belkowych I i II.

$$\left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J(t) \right]_{\text{I}} = \dot{M}_2^-(t) \dot{\varphi}_2(t) + \dot{M}_3^+ \dot{\varphi}_3(t) + \dot{M}_4^-(t) \cdot (-1), \quad (32.1)$$

$$\left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J(t) \right]_{\text{II}} = \dot{M}_7^-(t) \cdot (-1) + \dot{M}_8^+ \dot{\varphi}_8(t) + \dot{M}_9 \dot{\varphi}_9(t). \quad (32.2)$$

Po obliczeniu pól przygotowanych prędkości przemieszczeń sił zewnętrznych

$$F_{\text{I}}(t) = 0,5 x_3(t)l, \quad F_{\text{II}}(t) = 0,5 x_8(t)l, \quad (32.3)$$

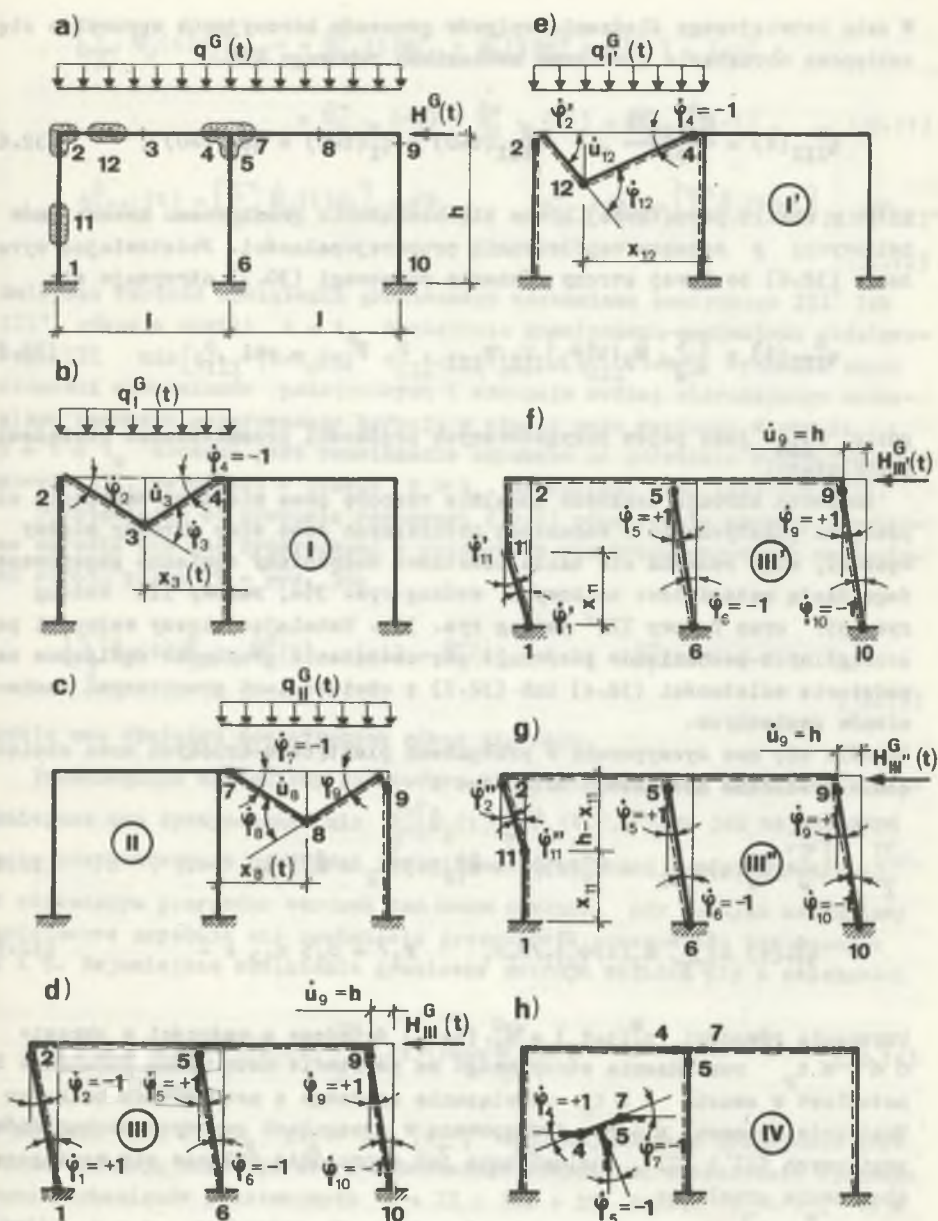
otrzymuje się obciążenia graniczne w mechanizmach belkowych

$$q_{\text{I}}^G(t) = \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J(t) \right]_{\text{I}} / F_{\text{I}}(t), \quad q_{\text{II}}^G(t) = \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J(t) \right]_{\text{II}} / F_{\text{II}}(t). \quad (32.4)$$

Przewidując, że w trakcie łączenia mechanizmów podstawowych nastąpi zamknięcie przegubów w obrębie węzła środkowego, uwzględnia się w mechanizmie ramowym III przygotowane prędkości według rys. 35d.

Do równania równowagi (30.3) podstawia się momenty graniczne, następnie wyznacza się moc dyssypowaną w przegubach plastyczno-kruchych i plastycznych.

$$\left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J \right]_{\text{III}} = \dot{M}_1^+ \cdot (+1) + \dot{M}_2^-(t) \cdot (-1) + \dot{M}_5^+(t) \cdot (+1) + \dot{M}_6^-(t) \cdot (-1) + \dot{M}_9^+ \cdot (+1) + \dot{M}_{10}^-(t) \cdot (-1) \quad (32.5)$$



Rys. 35. Schematy ramy dwunawowej uszkodzonej korozyjnie oraz mechanizmów podstawowych

Fig. 35. The scheme of the two-bay frame damaged by corrosion and the scheme of basic mechanisms

W celu łatwiejszego śledzenia wpływów procesów korozyjnych wprowadza się zastępcze obciążenie graniczne mechanizmu ramowego III

$$q_{III}^G(t) = \frac{H_{III}^G(t)}{p_I}, \quad q_{III}^G(t=0) = q_I^G(t=0) = q_{II}^G(t=0), \quad (32.6)$$

które w chwili początkowej równa się obciążeniu granicznemu mechanizmów belkowych; p oznacza współczynnik proporcjonalności. Podstawiając wyrażenie (32.6) do lewej strony równania równowagi (30.3) otrzymuje się

$$q_{III}^G(t) = \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J \right]_{III} / F_{III}, \quad F_{III} = p h_1, \quad (32.7)$$

gdzie F_{III} jest polem przygotowanych prędkości przemieszczeń obciążenia zastępczego.

Ponieważ korozja uszkadza lokalnie rozporę poza miejscem tworzenia się przegubu plastycznego w warunkach naturalnych oraz skup skrajny między węzłami, więc rozważa się także dodatkowe mechanizmy zamiennne generowane degradacją materiałów: belkowy I' według rys. 35e, ramowy III' według rys. 35f oraz ramowy III'' według rys. 35g. Ustalając okresy ważności poszczególnych mechanizmów porównuje się obciążenia graniczne obliczone na podstawie zależności (32.4) lub (32.7) z obciążeniami granicznymi mechanizmów zamiennych.

Określa się moc dyssypowaną w przegubach plastyczno-kruchych oraz obciążenie graniczne mechanizmu belkowego I'

$$\left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J \right]_{I'} = \dot{M}_2^-(t) \dot{\varphi}_2' + \dot{M}_{12}^+(t) \dot{\varphi}_{12} + \dot{M}_4^-(t) \cdot (-1), \quad (32.8)$$

$$q_{I'}^G(t) = \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J \right]_{I'} / F_{I'}, \quad F_{I'} = 0,5 x_{12} l. \quad (32.9)$$

Uzyskanie równości $q_I^G(t=t_r) = q_{I'}^G(t=t_r)$ świadczy o ważności w okresie $0 \leq t \leq t_r$ rozwiązania otrzymanego na podstawie mechanizmu belkowego I, natomiast w czasie $t \geq t_r$ rozwiązania zgodnego z mechanizmem belkowym I'. Następnie wyznacza się moc dyssypowaną w przegubach ramowych mechanizmów zamiennych III' i III'', analogicznie jak poprzednio oblicza się zastępcze obciążenia graniczne

$$\begin{aligned} \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\varphi}_J \right]_{III'} &= \dot{M}_1^+ \dot{\varphi}_1' + \dot{M}_{11}^-(t) \dot{\varphi}_{11}' + \dot{M}_5^+(t) \cdot (+1) + \\ &+ \dot{M}_6^- \cdot (-1) + \dot{M}_9^+ \cdot (+1) + \dot{M}_{10}^- \cdot (-1), \end{aligned} \quad (32.10)$$

$$\left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\phi}_J \right]_{III''} = \dot{M}_{11}^+(t) \dot{\phi}_{11}'' + \dot{M}_2^-(t) \dot{\phi}_2'' + \dot{M}_5^+(t) \cdot (+1) + \\ + \dot{M}_6^- \cdot (-1) + \dot{M}_9^+ \cdot (+1) + \dot{M}_{10}^- \cdot (-1), \quad (32.11)$$

$$q_{III'}^G(t) = \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\phi}_J \right]_{III'}/F_{III'}, \quad q_{III''}^G(t) = \left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\phi}_J \right]_{III''}/F_{III''}. \quad (32.12)$$

Mniejsza wartość obciążenia granicznego mechanizmu zamiennego III' lub III'', równa w chwili $t = t_s$ obciążeniu granicznemu mechanizmu podstawowego III $\min[q_{III'}^G(t=t_s); q_{III''}^G(t=t_s)] = q_{III}^G(t=t_s)$, wyznacza okres ważności mechanizmów podstawowych i wskazuje rodzaj miarodajnego mechanizmu ramowego generowanego korozją w słupie poza węzłami. W chwili $0 \leq t \leq t_s$ słuszne jest rozwiązanie uzyskane na podstawie mechanizmu ramowego III, natomiast w czasie $t \geq t_s$ mechanizmu typu III' lub III''.

Podstawiając do równania równowagi (30.7) odpowiednie momenty graniczne określa się moc dysypowaną w przegubach plastyczno-kruchych mechanizmu obrotu węzła IV - rys. 35h

$$\left[\sum_J \dot{M}_J(t) \dot{\phi} \right]_{IV} = \dot{M}_4^+(t) \cdot (+1) + \dot{M}_5^-(t) \cdot (-1) + \dot{M}_7^-(t) \cdot (-1) = 0, \quad (32.13)$$

gdzie moc obciążeń zewnętrznych równa się zero.

Poszczególne mechanizmy podstawowe łączy się tak, aby uzyskać jak najmniejszą moc dysypowaną $\min \sum_J [\dot{M}_J(t) \sum_I^{IV} \dot{\phi}_J(t)]$, przy jak największym polu przygotowanych prędkości przemieszczeń obciążeń zewnętrznych $\max \sum_I^{IV} \dot{\phi}_J$. W rozważanym przypadku warunek ten można spełnić, gdy sumując mechanizmy podstawowe uzyskuje się zamknięcie przegubów w przekrojach krytycznych 4 i 5. Najmniejsze obciążenie graniczne ustroju oblicza się z zależności

$$q^G(t) = \min \sum_J [\dot{M}_J(t) \sum_I^{IV} \dot{\phi}_J(t)] / \max \sum_I^{IV} F. \quad (32.14)$$

W okresie $0 \leq t \leq t_k$ ($t_k = \min [t_r; t_s]$) najmniejsze obciążenie graniczne ustroju uzyskuje się z rozwiązania mechanizmu zniszczenia będącego sumą mechanizmów podstawowych I + II + III + IV. Jeżeli $t_r < t_s$, to w chwili $t = t_r$ mechanizm I zastępuje się mechanizmem I'. W czasie $t_r \leq t \leq t_s$ obciążenie graniczne ustroju określa się sumując mechanizmy podstawowe I' + II + III + IV. W chwili $t = t_s$ mechanizm III zamienia się na mechanizm III' lub III'' i w czasie $t > t_s$ obliczenia przeprowadza się stosując superpozycję mechanizmów I' + II + III' lub III'' + IV.

Jeżeli zgodnie z równaniami równowagi (30.1), (30.2) i (30.7) w chwili t spełnione są warunki

$$M_4(t \leq t_r) = \dot{M}_2^-(t)\dot{\varphi}_2(t) + \dot{M}_3^+(t)\dot{\varphi}_3(t) - q^G(t)F_I < \dot{M}_4^-(t), \quad (32.15)$$

lub

$$M_4(t > t_r) = \dot{M}_2^-(t)\dot{\varphi}_2' + \dot{M}_{12}^+(t)\dot{\varphi}_{12} - q^G(t)F_{I'} < \dot{M}_4^-(t),$$

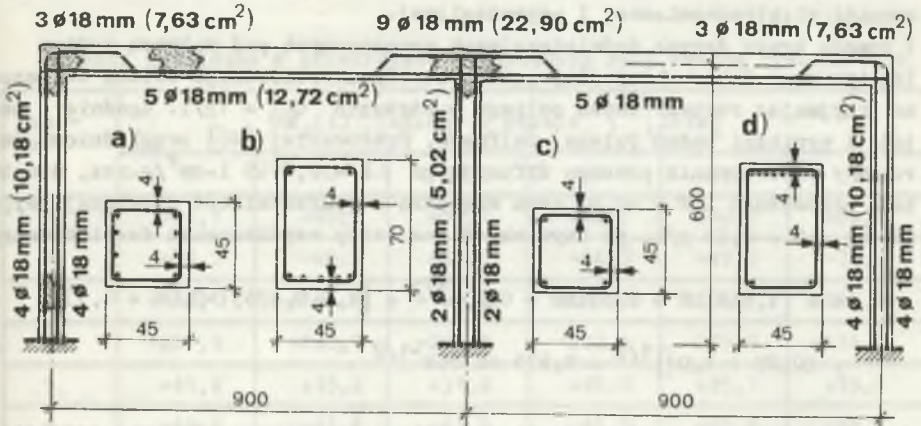
$$M_5(t) = M_4(t) - \dot{M}_7(t) < \dot{M}_5^+(t), \quad (32.16)$$

to zależność (32.14) opisuje rzeczywiste obciążenie graniczne ustroju (rozwiązanie zupełne). W przeciwnym razie związek (32.14) stanowi jedynie górne oszacowanie, według rozwiązania kinematycznego. Należy zaznaczyć, że w końcowym okresie $t \gg 0$ intensywność obciążenia granicznego $q^G(t)$ ustroju może stać się większa od obciążenia mechanizmów podstawowych. Wówczas o nośności granicznej decydują indywidualne pręty ramy.

33. Przykład liczbowy

Określanie zmian nośności granicznej zilustrowano przykładem dwunawowej ramy żelbetowej przedstawionej na rys. 36. Zakłada się, że w ramie zastosowano beton klasy B 17,5 wykonany z mieszanki o wskaźniku wodno-cementowym $w/c = 0,5$ oraz zbrojenie ze stali St3S klasy A-I. Ze względów ochronnych przyjęto otulinę o grubości 4 cm. Miejscowe procesy korozyjne powstają w dwóch narożach, w rozporze i słupie skrajnym poza węzłami. Maksymalna rozwartość rys wynosi około $a_r \approx 0,5$ mm. Substancje agresywne wywołują zmniejszenie przekroju poprzecznego wkładek, pękanie korozyjne struktury metalu oraz uszkodzenia warstwy powierzchniowej betonu, zaliczane do II grupy klasyfikacji Moskwin [34].

Procesy korozyjne zbrojenia ujęto funkcją starzenia $\hat{\eta}(t)$, stosując wyniki przykładu liczbowego zamieszczonego w rozdziale piątym. Wartość funkcji starzenia określono przy danych materiałowych analogicznych jak w rozważanej konstrukcji, natomiast działanie substancji agresywnych modelowano 0,1n roztworem chlorku sodu oraz 4n roztworem azotanu amonu. Ponieważ wartości funkcji $\hat{\eta}(t)$ nie zależą od liczby wkładek, więc wyniki uzyskane przy 5 prętach o średnicy 18 mm są uniwersalne i mogą być stosowane w każdym uszkodzonym korozją przekroju krytycznym rozważanej ramy. Wartości funkcji starzenia zaczerpnięte z przykładu liczbowego rozdziału piętego zestawiono w tablicy 7. Przedział czasu $0 < t \leq 38$ lat obejmuje praktycznie cały możliwy okres eksploatacji konstrukcji, ponieważ w chwili $t = 36, 23$ lata funkcja starzenia przyjmuje wartość równą prawie zero,



Rys. 36. Schemat konstrukcji ramy żelbetowej uszkodzonej korozją; przekroje

a) słupów skrajnych, b) rozpory w przęsłach, c) słupa środkowego, d) rozpory w węźle środkowym

Fig. 36. The scheme of the constructions of the concrete frame damaged by corrosion, and the cross-section of

a) corner posts, b) straining beam in spans, c) central post, d) straining beam in central joint

Tablica 7

Wyniki obliczeń zasięgu korozji betonu $\lambda(t)$ i funkcji degradacji $\hat{\lambda}(t)$ przekrojów krytycznych w przykładowej ramie

t [lata]	$\hat{\eta}(t)$	$\lambda(t)$ [cm]	$\hat{\lambda}(t)$ w przekrojach krytycznych			
			2 i 12	4 i 7	5	11
10	0,895	2,12	0,845	0,864	0,846	0,865
20	0,828	3,00	0,764	0,790	0,765	0,790
30	0,740	3,68	0,673	0,702	0,673	0,700
35	0,655	3,98	0,594	0,623	0,604	0,619
38	0,417	4,14	0,384	0,406	0,379	0,399

co oznacza całkowite zniszczenie zbrojenia przekroju żelbetowego wskutek korozji elektrochemicznej i naprężeniowej.

Z powodu braku danych doświadczalnych wyznaczonych pod wpływem medium identycznego jak w zbrojeniu, zasięg strefy skorodowanego betonu obliczono przyjmując roztwór kwasu solnego o stężeniu $C_{20} = 1 \text{ g/l}$. Zgodnie z metodą i wynikami badań Polaka, Gelfmana, Oratowskiej [48] uwzględniono warunkowy współczynnik procesu dyfuzyjnego $\Delta K = 0,4765 \text{ l.cm}^2/\text{g.rok}$, dodatkową porowatość $\Delta W = -0,01$ oraz względną rozpuszczalność substancji wyjściowej $\Delta C = 0,29 \text{ g/l}$, po czym określono stały współczynnik doświadczalny.

$$k = [1,5\Delta K(\Delta W + w/c)(\Delta C + C_{20})]^{1/2} = [1,5 \cdot 0,4765(-0,01 + 0,5) \cdot$$

$$\cdot (0,29 + 1,0)]^{1/2} = 0,675 \text{ cm.rok}^{-1/2}.$$

Na podstawie rozwiązania zadania początkowo-brzegowego równania dyfuzji (por. prace [28, 30]) wyznaczono grubość warstwy zniszczonej betonu ze wzoru $\lambda(t) = k\sqrt{t}$ - tablica 7. W chwili $t = 38$ lat korozja betonu osiąga głębokość $\lambda = 4,14 \text{ cm}$, niszcząc całkowicie otulinę zbrojenia.

Z normy [44] odczytano wytrzymałości obliczeniowe betonu $R_b = 10,2 \text{ MPa}$ i zbrojenia $R_s = 210 \text{ MPa}$. Rozważono uszkodzony korozją przekrój krytyczny 2 według rys. 35a. Na podstawie wzoru (28.6) określono w narożu początkowe momenty graniczne przekroju ryglu $M_2^r(t=0) = 101,5 \text{ kN.m}$ oraz przekroju słupa $M_2^s(t=0) = 80,7 \text{ kN.m} < M_2^r(t=0)$. Podstawiając do związku (28.7) wymiary przekroju miarodajnego według rys. 36a obliczono współczynnik β_2 , po czym uwzględniając w przyjętej chwili $t=10$ lat wartość funkcji starzenia $\hat{\eta}(t=101)$ i grubość warstwy skorodowanej betonu $\lambda(t=10 \text{ l})$, określono wartość funkcji degradacji $\hat{\chi}_2(t=10 \text{ l})$ przekroju krytycznego 2

$$\beta_2 = \frac{2 \cdot 0,45 \cdot 0,401 \cdot 10,2}{10,18 \cdot 10^{-4} \cdot 210} = 17,22,$$

$$\hat{\chi}_2(10 \text{ l}) = \frac{0,895}{17,22-1} \left[17,22(1 - \frac{0,0212}{0,401}) - \frac{0,895}{1-2 \cdot 0,0212/0,45} \right] = 0,845.$$

Podobnie wyznacza się wartości funkcji degradacji $\hat{\chi}_2(t)$ w innych wybranych okresach czasu $10 < t \leq 38$ lat oraz w pozostałych przekrojach krytycznych dotkniętych korozją - tablica 7. Posiłkując się zależnościami (28.6) i (28.8) otrzymano momenty graniczne wszystkich przekrojów krytycznych ramy w całym okresie eksploatacji konstrukcji - tablica 8.

Następnie obliczono mechanizmy podstawowe według rys. 35, zestawiając wyniki w tablicy 9. Na podstawie związku (31.2), (32.1), (32.2), (32.3) określono parametry mechanizmów belkowych I i II (rys. 35b, c).

Tablica 8

Momenty graniczne w przekrojach krytycznych ramy według rys. 35 i 36

Prze- krój	$\dot{M}_J(t)$ [kN.m] w czasie t [lata]					
	0	10	20	30	35	38
1	+80,7	+80,7	+80,7	+80,7	+80,7	+80,7
2	-80,7	-68,2	-61,6	-54,3	-47,9	-31,0
3	+166,1	+166,1	+166,1	+166,1	+166,1	+166,1
4	-287,9	-248,7	-227,4	-202,1	-179,4	-116,9
5	+41,6	+35,2	+31,8	+28,0	+25,1	+15,8
6	-41,6	-41,6	-41,6	-41,6	-41,6	-41,6
7	-287,9	-248,7	-227,4	-202,1	-179,4	-116,9
8	+166,1	+166,1	+166,1	+166,1	+166,1	+166,1
9	+80,7	+80,7	+80,7	+80,7	+80,7	+80,7
10	-80,7	-80,7	-80,7	-80,7	-80,7	-80,7
11	+166,1	+143,7	+131,2	+116,2	+102,8	+66,3
12*	$\pm 80,7$	$\pm 68,2$	$\pm 61,6$	$\pm 54,3$	$\pm 47,9$	$\pm 31,0$

*znak - w mechanizmie III', znak + w mechanizmie III''

Z zależności (32.5) wyznaczono moc dyssypowaną w przegubach mechanizmu ramowego III (rys. 35d). Założono położenie przegubów plastyczno-kruchych poza węzłami $x_{11} = 1,0$ m, $x_{12} = 6,25$ m i ze wzorów (32.8), (32.11) określono moc dyssypowaną w zamiennym mechanizmie belkowym I' (rys. 35e) i ramowym III'' (rys. 35g). Wybierając mechanizm III'' uwzględniono, że przygotowane prędkości obrotu przekrojów krytycznych w słupie dotkniętym korozją są mniejsze niż w mechanizmie III' - rys. 35f (przy identycznych pozostałych przygotowanych prędkościach przemieszczeń)

$$-\dot{\varphi}_2'' = \dot{\varphi}_{11}'' = \frac{6}{5 \cdot 1} = 1,2 \text{ rok}^{-1} < -\dot{\varphi}_{11}' = \dot{\varphi}_1' = \frac{6}{1} = 6 \text{ rok}^{-1}.$$

Zgodnie ze wzorem (32.4) obliczono obciążenia graniczne $q_I^G(t)$, $q_{II}^G(t)$ mechanizmów belkowych I i II. Następnie wyznaczono poziomą siłę graniczną mechanizmu III w chwili początkowej

$$H_{III}^G(t=0) = \frac{\left[\sum_J \dot{M}_J(t=0) \dot{\varphi}_J \right]_{III}}{\dot{u}_9} = \frac{406,0}{6} = 67,67 \text{ kN},$$

na podstawie związku (32.6) ustalono wartość współczynnika proporcjonalności p , a z zależności (32.7) określono pole przygotowanych prędkości przemieszczeń F_{III} obciążenia zastępczego

$$p = \frac{67,67}{33,9,9} = 0,2225, \quad F_{III} = 0,2225 \cdot 6,9 = 12,01 \text{ m}^2/\text{rok}.$$

Tablica 9

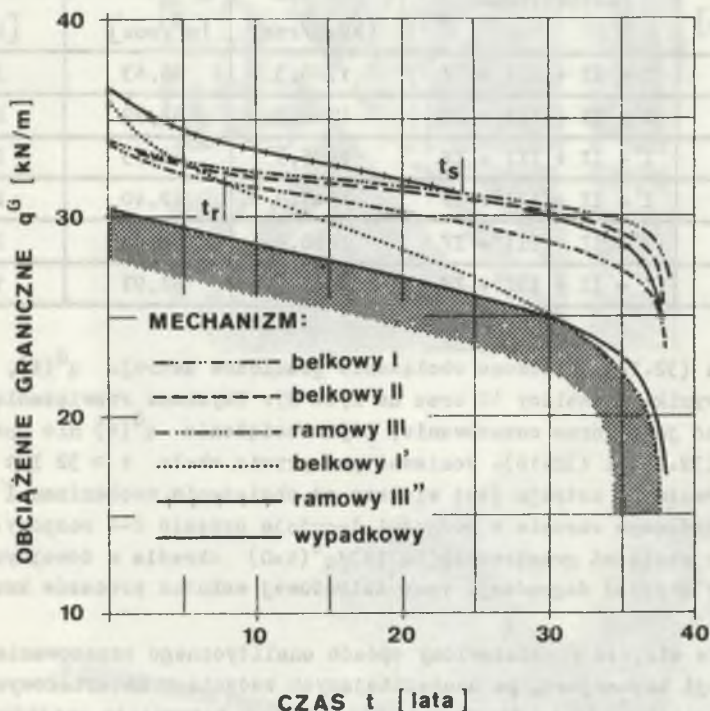
Wyniki obliczeń mechanizmów podstawowych

Mecha- nizm	Parametr	Czas t [lata]					
		0	10	20	30	35	38
I	$m_3(t)$	0,456	0,435	0,421	0,401	0,330	0,303
	$x_3(t)$ [m]	5,180	5,138	5,112	5,074	5,036	4,906
	$\dot{\varphi}_2(t)$ [rok ⁻¹]	-1,356	-1,330	-1,315	-1,292	-1,270	-1,198
	$\sum_j \dot{M}_j \dot{\varphi}_j$ [kN.m/r]	788,7	726,4	692,9	652,9	617,3	519,1
	$F_I(t)$ [m ² /rok]	23,31	23,12	23,00	22,83	22,66	22,08
II	$m_8(t)$	0,456	0,405	0,373	0,330	0,286	0,128
	$x_8(t)$ [m]	5,180	5,081	5,023	4,948	4,878	4,654
	$\dot{\varphi}_9(t)$ [rok ⁻¹]	-1,356	-1,296	-1,263	-1,222	-1,183	-1,071
	$\sum_j \dot{M}_j \dot{\varphi}_j$ [kN.m/r]	788,7	734,6	705,2	669,8	637,5	547,3
	$F_{II}(t)$ [m ² /rok]	23,31	22,86	22,60	22,27	21,95	20,94
III	$\sum_j \dot{M}_j \dot{\varphi}_j$ [kN.m/r]	406,0	387,1	377,1	366,0	356,7	330,5
I'	$\sum_j \dot{M}_j \dot{\varphi}_j$ [kN.m/r]	1015,0	874,0	796,8	706,2	624,7	404,4
III''	$\sum_j \dot{M}_j \dot{\varphi}_j$ [kN.m/r]	438,3	401,9	382,6	361,3	343,1	293,2

Według wzorów (32.7), (32.12) obliczono zastępcze obciążenie graniczne $q_{III}^G(t)$ i $q_{III''}^G(t)$ mechanizmów ramowych, natomiast ze wzoru (32.9) wyznaczono obciążenie $q_I^G(t)$ zamiennego mechanizmu belkowego przy

$$F_{I'} = 0,5 \cdot 6,25 \cdot 9 = 28,12 \text{ m}^2/\text{rok}.$$

Przebieg obciążeń granicznych poszczególnych mechanizmów podstawowych przedstawiono graficznie na rys. 37. Porównanie wykresów umożliwia ustalenie chwili $t_r \approx 8$ lat zmiany ważności mechanizmu belkowego I na mechanizm I oraz chwili $t_s \approx 24$ lata rozgraniczenia stosowania mechanizmu ramowego III i III''.



Rys. 37. Wyniki obliczeń uszkodzonej korozją ramy żelbetowej z przykładu liczbowego

Fig. 37. The results of calculation of the reinforced concrete frame damaged by corrosion from the numerical example

Uwzględniono mechanizm obrotu węzła IV (rys. 35h), zsumowano przygotowane prędkości obrotów przekrojów krytycznych miarodajnych mechanizmów podstawowych, a następnie określono w znany sposób jak najmniejszą moc dyssypowana $\min \sum_J [\dot{M}_J(t) \sum_I \dot{\phi}_J(t)]$ przy jak największym polu przygotowanych przemieszczeń obciążenia zewnętrznego $\max \sum_I^{IV} F$ - tablica 10.

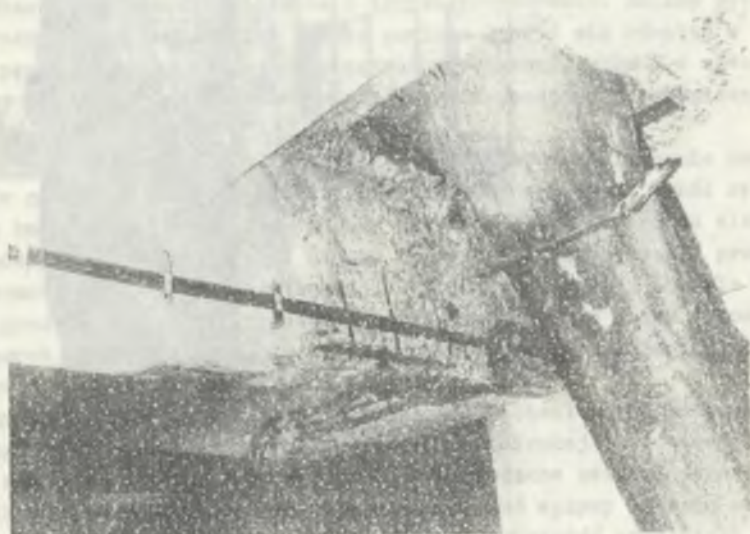
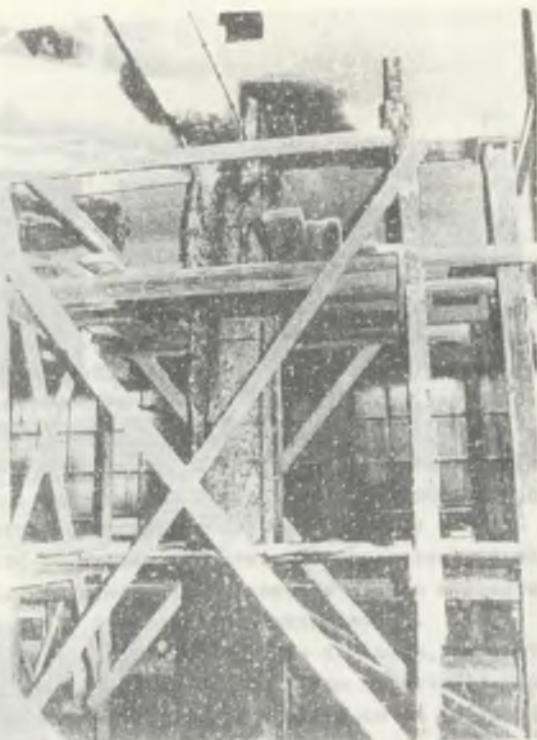
Tablica 10

Wyniki łączenia mechanizmów podstawowych

t [lata]	Schemat łączenia mechanizmów	$\sum_J [\dot{M}_J \sum_I^{IV} \dot{\phi}_J]$ [kN.m/rok]	$\sum_I^{IV} F$ [m ² /rok]	q^G [kN/m]
0	I + II + III + IV	1780,3	58,63	30,4
10	I' + II + III + IV	1799,2	62,99	28,6
20	I' + II + III + IV	1635,9	62,73	26,9
30	I' + II + III'' + IV	1547,9	62,40	24,8
35	I' + II + III'' + IV	1418,8	62,08	22,8
38	I' + II + III'' + IV	1067,7	61,07	17,5

Ze wzoru (32.14) obliczono obciążenie graniczne ustroju $q^G(t)$, zamieszczając wyniki w tablicy 10 oraz na rys. 37. Uzyskane rozwiązanie można traktować jako górne oszacowanie, gdyż obciążenie $q^G(t)$ nie spełnia warunków (32.15) i (32.16). Ponieważ po upływie około $t > 32$ lat obciążenie graniczne ustroju jest większe od obciążenia mechanizmu I ($q_I^G < q^G$), więc w końcowym okresie o nośności decyduje przeszło 2-4 rozpory. Stosunek obciążeń granicznych $q^G(t)/q^G(t=0)$ określa w dowolnym czasie t globalny stopień degradacji ramy żelbetowej wskutek procesów korozyjnych.

Wydaje się, że przedstawiony sposób analitycznego oszacowania stopnia degradacji korozyjnej, po uzupełniających badaniach materiałowych, może być przydatny w praktyce. Otrzymane obliczeniowo informacje umożliwiają bowiem podjęcie w odpowiedniej chwili decyzji zapobiegających zaistnieniu poważniejszych uszkodzeń. Obecnie w wielu przypadkach próbę naprawy podejmuje się dopiero wówczas, gdy budowla doprowadzona jest praktycznie do stanu awaryjnego. Załączone zdjęcia przedstawiają przykłady konstrukcji uszkodzonych w takim właśnie stopniu na terenie zakładu azotowego. Pierwsze dwa zdjęcia obrazują fragmenty słupa i rozpory ramy w hali kwasu azotowego po około 20 latach eksploatacji. Trzecie i czwarte zdjęcie prezentuje fragmenty estakady poddanej działaniu pyłów poprodukcyjnych oraz opadów atmosferycznych.





L	[mm]
5	
10	
20	
30	
25	
35	



PODSUMOWANIE

Wyeksponowanie w rozdziale pierwszym zasadniczych cech budowy zbrojenia oraz otaczającego betonu pozwoliło na ustalenie prostych schematów zjawisk elektrochemicznych, towarzyszących korozji wkładek w elementach żelbetowych. Schematy przepływu masy i ładunku elektrycznego między stałą i roztworem wodnym znajdującym się w rysie lub w kapilarach betonu umożliwiły analityczny opis potencjałów elektrodowych powstających na powierzchni zbrojenia. Równania potencjałów wyprowadzono z uwzględnieniem specyficznych cech żelbetu. Odwzorowano oprócz czynników związanych z reakcjami chemicznymi w roztworze wodnym produktów hydrolizy cementu portlandzkiego, także szerokość rozwarcia rys oraz stan naprężenia i odkształcenia w zbrojeniu. Równania umożliwiają analizowanie wpływu wymienionych parametrów procesu na wartość potencjałów elektrodowych.

Przeprowadzona w rozdziale drugim analiza dowiodła, że postęp korozji zbrojenia zależy od depasywującego wpływu stanu naprężenia i odkształcenia w metalu. Prezentowane podejście jest odmienne od dotychczasowych poglądów, które uznają za czynnik decydujący niszczenie ochronnych warstw tlenkowych pod wpływem jonów agresywnych i naprężeń mechanicznych. Zawarte w pracy rozważania przekonują także o innych przyczynach. Zmianę potencjału elektrodowego na powierzchni metalu powinno łączyć się również z łatwiejszym przekraczaniem bariery energetycznej wiązania atomów w sieci krystalicznej zbrojenia, wskutek sumowania energii pochodzenia chemicznego i mechanicznego.

Wyprowadzone na podstawie różnicy potencjałów elektrodowych równanie napięcia ujmuje globalnie procesy elektrochemiczne w powstającym wokół rysy makroogniwie korozyjnym. Wyznaczone z tego równania natężenie prądu elektrycznego umożliwia określenie masy ubytku zbrojenia i zmniejszenie przekroju poprzecznego wkładek wskutek korozji. Natomiast napięcie pozwala na oszacowanie gradientu pola elektrostatycznego, stanowiącego jeden z bodźców inicjujących i napędzających przepływ wyniesionych ze zbrojenia jonów żelaza w porach otuliny betonowej.

Zaproponowany model stwarza podstawę rozwiązaniom mechanicznym, zmierzającym do prognozowania bezpiecznej eksploatacji konstrukcji żelbetowych w warunkach zagrożenia chemicznego. Ponadto wyprowadzone związki porządkują skomplikowaną problematykę, pozwalają analizować wpływy szeregu czynników i wytyczają kierunki badań doświadczalnych. Słuszność przyjętego podejścia potwierdza brak syntetycznego opisu procesów korozji materiałów

budowlanych, miarodajnego np. w ocenie wytrzymałości elementów konstrukcji, przy jednoczesnym istnieniu bardzo dużej liczby prac z zakresu badań korozyjnych.

Zamieszczone przykłady obliczeń można traktować jako ilustrację teorii oraz oszacowanie wartości liczbowych. Dane wyjściowe pochodzą bowiem z różnych źródeł, a ponadto z konieczności musiały być uzupełniane założeniami. Pomimo tego wyniki obliczeń dość dobrze zgadzają się z rezultatami eksperymentów, co można uznać za sprawdzian dokładności proponowanego modelu makroogniwa korozyjnego. Przeprowadzone w przyszłości badania doświadczalne powinny uwzględnić ujęte postulaty. Doprowadziłoby to do stworzenia pełnej i konsekwentnej metody, uzasadnionej prezentowaną teorią. Zwłaszcza konieczne jest przeprowadzenie długotrwałych badań polaryzacji zbrojenia w styku z rysami pod wpływem różnych substancji depasylujących stal oraz modelowanie oporu elektrycznego w układzie zastępczym.

Procesy elektrodowe na powierzchni zbrojenia wywołują w otulinie betonowej przepływy masy i ładunku elektrycznego. Zawarty w rozdziale trzecim analityczny opis tych przepływów składa się z równań bilansów masy, ładunku elektrycznego, pędu, energii oraz nierówności rezydualnej procesu. Równania zostały wyprowadzone na podstawie teorii mieszanin składników nieobojętnych elektrycznie. Analiza tych równań, z ograniczeniami wynikającymi z nierówności entropii, doprowadziła do określenia ogólnej postaci równań konstytutywnych. Otrzymane relacje nie zależą od właściwości fizycznych materiału i są słuszne w każdym przypadku. Dalsza część opisu musi zawierać wyznaczone na drodze doświadczalnej związki fizyczne oraz warunki początkowo-brzegowe, co jest odrębną częścią zagadnienia.

W rozdziale czwartym przeprowadzono próbę określenia związków fizycznych, uwzględniając zaczerpnięte z chemii fizycznej zależności, słuszne dla roztworu znajdującego się w polu elektrostatycznym. Przyjęcie stosunkowo prostej funkcji rozkładu koncentracji pozwoliło na wyznaczenie wartości liczbowych współczynnika elektrodyfuzji jonów żelaza, przemieszczać się w betonie wskutek korozji zbrojenia. Uzyskana funkcja określa podstawowy parametr równania przepływu składników procesu, które reagują z komponentami betonu, generują w ściankach porów prężenia rozciągające. Wzrost naprężenia do granicy wytrzymałości materiału powoduje znaczne uszkodzenia otuliny zbrojenia. Próbę wyznaczenia stanu naprężenia w przypadku szczególnym otuliny niezarysowanej przeprowadzono w pracy [32]. Przedstawione w rozdziale czwartym rozwiązanie jest słuszne przy otulinie bardzo porowatej i może być traktowane jako pierwsza aproksymacja opisu oraz oszacowanie wartości liczbowych. Konieczne są dalsze badania, zwłaszcza doświadczalne, precyzujące w różnych sytuacjach zarówno warunki początkowo-brzegowe jak i związki fizyczne opisujące energię swobodną.

Ujęcie procesów korozji powierzchniowej równaniami elektrochemii oraz mechanizmów korozji naprężeniowej równaniami kinetyki wzrostu szczelin przy pękaniu, umożliwiło wyznaczenie w rozdziale piątym uśrednionego

stanu naprężenia w zbrojeniu elementów żelbetowych narażonych na agresję chemiczną otoczenia. Efekty skomplikowanych zjawisk fizycznych, chemicznych i mechanicznych określono za pośrednictwem funkcji starzenia ekwiwalentnego materiału zastępczego o stałych gabarytach. Pozwoliło to na stosunkowo prosty opis zmian cech wytrzymałościowych zbrojenia dotkniętego korozją. Podjęcie próby doświadczalnego wyznaczenia stałych materiałowych miało na celu sprawdzenie możliwości zastosowania wyprowadzonych związków w konkretnych zadaniach prognozowania i oceny stopnia zagrożenia konstrukcji żelbetowych wpływami agresywnymi.

Wydaje się, że na podstawie funkcji starzenia można oszacować częściowe współczynniki bezpieczeństwa (warunków użytkowania), które powinny być zastosowane przy obecnych metodach obliczania (por. norma [44]) żelbetu eksploatowanego w warunkach szkodliwych. Ponadto uzyskane wyniki połączone z dyfuzyjnym opisem procesów korozji betonu (por. [28, 30, 31]) są podstawą do określenia sił przekrojowych w ustrojach żelbetowych dotkniętych korozją, a następnie globalnej oceny bezpieczeństwa według analizy równań teorii nośności granicznej.

Wymieniony problem analizowano w rozdziale szóstym. Wyrażono uszkodzenia korozyjne zbrojenia i betonu za pośrednictwem funkcji degradacji przekroju żelbetowego, co pozwoliło uwzględnić skomplikowane procesy fizykochemiczne w zadaniach mechaniki budowli. Rozwiązania uzyskane według sztywno-plastyczno-kruchej modelu materiału mogą być interesujące ze względów praktycznych. Umożliwiają bowiem określanie w dowolnym czasie obciążenia maksymalnego lub wyznaczenie okresu, w którym wymagane obciążenie jest przejmowane bezpiecznie przez konstrukcję żelbetową eksploatowaną w warunkach agresji chemicznej. Wydaje się, że metoda nośności granicznej jest stosunkowo prostym i dokładnym narzędziem do oceny zagrożenia istniejących ustrojów dotkniętych korozją oraz może służyć przy projektowaniu do wyznaczenia dodatkowego zapasu nośności, który powinien rekompensować ewentualne uszkodzenia korozyjne w trakcie przewidywanego czasu użytkowania.

LITERATURA

- [1] Aifantis E.C.: On the problem of diffusion in solids, *Acta Mech.*, 37, 3-4, 1980, s. 265-296.
- [2] Aksielrud G.A., Altszuler M.A.: *Ruch masy w ciałach porowatych*. WNT, Warszawa 1987.
- [3] Baranowski B.: *Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej*. PWN, Warszawa 1974.
- [4] Bokštejn B.S.: *Diffuzija v metallach*, Metallurgija, Moskva 1978.
- [5] Bowen R.M.: *Theory of mixtures*, in: *Continuum physics*. Academic Press, New York 1976.
- [6] Brachet M.: Bilan de quelques années d' observation des phénomènes de corrosion sous tension des aciers à haute résistance, *Ann. Inst. Tech. Bâtim.*, 267, 4, 1970, s. 81.
- [7] Christensen R.M.: *Theory of Viscoelasticity*. Academic Press, New York 1971.
- [8] Epifanov G.I.: *Fizika tverdogo tela*. Vyssaja Škola, Moskva 1977.
- [9] Eringen A.C., Ingram J.D.: A continuum theory of chemically reacting media - I, *Int. J. Eng. Sci.*, 3, 2, 1965, s. 197-212.
- [10] Eringen A.C., Ingram J.D.: A continuum theory of chemically reacting media - II. Constitutive equations of reacting fluid mixtures, *Int. J. Eng. Sci.* 5, 4, 1967, s. 289-322.
- [11] Flis J.: Zjawisko korozji naprężeniowej metali i stopów, w [50], s. 325-354.
- [12] Green A.E., Naghdi P.M.: A theory of mixtures, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 24, 4, 1967, s. 243-263.
- [13] Gumiński K.: *Wykłady z chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1973.
- [14] Gumiński K.: *Termodynamika*, wyd. 4, PWN, Warszawa 1982.
- [15] Gumiński K.: *Termodynamika procesów nieodwracalnych*, wyd. 2, PWN, Warszawa 1983.
- [16] Guy A.G.: *Wprowadzenie do nauki o materiałach*, PWN, Warszawa 1977.
- [17] Hladik J.: *Physics of electrolytes. Transport processes in solid electrolytes and electrodes*, Academic Press, London, New York 1972.
- [18] Kačanov L.M.: O vremeni razrušenija v uslovijach polzučesti, *Izv. AN SSSR OTN*, 8, 1958, s. 26-31.
- [19] Kačanov L.M.: O vremeni razrušenija pri vozdejstvi židkometaličeskoj sredy, *Issl. po upr. i plast.*, *Izv. Leningr. Univ.*, 3, 1964, s. 225-231.
- [20] Karpenko G.V., Wasilenko I.I.: *Korrozionnoje rastreskivanie stalej*, Technika, Kijev 1971.
- [21] Koryta J., Dvorak J., Boháčková V.: *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1980.
- [22] Kozłowski J., Minch M.: Próba opisu współdziałania betonu i zbrojenia w otoczeniu rysy w zagadnieniu płaskim, *Referaty XXXII Konferencji Naukowej KILiW PAN i KN PZITB*, Krynica 1986, t. 2, s. 35-40.
- [23] Kubik J.: Analogie i podobieństwo w liniowych ośrodkach odkształcalnych, *Zesz. Nauk. Pol. Śl.* 455, *Budownictwo* 38, Gliwice 1975.

- [24] Kubik J.: Próba termodynamicznego opisu procesów obróbki termicznej betonu, Arch. Inż. Łąd., 32, 4, 1984, s. 609-622.
- [25] Kubik J.: Thermodiffusion flows a solid with a dominant constituent, Institut für Mechanik 44, Rur-Universität Bochum 1985.
- [26] Kubik J.: Model ciała kapilarno-porowatego, Zesz. Nauk. Pol. Śl. 841, Budownictwo 60, Gliwice 1985, s. 165-169.
- [27] Kubik J.: Odpowiedniość między równaniami termodyfuzji i teorii mieszanin, Mech. Teor. Stos., 24, 4, 1986, s. 593-600.
- [28] Kubik J., Zybura A.: Analiza procesów fizykochemicznych związanych z korozją żelbetu, Arch. Inż. Łąd., 26, 3, 1980, s. 481-501.
- [29] Kubik J., Zybura A.: Zmiany naprężeń w konstrukcjach żelbetowych wywołane korozją, Arch. Inż. Łąd., 26, 4, 1980, s. 639-656.
- [30] Kubik J., Zybura A.: Ewolucja zniszczeń korozyjnych i jej wpływ na nośność przekroju żelbetowego, Arch. Inż. Łąd., 28, 3-4, 1982, s. 295-309.
- [31] Kubik J., Zybura A.: Zastosowanie równania dyfuzji do opisu postępu korozji betonu, Ochrona przed Korozją, 26, 10, 1983, s. 253-257.
- [32] Kubik J., Zybura A.: Stan naprężenia w warstwach powierzchniowych betonu zbrojonego narażonego na działanie substancji nieobojętnych, Arch. Inż., Łąd., 35, 1, 1989, s. 81-93.
- [33] Łunarska E.: Teoria kruchego i krucho-plastycznego pęknięcia metali, w [50], s. 177-211.
- [34] Moskvina V.M.: Korrozija betona, Moskva 1952.
- [35] Moskvina V.M., Aleksejev S.N., Verbeckij G.P., Novgorodskij V.I.: Treščiny v żelezobetonie i korrozija armatury, Strojizdat, Moskva 1971.
- [36] Moskvina V.M., Ivanov F.M., Aleksejev S.N., Guzejev E.A.: Korrozija betona i żelezobetonu, metody ich zaščity, Strojizdat, Moskva 1980.
- [37] Neville A.M.: Własności betonu, Arkady, Warszawa 1977.
- [38] Nowacki W.: Certain problems of thermodiffusion in solids, Arch. Mech. Stos., 23, 6, 1971, s. 731-754.
- [39] Odqvist F.K.G., Hult J.: Some aspects of creep rupture, Arkiv for Fysik, 19, 1961.
- [40] Ostapiukowa J.: Niektóre problemy trwałości budowli przemysłowych, Zesz. Nauk. Pol. Szczecińskiej, 51, Szczecin 1976.
- [41] Ościk J.: Adsorbpcja, wyd. 3, PWN, Warszawa 1983.
- [42] Parkus H.: Thermoelastic equations for ferromagnetic bodies, Arch. Mech. Stos., 24, 5-6, 1972, s. 819-825.
- [43] Parton V.Z., Morozov E.M.: Mechanika uprugoplastičeskogo razrušeni-ja, Nauka, Moskva 1985.
- [44] PN-84/B-03264 Konstrukcje betonowe, żelbetowe i sprężone. Obliczenia statyczne i projektowanie.
- [45] PN-88/H-84020 Stal niestopowa konstrukcyjna ogólnego przeznaczenia. Gatunki
- [46] Podstrigač Ja. S., Pavlina V.S.: Osnovyje uravnenija ploskoj zadači termodyfuzji, Prikl. Mech., 1, 3, 1965, s. 101-106.
- [47] Podstrigač Ja. S., Pavlina V.S.: Diffusionnyje procesy v uprugovjazko deformirujemom tele, Prikl. Mech., 10, 5, 1974, s. 47-53.
- [48] Polak A.F., Gelfman G.N., Oratovskaja A.A.: Metodika opredelenija agresivnosti židkich sred po otnošeniju k betonu, Bet. Železob. 4, 1969, s. 28-30.
- [49] Praca zbiorowa: Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1962.

- [50] Praca zbiorowa: Niektóre aktualne problemy chemicznego i mechano-chemicznego niszczenia metali, PAN-Ossolineum, Wrocław 1975.
- [51] Rabotnov Ju. N.: O mechanizma dlitel'nogo pazrušenijsa, Vopr. proč. mat. i konstr., Izd. AN SSSR, Moskva 1959.
- [52] Rostoker W., Mc Caughey J.M., Marcus H.: Embrittlement by liquid metals, Chapman & Hall, London 1960.
- [53] Sawczuk A.: Nośność graniczna ram płaskich, Arkady, Warszawa 1964.
- [54] Shreir L.L.: Korozja metali i stopów, WNT, Warszawa 1966.
- [55] Sobczyk L., Kiswa A.: Chemia fizyczna dla przyrodników, wyd. 3, PWN, Warszawa 1981.
- [56] Staub F. i inni: Atlas metalograficzny stali, WNT, Warszawa 1964.
- [57] Stefaniak J.: Thermodiffusion of uncharged components in a conductor, Bull. Pol. Ac. Sci. Tech. Sci., 33, 9-10, 1985, s. 439-449.
- [58] Syguła S., Ryż K.: Modelowanie, generowanie i badanie korozyjnych uszkodzeń mostów betonowych, Inż. i Bud., 32, 6, 1982, s. 81-88.
- [59] Szklarska-Śmiałowska Z.: Korozja wżerowa stali, Ochrona przed Korozją, 15, 5, 1972, s. 117-127.
- [60] Szklarska-Śmiałowska Z.: Teorie korozji wżerowej metali, Ochrona przed Korozją, 15, 11, 1972, s. 293-296.
- [61] Šluger M.A., Ažogin F.F., Efimov E.A.: Korreczija i zaščita metallov, Metallurgija, Moskva 1981.
- [62] Ściślewski Z.: Korozja i ochrona zbrojenia, wyd. 2, Arkady, Warszawa 1982.
- [63] Tichý M., Rákosnik J.: Obliczanie ramowych konstrukcji żelbetowych z uwzględnieniem odkształceń plastycznych, Arkady, Warszawa 1971.
- [64] Truesdell C.: Sulle basi della termomeccanica, Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, 22, 8, 1957, s. 33-38, 158-166.
- [65] Uhlig H.H.: Korozja i jej zapobieganie, WNT, Warszawa 1976.
- [66] Wilmański K.: Podstawy termodynamiki fenomenologicznej, PWN, Warszawa 1974.
- [67] Witakowski P., Kamieniobrodzka-Olszewska E.: Termodynamika betonu w warunkach pożarowych, Mech. Teor. Stos., 22, 3-4, 1984, s. 549-563.
- [68] Wranglén G.: Podstawy korozji i ochrony metali, WNT, Warszawa 1985.
- [69] Wyatt O.H., Dew-Hughes D.: Wprowadzenie do inżynierii materiałowej Metale, ceramika i tworzywa sztuczne, WNT, Warszawa 1978.
- [70] Wyrwał J.: Zasada wariacyjna dla procesu wymiany ciepła i wilgoci w betonie poddanym obróbce termicznej, Arch. Inż. Łąd. 32, 3, 1986, s. 421-432.
- [71] Verbeckij G.P.: Issledowanije korozii armatury v treščinach železobetona, Bet. Żelezob., 11, 1964, s. 507-510.

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

- s_r - szerokość rozwarcia rysy,
- Δ - energia swobodna jednostki masy cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- A - powierzchnia otaczająca cząstkę X wydzieloną z otuliny zbrojenia,
- A_a - powierzchnia zbrojenia w przekroju poprzecznym elementu żelbetowego izolowanego od wpływów korozji (nominalna),
- A_b - powierzchnia strefy betonu ściskanego w przekroju krytycznym,
- A_o - uśredniona powierzchnia całkowita efektywnego przekroju poprzecznego przez kapilary, którymi następuje przepływ składników procesu korozji,
- $A_o = A_a - A_w$ - powierzchnia przekroju poprzecznego zbrojenia na początku procesów korozji naprężeniowej,
- A_r - powierzchnia części nieuszkodzonej przekroju poprzecznego zbrojenia,
- A_B - powierzchnia części uszkodzonej korozją naprężeniową (szczeliny) w przekroju poprzecznym zbrojenia,
- A_w - powierzchnia części uszkodzonej korozją elektrochemiczną (makrowżer) w przekroju poprzecznym zbrojenia,
- $b(t), b$ - szerokość przekroju krytycznego poddanego korozji betonu i izolowanego od korozji,
- b'_I, b''_I - współczynniki proporcjonalności uwzględniające prawdopodobieństwo przeobrażenia się aktywnego stanu przejściowego w jony żelaza lub metal podczas reakcji anodowej,
- b'_{II}, b''_{II} - współczynniki proporcjonalności uwzględniające prawdopodobieństwo przeobrażenia się aktywnego stanu przejściowego w jony wodorotlenowe lub tlen i wodę podczas reakcji katodowej,
- B - wektor indukcji magnetycznej,
- C_{20} - stężenie substancji działającej agresywnie na beton,

- $C^\alpha = q^\alpha / q$ - koncentracja składnika α ,
- C^{1m} - maksymalna koncentracja jonów żelaza w styku zbrojenia z betonem,
- d - średnica prętów zbrojeniowych,
- $\mathbf{d}$ - tensor prędkości odkształcenia w materiale zastępczym modelującym otulinę zbrojenia,
- $\mathbf{D}$ - wektor indukcji elektrycznej,
- D^1 - współczynnik elektrodyfuzji w betonie jonów żelaza,
- $D(t)$ - wypadkowa naprężeń strefy betonu ściskanego w przekroju krytycznym poddanym korozji,
- e^α - ładunek elektryczny jednostki masy składnika α nieobojętnego elektrycznie,
- $\mathbf{E}, E$ - wektor i miara natężenia pola elektrycznego,
- E_a - moduł sprężystości stali zbrojeniowej,
- $\overrightarrow{E_{AI}}, \overleftarrow{E_{AI}}$ - energia aktywacji potrzebna do utworzenia jonów żelaza oraz wbudowania ich w sieć krystaliczną zbrojenia podczas reakcji anodowej,
- $\overrightarrow{E_{AII}}, \overleftarrow{E_{AII}}$ - energia aktywacji potrzebna do utworzenia jonów wodorotlenowych oraz przemiany ich na tlen i wodę podczas reakcji katodowej,
- $\overrightarrow{E_{chI}}, \overleftarrow{E_{chI}}$ - część energii aktywacji niezależna od pola elektrostatycznego warstwy podwójnej w reakcji anodowej,
- $\overrightarrow{E_{chII}}, \overleftarrow{E_{chII}}$ - część energii aktywacji niezależna od pola elektrostatycznego warstwy podwójnej w reakcji katodowej,
- E_m - energia mechaniczna zbrojenia,
- F - liczba Faradaya,
- $\mathbf{F}$ - siła masowa cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- $\mathbf{F}^\alpha$ - siła masowa składnika α ,
- $\mathbf{F}_e^\alpha$ - siła działająca na ładunek elektryczny jednostki masy składnika α nieobojętnego elektrycznie,
- G - moduł sprężystości poprzecznej,
- h - zasięg elektrodyfuzji jonów żelaza w betonie,
- $h_o(t), h_o$ - wysokość obliczeniowa przekroju krytycznego poddanego korozji betonu i izolowanego od korozji,
- h_ϕ - miejsce zanikania wpływu pola elektrycznego,
- $\mathbf{H}$ - wektor natężenia pola magnetycznego,

- $H^G(t)$ - poziome obciążenie graniczne piętra w mechanizmie ramowym,
- i'_I, i''_I - gęstość prądu elektrycznego towarzyszącego przepływowi jonów żelaza z metalu do warstwy podwójnej oraz z warstwy podwójnej do metalu,
- i_I - gęstość wypadkowa prądu elektrycznego wypływającego z warstwy podwójnej do roztworu w rysie,
- i_{IW} - gęstość prądu wymiany w warstwie podwójnej na styku zbrojenia z roztworem w rysie,
- i'_{II}, i''_{II} - gęstość prądu elektrycznego towarzyszącego przepływowi elektronów z metalu do warstwy podwójnej oraz z warstwy podwójnej do metalu,
- i_{II} - gęstość wypadkowa prądu elektrycznego wypływającego z warstwy podwójnej do roztworu w porach betonu,
- i_{IIW} - gęstość prądu wymiany w warstwie podwójnej na styku zbrojenia z roztworem w porach betonu,
- i - gęstość prądu elektrycznego w makroogniwie korozyjnym,
- $\mathbf{i} = \sum_{\alpha} \mathbf{i}^{\alpha}$ - wektor całkowity gęstości prądu dyfuzyjnego,
- $\mathbf{i}^{\alpha} = \mathbf{e}^{\alpha} j^{\alpha}$ - wektor gęstości prądu elektrycznego płynącego ze składowym α ,
- $I(t), I^m$ - natężenie prądu elektrycznego w makroogniwie korozyjnym i wartość maksymalna natężenia w stadium początkowym procesu,
- $\mathbf{j}^{\alpha} = \varphi^{\alpha} \mathbf{u}^{\alpha}$ - wektor strumienia masy składnika α ,
- k_a, k_k - równoważnik elektrochemiczny żelaza i jonów wodorotlenowych,
- K - współczynnik materiałowy według teorii Kaczanowa,
- K^{α} - energia kinetyczna jednostki masy składnika α ,
- $\overrightarrow{K_{I(p)}}, \overrightarrow{K_{I(p)}}$ - stałe równowagi reakcji przeobrażenia metalu w aktywny stan przejściowy oraz jonów żelaza w aktywny stan przejściowy,
- $\overrightarrow{K_{II(p)}}, \overrightarrow{K_{II(p)}}$ - stałe równowagi reakcji przeobrażenia atomów tlenu i cząsteczek wody w aktywny stan przejściowy oraz jonów wodorotlenowych w aktywny stan przejściowy,
- l_{φ} - uśredniona odległość między odcinkami zbrojenia o zróżnicowanych potencjałach elektrodowych φ_I, φ_{II} mierzona przez kapilary materiału zastępującego beton,
- $L_{Fe(OH)_2}$ - iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku żelazawego,

- m_a - masa metalu wyniesionego elektrochemicznie ze zbrojenia,
- m^b, m^w - masa betonu i wody,
- m^α - masa składnika α zawarta w objętości cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- M_a, M_k, M_p, M_w - masy atomowe i cząsteczkowe żelaza, jonów wodorotlenowych, wodorotlenku żelazawego, wody,
- $M(t)$ - moment zginający przekrój krytyczny,
- $\dot{M}(t), \ddot{M}$ - moment graniczny przekroju krytycznego poddanego korozji i izolowanego od wpływów korozji,
- $\mathcal{M}^\alpha = \partial A / \partial C^\alpha$ - potencjał elektrochemiczny lub chemiczny składnika α ,
- n - wektor normalny powierzchni A ,
- n - liczba wkładek zbrojenia w przekroju poprzecznym elementu żelbetowego,
- n^α - liczba moli składnika α w roztworze,
- p - ciśnienie,
- p^α - parcjalna siła powierzchniowa,
- $q = \sum_\alpha q^\alpha, q^\alpha$ - wektor strumienia i strumienia parcjalnego ciepła,
- $q^G(t)$ - obciążenie graniczne ustroju lub mechanizmu podstawowego,
- R - uniwersalna stała gazowa,
- R_a, R_{ak} - wytrzymałość obliczeniowa i charakterystyczna zbrojenia na rozciąganie,
- R_b - wytrzymałość obliczeniowa betonu na ściskanie,
- R_e, R_m - granica plastyczności i wytrzymałość na zerwanie stali w próbie rozciągania jednoosiowego,
- R^α - źródło masy składnika α ,
- $\mathcal{R}$ - opór elektryczny układu zastępczego odwzorowującego beton otaczający zbrojenie,
- s_o, s_w - długość całkowita ubytku korozyjnego i strefy wżerowej na zbrojeniu,
- S - entropia jednostki masy cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- t - temperatura, czas,
- t_{kr} - czas krytyczny, w którym następuje zerwanie korozyjne zbrojenia,
- T - temperatura bezwzględna,

- $\dot{u}$ - przygotowane prędkości przemieszczenia,
- u^α - wektor prędkości dyfuzji składnika α ,
- U - energia wewnętrzna jednostki masy cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- U^α - energia wewnętrzna jednostki masy składnika α ,
- $u = \varphi_{II} - \varphi_I, u^m$ - napięcie w makroogniwie korozyjnym i wartość maksymalna napięcia w stadium początkowym procesu,
- $\vec{v}_I, \vec{v}_I^*$ - prędkość jonizacji atomów żelaza i neutralizacji jonów żelaza podczas reakcji anodowej,
- $\vec{v}_{II}, \vec{v}_{II}^*$ - prędkość jonizacji atomów tlenu i cząsteczek wody oraz neutralizacji jonów wodorotlenowych podczas reakcji katodowej,
- v^α - wektor prędkości składnika α ,
- V - objętość cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- V_r - objętość roztworu,
- W - wektor prędkości środka ciężkości masy cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
- w/c - wskaźnik wodno-cementowy betonu,
- $\tilde{w}_b = V_r/V$ - wilgotność betonu,
- $\dot{W}$ - moc dysypowana w przegubie plastyczno-kruchym,
- $x(t)$ - wysokość strefy ściskanej betonu w przekroju krytycznym,
- $x_J(t)$ - położenie przegubu plastyczno-kruchego J w przęśle,
- z - liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,
- z^α - wartościowość jonów (składników α procesu),
- $Z = C^3/C^1$ - stały stosunek koncentracji produktów reakcji do koncentracji jonów żelaza,
- $\Sigma(t)$ - wypadkowa naprężeń w zbrojeniu przekroju krytycznego,
- α - oznaczenie składników procesu przepływu i reakcji chemicznej w otulinie zbrojenia,
- $[\alpha] = n^\alpha/V_r$ - stężenie molowe składnika α w roztworze,
- α_I, α_{II} - współczynnik przejścia reakcji anodowej i katodowej,
- $\gamma_a, \gamma_b, \gamma_w$ - gęstość masy w stanie naturalnym żelaza, betonu, wody,
- $\Delta\bar{G}_{I(p)}, \Delta\bar{G}_{I(p)}^*$ - zmiana entalpii swobodnej podczas powstawania aktywnego stanu przejściowego z atomów żelaza lub jonów wodorotlenowych (reakcja anodowa),

$\Delta G_{II(p)}^{\rightarrow}, \Delta G_{II(p)}^{\leftarrow}$	- zmiana entalpii swobodnej podczas powstawania aktywnego stanu przejściowego z atomów tlenu i cząsteczek wody lub jonów wodorotlenowych (reakcja katodowa),
$\varepsilon_a, \varepsilon_b$	- uśrednione odkształcenia w zbrojeniu i betonie,
$\hat{\varepsilon}$	- lokalne odkształcenie struktury stali zbrojeniowej w skali mikroskopowej,
γ_I, γ_{II}	- nadnapięcie na odcinku anodowym i katodowym zbrojenia,
$\hat{\gamma}(t)$	- funkcja starzenia zbrojenia, odwzorowująca korozję elektrochemiczną i naprężeniową,
Θ	- opór właściwy ośrodka modelującego beton,
$\hat{\chi}(t)$	- funkcja degradacji korozyjnej żelbetu, opisująca zmiany w czasie siły przekrojowej,
$\lambda(t)$	- grubość warstwy skorodowanego betonu,
Λ	- średnia głębokość wżeru korozyjnego,
$\tilde{\mu}^1$	- potencjał chemiczny jonów żelaza w roztworze,
ν	- współczynnik materiałowy według teorii Kaczanowa,
$\rho^\alpha = m^\alpha/V$	- gęstość masy składnika α ,
$\rho = \sum_\alpha \rho^\alpha$	- gęstość masy cząstki X wydzielonej z otuliny zbrojenia,
$\rho r = \sum_\alpha \rho^\alpha r^\alpha; \rho^\alpha r^\alpha$	- źródło ciepła i parcjalne źródło ciepła,
$\sigma = \sum_\alpha \sigma^\alpha, \sigma^\alpha$	- tensor naprężenia całkowitego i parcjalego w materiale modelującym otulinę zbrojenia,
σ_a, σ_b	- uśrednione naprężenia w zbrojeniu (nominalne) i strefie ściskanej betonu przekroju krytycznego,
$\hat{\sigma}_a(t)$	- naprężenie w materiale zastępczym, modelującym zbrojenie uszkodzone korozją elektrochemiczną i naprężeniową,
$\bar{\sigma}_a(t)$	- naprężenie efektywne w zbrojeniu uszkodzonym korozją naprężeniową i elektrochemiczną,
$\hat{\sigma}$	- naprężenie działające lokalnie na atomy w sieci krystalicznej zbrojenia,
φ_I, φ_{II}	- potencjał elektrodowy odcinka zbrojenia stykającego się z roztworem w rysie i porach betonu,
$\dot{\varphi}(t)$	- przygotowana prędkość obrotu przekroju krytycznego,
Φ	- potencjał pola elektrycznego (elektrostatycznego),

- $\phi(t)$ - funkcja szacująca wpływ czasu na natężenie prądu i napięcie w makroogniwie korozyjnym,
- $\omega = A_g/A_o$ - parametr uszkodzenia struktury zbrojenia korczą naprężeniową,
- $\hat{\omega} = \hat{\sigma}/\sigma_g$ - szacunkowa miara wzrostu naprężenia lokalnego w sieci krystalicznej zbrojenia.

DEGRADACJA ŻELBETU W WARUNKACH KOROZYJNYCH

S t r e s z c z e n i e

Praca poświęcona jest stworzeniu przydatnego w zadaniach wytrzymałościowych i stosunkowo precyzyjnego, modelu skomplikowanych procesów fizykochemicznych, które towarzyszą korozji zbrojenia konstrukcji żelbetowych. Model zawiera istotne elementy wynikające z elektrochemicznej natury zjawiska, uwzględnia procesy transportu w betonie otaczającym zbrojenie oraz ujmuje zmiany cech mechanicznych materiału i całej konstrukcji.

W opisie elektrochemicznym przedstawiono mechanizm powstawania potencjałów elektrodowych na powierzchni zbrojenia w styku z rysami i kapilarami betonu. Określono potencjały elektrodowe w stanie równowagowym oraz uwzględniono zjawiska polaryzacji wywołane przepływem ładunków elektrycznych i naprężeniami w zbrojeniu. Zaproponowano model makroogniwa korozyjnego, tworzącego się na zbrojeniu osłoniętym zarysowaną otuliną betonową. W modelu tym ujęto wpływ naprężenia i odkształcenia za pośrednictwem energii mechanicznej. Napięcie określono różnicą nierównowagowych potencjałów elektrodowych. Ponadto oszacowano współczynniki materiałowe oraz parametry przepływu prądu elektrycznego.

W opisie elektrodyfuzyjnym zawarto równania przepływów w otulinie cząstek wyniesionych z sieci krystalicznej metalu podczas korozji zbrojenia oraz produktów powstających w wyniku syntezy z komponentami betonu. Ustalono równania bilansów masy, ładunku elektrycznego i energii, jak dla mieszaniny składników elektrycznie nieobojętnych. Reakcje chemiczne odwzorowano źródłami masy i ładunku elektrycznego. Uzyskano nierówność rezydualną procesu, na podstawie której ustalono postać równań fizycznych oraz związki opisujące strumienie. Następnie określono energię swobodną ośrodka modelującego beton zawierający składniki korozji zbrojenia. Obliczono potencjał elektrochemiczny jonów żelaza i przy założonym rozkładzie koncentracji, wyprowadzono równanie przepływu oraz współczynnik elektrodyfuzji.

W opisie mechanicznym wyznaczono uśredniony stan naprężenia w zbrojeniu elementu żelbetowego poddanego korozji. Redukcję przekroju poprzecznego uzyskano według rozwiązań elektrochemicznych, natomiast efekt korozji naprężeniowej ujęto równaniem kinetyki wzrostu szczelin przy pękaniu. Wyprowadzono funkcję starzenia ekwiwalentnego materiału zastępującego korojujące zbrojenie oraz przedstawiono wyniki badań materiałowych. Otrzy-

mane związki zastosowano przy wyznaczaniu ewolucji nośności granicznej w prętowych ustrojach żelbetowych dotkniętych korozją zbrojenia i betonu. Moment graniczny przekroju krytycznego wyrażono za pośrednictwem funkcji degradacji, zaproponowano mechanizmy podstawowe zmodyfikowane procesami niszczącymi materiały oraz określono zmienne w czasie obciążenie graniczne belek ciągłych i ram poddanych wpływom agresywnego chemicznie otoczenia.

ДЕГРАДАЦИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА В КОРРОЗИОННЫХ УСЛОВИЯХ

Р е з ю м е

Работа посвящена созданию полезной в задачах сопротивления материалов и относительно прецизионной модели сложных физико-химических процессов, сопровождающих коррозию арматуры железобетонных конструкций. Модель содержит существенные элементы, следующие из электрохимической природы явления, учитывает процессы транспортировки в бетоне окружающей арматуру, а также охватывает изменения механических свойств материала и целой конструкции.

В описании электрохимических основ представлен механизм возникновения электродных потенциалов на поверхности арматуры, на стыке с трещинами и капиллярами бетона. Определены электродные потенциалы в состоянии равновесия, учтены явления поляризации вызванные протеканием электрических зарядов и напряжениями в арматуре. Предложена модель локального коррозионного макроэлемента образовавшегося на арматуре в трещинах защитного слоя бетона. В модели истальковано влияние напряжений и деформаций посредством механической энергии. Напряжение определено разницей неравновесных электродных потенциалов. Кроме этого дана оценка материальных коэффициентов, а также параметров электрического тока.

Описание электродиффузионных процессов содержит уравнения миграции частиц в бетоне, вынесенных из кристаллической решётки металла, в процессе коррозии армирования, а также продуктов, возникающих в результате синтеза с компонентами бетона. Определены уравнения баланса масс, электрического заряда и энергии как для смеси компонентов электрически не нейтральных. Химические реакции отображены источниками массы и электрического заряда. Получено резидуальное неравенство процесса, на основе которого определён вид физических уравнений, а также соотношения, описывающие течения. Затем определена свободная энергия среды, моделирующей бетон, содержащий компоненты коррозии армирования. Проведён расчёт электрохимического потенциала ионов железа для принятого распределения концентрации, выведено уравнение протекания, а также коэффициент электродиффузии.

В описании механических процессов определено усреднённое состояние напряжения в арматуре железобетонных элементов подвергнутых коррозии. Из электрохимических решений получено уменьшение поперечного сечения; эффект коррозии напряжённого материала описан уравнением кинетики возрастания трещин при ползучести. Выведена функция старения эквивалентного материала, заменяющего армирование подвергающееся коррозии, а также представлены результаты материальных исследований. Полученные зависимости применены для определения эволюции предельной несущей способности стержневых железобетонных

систем, в которых коррозии подвергнуты арматура и бетон. Предельный изгибающий момент критического сечения представлен посредством функции деградации; предложены основные механизмы модифицированные процессами разрушения материала, а также определена изменяющаяся во времени предельная нагрузка балок и рам подверженных воздействию агрессивных веществ.

THE DEGRADATION OF REINFORCED CONCRETE IN CORROSIVE CONDITIONS

S u m m a r y

This work is devoted to the creation of a relatively precise model applicable to strength related problems which describe the complicated physicochemical processes which accompany the corrosion of reinforcement within concrete structures. The model contains essential elements resulting from the electrochemical nature of the phenomenon and takes into account the processes of transport in the concrete surrounding the reinforcement and formulates changes in the mechanical properties of both material and structure.

In electrochemical description, the mechanism of the formation of electrode potentials on the surface of reinforcement in contact with concrete cracks and capillaries is presented. Also, the polarisation effects caused by the flow of electric charges and stresses in reinforcement are taken into consideration. A model of a corrosive macro-cell which is formed on the reinforcement covered with cracked concrete cover is proposed. This model deals with stress and strain by means of mechanical energy. Voltage is defined as the difference in unbalanced electrode potentials. Moreover, material factors and parameters of electric current flow are estimated.

The electrodiffusive description contains the equations of flow of metal species removed by corrosion from the crystal lattice into the concrete cover, and the equations of flow of some products formed as the result of fusion with concrete components. The mass, electric charge and energy balances for the mixture of ingredients which are not electrically neutral are given. Chemical reactions are imitated by the source of mass and electric charge. Residual inequality of the process is acquired, on the ground of which the form of physical equations and the relations describing fluxes are determined. Subsequently, free energy of a concrete modeling medium containing components of reinforcement corrosion is determined. The electrochemical potential of iron ions is calculated and the assumption of the ion concentration distribution, the equations for the iron ion flow and the electrodiffusion coefficient are derived.

In mechanical description the average state of stress in the reinforcement of the concrete element being exposed to the action of corrosion is calculated. The reduction of the cross-section is obtained according

to electrochemical solutions whereas the effect of stress corrosion is described by the equation of the kinetics of crack increase during creep. The function of aging of the equivalent material replacing corroded reinforcement is worked out and the results of material testing are presented. Received relations are applied to the calculation of the load capacity evolution in the concrete bar structures subject to the corrosion of reinforcement and concrete. The limit moment of the critical cross-section is described by the function of degradation. Also, basic mechanisms, modified by destructive processes in material are proposed, as well as the time-dependent limit load determined for continuous beams and frames subject to influences of a chemically aggressive environment.