



POMIARY POTENCJAŁU
STALI ZBROJENIOWEJ W BETONIE

POTENTIAL MEASUREMENTS
OF REINFORCEMENT STEEL IN CONCRETE

Władysław Bohdanowicz

Katedra Technologii Zabezpieczeń Przeciwkorozyjnych
Politechnika Gdańska

Słowa kluczowe: stal w betonie, stan korozyjny, metody badań, pomiar potencjału, błędy pomiaru.

Keywords: steel in concrete, corrosion state, research methods, potential measurement, measuring errors.

Streszczenie

Brak możliwości bezpośredniego pomiaru szybkości korozji zbrojenia betonu zmusza do stosowania metod pośrednich. Wskaźnikiem zachodzących na powierzchni stali zbrojeniowej procesów korozyjnych jest zmiana jej potencjału. Pomimo łatwości i prostoty pomiarów potencjałowych, uzyskane rezultaty są mało powtarzalne i trudne w interpretacji. W pracy przedstawiono zasadę pomiaru, stosowane elektrody odniesienia oraz czynniki wpływające na błąd pomiaru.

Summary

Lack of possibilities of direct reinforcement corrosion rate measurements obliges one to use the indirect methods. The change of potential is the indicator of corrosion processes occurring on the surface of reinforcement steel. In spite of easiness and simplicity of potential measurements, the results obtained are hardly repeatable and difficult to interpret. The work presents the principle of measurements, reference electrodes used and agents influencing the measuring error.

1. Wprowadzenie

Oceny stanu korozyjnego stalowego zbrojenia dokonuje się w celu określenia aktualnego zagrożenia korozyjnego konstrukcji żelbetowej lub skuteczności zastosowanej ochrony katodowej.

Bezpośrednie pomiary szybkości korozji w przypadku stalowego zbrojenia betonu, na dzień dzisiejszy są praktycznie niemożliwe. Wiąże się to z właściwościami środowiska betonu (duża niejednorodność jego składu i struktury, stały stan skupienia) oraz z brakiem odpowiednich terenowych metod pomiarowych. Z tego względu zmuszeni jesteśmy do stosowania innych, zastępczych metod pomiarowo-badawczych – między innymi pomiarów potencjałowych – ze wszystkimi ograniczeniami i niedokładnościami z nich wynikającymi.

2. Stal w betonie

Beton stanowi środowisko elektrolityczne o znacznie zróżnicowanej konduktywności. Przepływ prądu elektrycznego w betonie jest możliwy dzięki obecności porów (zajmujących około 30 % jego objętości), wypełnionych cieczą porową, której głównym składnikiem jest wodny nasycony roztwór wodorotlenku wapnia. Oprócz niego w cieczy porowej obecne są wszystkie rozpuszczalne w wodzie składniki cementu, siarczany i chlorki oraz dyfundujące z atmosfery tlen, dwutlenek węgla i inne gazy. Odczyn świeżego betonu ma wartość 12,5 do 13 jednostek pH, dzięki czemu stal zbrojeniowa pokrywa się cienką pasywną warstewką $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i jest zabezpieczona przed korozyjnym oddziaływaniem środowiska [1,2].

Zachodzące w sposób ciągły procesy hydratacji cementu i karbonizacji otuliny betonowej, zmienne nawilżanie porów kapilarnych oraz dyfuzja z zewnątrz tlenu i jonów chlorkowych powodują dynamiczne zmiany stanu korozyjnego zbrojenia. Obecność w cieczy porowej jonów o różnych ruchliwościach (Tabela 1) ułatwia przepływ prądu korozyjnego i sprzyja powstawaniu na długości pręta zbrojeniowego szeregu ogniw korozyjnych, głównie stężeńowych i aktywno-pasywnych; dla tych procesów szczególnie istotna jest różnica ruchliwości jonów wodorowych, hydroksylowych i chlorkowych.

Tabela 1. Ruchliwości niektórych jonów zawartych w betonie dla temperatury 25 °C [3]

Kationy	Ruchliwość ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Aniony	Ruchliwość ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
H^+	$36,2 \times 10^{-4}$	OH^-	$20,5 \times 10^{-4}$
K^+	7,61	SO_4^{2-}	8,27
Ba^{+2}	6,60	Cl^-	7,91
Na^+	5,19	NO_3^-	7,40
Li^+	4,01	HCO_3^-	4,61

Występujące w betonie zmienne zawilgocenie (spowodowane zmianami temperatury, opadami atmosferycznymi, podsiąkaniem kapilarnym itp.) stwarza zróżnicowane warunki dyfuzji tlenu, będącego głównym depolaryzátorem w procesie elektrochemicznej korozji stali zbrojeniowej; współczynnik dyfuzji tlenu dla fazy gazowej jest o cztery rzędy większy niż dla fazy ciekłej [4]. Wynikiem działania wymienionych powyżej czynników jest charakterystyczne dla stali w betonie zaatakowanie korozyjne o charakterze lokalnym (wżery, szczeliny).

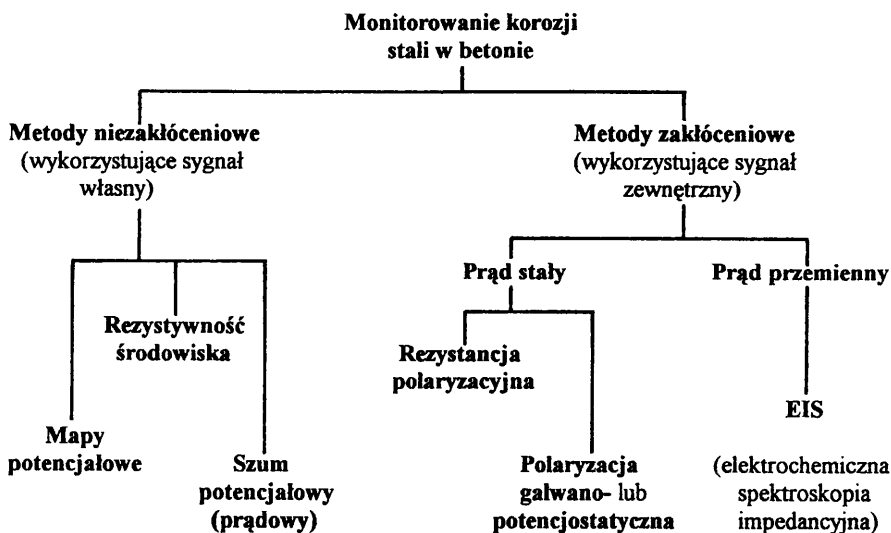
Zaatakowanie korozją lokalną stwarza dodatkowe utrudnienia w ilościowej ocenie szybkości korozji.

3. Metody oceny stanu korozyjnego

Korozja stali zbrojeniowej w środowisku betonu przebiega zgodnie z mechanizmem elektrochemicznym, a jej szybkość określa prąd płynący pomiędzy tworzącymi się na powierzchni pręta zbrojeniowego strefami anodowymi i katodowymi. Ponieważ w warunkach terenowych nie umiemy zmierzyć wartości tego prądu w sposób bezpośredni, musimy posłużyć się dostępnymi metodami pośrednimi.

W sposób pośredni oceny stanu korozyjnego można dokonać stosowanymi w ostateczności metodami destrukcyjnymi (np. odsłonięcie zbrojenia, analiza próbek rdzeniowych) lub korzystniej – metodami nieniszczącymi, wykorzystującymi elektrochemiczne techniki pomiarowe.

Znane nieniszczące techniki monitorowania procesu korozji stali zbrojeniowej w betonie przedstawia poniższy schemat [5]:



Nowsze metody pomiarowe (np. szum potencjałowy, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, harmoniczna spektroskopia impedancyjna) są na etapie badań laboratoryjnych, testowane na specjalnie przygotowanych wzorcach żelbetowych. Wyznaczanie charakterystyk polaryzacyjnych konstrukcji żelbetowych także napotyka na szereg trudności, nawet w warunkach laboratoryjnych.

Należy również mieć na uwadze fakt, że metody wykorzystujące sygnał zewnętrzny, pomimo małej jego amplitudy, mogą powodować wystąpienie nieodwracalnych zmian w układzie zbrojenie/beton.

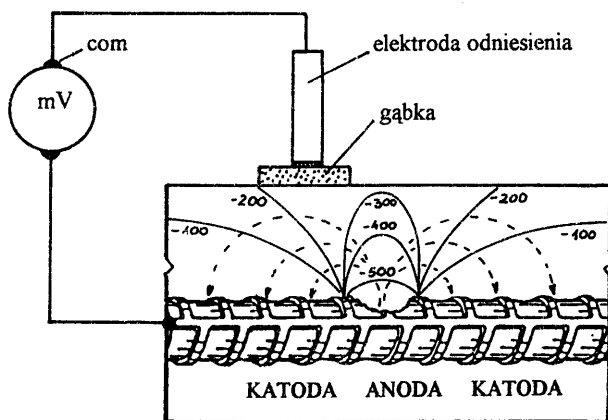
4. Pomiar potencjału zbrojenia

Pod pojęciem *potencjał zbrojenia* zawsze należy rozumieć różnicę potencjałów (SEM) pomiędzy testowanym zbrojeniem a półogniwem (elektrodą odniesienia) o stałym w danych warunkach potencjale. Ponieważ potencjał jest wartością termodynamiczną, toteż na podstawie wyznaczenia jego wartości nie możemy określić szybkości korozji; znajomość wartości potencjału pozwala na określenie, czy zbrojenie jest w stanie pasywnym (nie koroduje), czy też koroduje w stanie aktywnym lub aktywno-pasywnym. Odpowiednie zależności stanu korozyjnego zbrojenia od wartości jego potencjału podaje ASTM 876-87 [6].

Pomiary potencjałowe chętnie wykorzystuje się do oceny stanu korozyjnego zbrojenia ze względu na ich prostotę, jednak uzyskane rezultaty są mało powtarzalne i często trudne do zinterpretowania [7,8]. Na podstawie pomiarów potencjałowych, wykonanych w węzłach siatki kwadratowej o boku nie większym niż 15 cm za pomocą kilku elektrod odniesienia sprzężonych z komputerem, uzyskuje się tzw. mapy potencjałowe. Pozwalają one w sposób niedestrukcyjny wyznaczyć na konstrukcji żelbetowej strefy zagrożenia korozyjnego [5,8,9].

4.1 Zasada pomiaru

Realizacja pomiaru potencjału wymaga zastosowania miliwoltomierza o wysokiej rezystancji wewnętrznej (korzystnie rzędu $M\Omega$), elektrycznego połączenia ze stalowym zbrojeniem oraz odpowiedniej elektrody odniesienia, stykającej się z elektrolitycznym środowiskiem konstrukcji żelbetowej. Zasadę pomiaru ilustruje Rys. 1.



Rys. 1. Pomiar potencjału zbrojenia betonu
— linie ekwipotencjalne, ←--- ścieżki prądowe

Ze względu na dużą rezystywność otuliny betonowej, wzrastającą w kierunku zewnętrznej powierzchni konstrukcji (m.in. wskutek wysychania), linie ekwipotencjalne stref anodowych zbrojenia zamykają się w ich pobliżu, na znacznej głębokości otuliny. Prądy płynące w makroogniach korozyjnych unikają warstw betonu o wysokiej rezystywności, powodując odkształcenie linii ekwipotencjalnych i maskowanie stref korodującego zbrojenia [5,9].

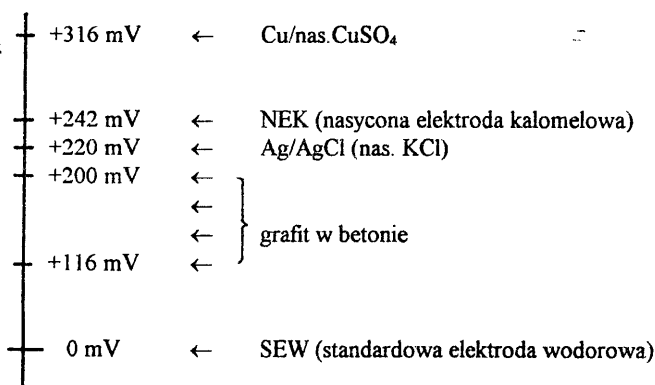
Przy grubszych warstwach otuliny betonowej lokalizacja małych (korozja wżerowa) lub gęsto rozsianych stref anodowych staje się niemożliwa za pomocą pomiarów realizowanych z powierzchni konstrukcji. Mierzona na powierzchni wartość potencjału jest wartością uśrednioną i na ogół bardziej elektrododatnią, szczególnie w przypadku betonów skażonych chlorkami [7].

Pomiary potencjału zbrojenia konstrukcji żelbetonowych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych winny być wykonywane z wykorzystaniem elektrod odniesienia o dużej powierzchni styku elektroda/beton oraz porowatych, przewodzących podkładek, stosując wcześniejsze (o określonym reżimie) nawilżanie betonu.

4.2 Elektrody odniesienia

W pomiarach potencjałowych zbrojenia betonu wykorzystuje się elektrody zewnętrzne (przenośne) lub elektrody wewnętrzne, zainstalowane na stałe w pobliżu zbrojenia. Zastosowanie znalazły zarówno klasyczne elektrody odniesienia o ściśle zdefiniowanym potencjale (np. nasycona elektroda kalomelowa, elektroda chlorosrebrna czy elektroda siarczano-miedziowa), jak i tzw. "pseudo-elektrody" o trudnym do ustalenia lecz stabilnym w pewnych warunkach potencjale (np. elektroda grafitowa, platynowa, ołowiowa, cynkowa czy z tlenków metali). Te ostatnie elektrody stosuje się wtedy, gdy wystarcza nam znajomość zmian potencjału zbrojenia, np. w wyniku katodowej polaryzacji [3, 5-9].

Wartości potencjału najczęściej stosowanych elektrod w odniesieniu do standardowej elektrody wodorowej (SEW) przedstawiono na Rys. 2.



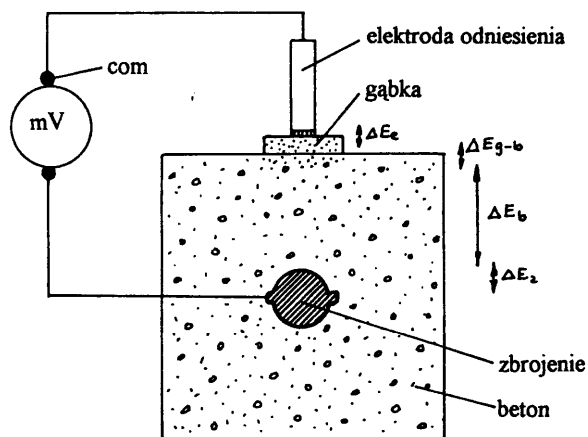
Rys. 2. Wartości potencjału elektrod odniesienia

Wynik pomiaru z zastosowaniem elektrody zewnętrznej reprezentuje średnią wartość potencjału fragmentu powierzchni pręta zbrojeniowego, natomiast z zastosowaniem elektrody wewnętrznej – lokalną wartość potencjału zbrojenia.

4.3 Błąd pomiaru potencjału

Każdy wynik pomiaru potencjału zbrojenia betonu obarczony jest błędem, którego wartość może przekraczać nawet 200 mV [10]. Wykonując pomiary potencjałowe należy mieć pełną świadomość tego faktu. W miarę możliwości należy stosować takie techniki pomiarowe, które pozwolą na eliminację lub znaczne ograniczenie poszczególnych składowych błędów, zaś przy interpretacji wyników uwzględniać szacunek błędów.

W zależności od usytuowania zastosowanej elektrody odniesienia (na zewnętrznej powierzchni lub wewnątrz betonu – poprzez klucz elektrolityczny), niektóre składowe błędy pomiaru mogą być inne i różne co do swojej wartości. Zakładając dla uproszczenia identyczny skład i jakość betonu, stan zbrojenia oraz elektrodę odniesienia, na Rys. 3 i Rys. 4 przedstawiono poszczególne składowe błędy pomiaru potencjału.



Rys. 3. Składowe błędy pomiaru potencjału. Pomiar za pomocą elektrody wewnętrznej

Najczęstszymi przyczynami istnienia błędów pomiaru potencjału są:

- efekt dyfuzyjny, związany z różnicą stężeń i ruchliwości jonów występujących w elektrodzie odniesienia i w betonie,
- efekt membranowy, związany z użyciem porowatej przegrody,
- efekt elektroforetyczny, związany z ruchem elektrolitu pod wpływem pola elektrycznego i adsorpcją jonów w kapilarach betonu,
- efekt omowego spadku potencjału (IR), z którym mamy do czynienia w przypadku występowania ogniw korozyjnych, gradientu wilgotności betonu czy katodowej polaryzacji,
- istnienie słabo przewodzącej zewnętrznej warstwy betonu, łatwo wysychającej i ulegającej karbonizacji,
- możliwość wystąpienia zróżnicowanych stref: suchych i mokrych, zniekształcających przebieg linii ekwipotencjalnych.

Stosując w pomiarach elektrodę zewnętrzną (Rys. 3), zmierzona wartość różnicy potencjałów zawiera następujące główne składowe:

$$\Delta E_{\text{mierz.}} = \Delta E_c + \Delta E_{g-b} + \Delta E_b + \Delta E_z$$

gdzie: ΔE_c – potencjał dyfuzyjny na granicy elektrody odniesienia i mokrej gąbki,
 ΔE_{g-b} – potencjał dyfuzyjny na granicy mokrej gąbki i betonu,
 ΔE_b – różnica potencjału w betonie,
 ΔE_z – potencjał pręta zbrojeniowego.

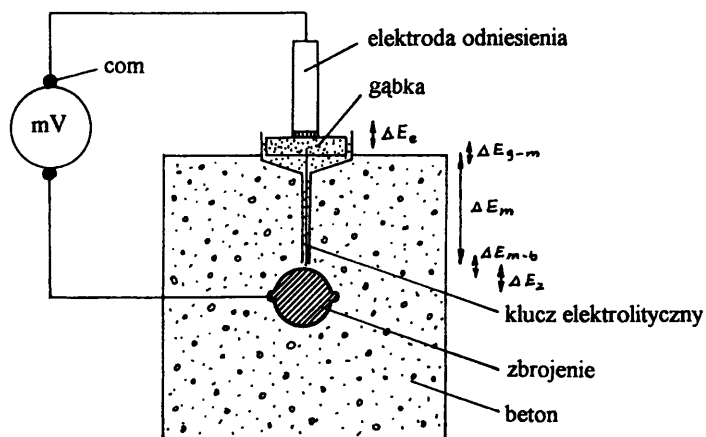
Zastosowanie klucza elektrolitycznego doprowadzonego do powierzchni zbrojenia (Rys. 4) wprowadza nowe składowe błędu, ale sumarycznie znacznie zmniejsza błąd pomiaru. Zmierzoną wartość potencjału można zapisać wzorem:

$$\Delta E_{\text{mierz.}} = \Delta E_c + \Delta E_{g-m} + \Delta E_m + \Delta E_{m-b} + \Delta E_z$$

gdzie: ΔE_{g-m} – potencjał membranowy na granicy mokrej gąbki i membrany klucza,
 ΔE_m – potencjał dyfuzyjny wzdłuż membrany klucza elektrolitycznego,
 ΔE_{m-b} – potencjał membranowy na granicy membrany klucza i betonu,

przy czym:

$$\Delta E_{g-b} + \Delta E_b > \Delta E_{g-m} + \Delta E_m + \Delta E_{m-b}$$



Rys. 4. Składowe błędy pomiaru potencjału. Pomiar z kluczem elektrolitycznym

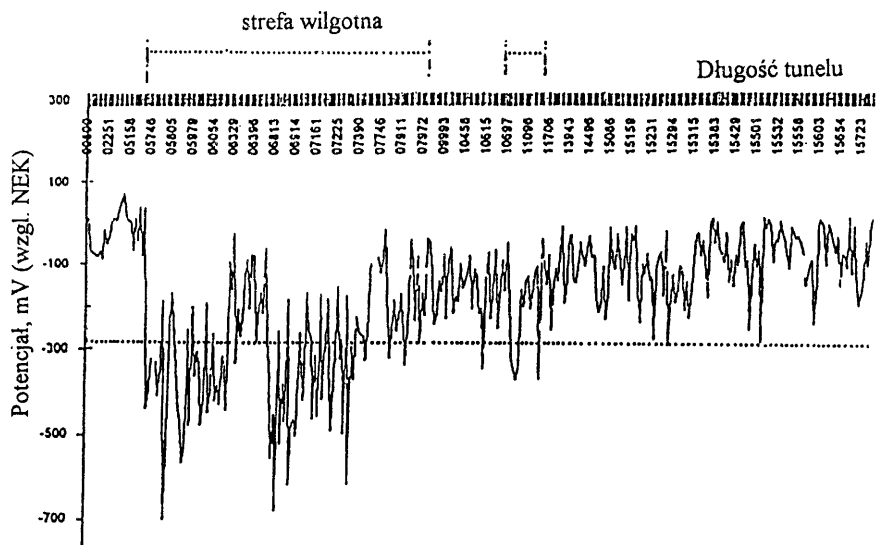
Pomimo zmniejszenia błędu pomiaru potencjału z wykorzystaniem klucza elektrolitycznego do wartości co najwyżej kilkudziesięciu mV, rozwiązania takie nie są szeroko stosowane. Wynika to z małej żywotności klasycznych kluczy elektrolitycznych (tzw. kapilary Ługina); po kilku miesiącach pracy w środowisku betonu wysychają one i nie spełniają roli dobrego przewodnika.

Prowadzone są badania kluczy elektrolitycznych wykonanych z membran polimerowych (np. Nafion). Tego typu klucze są odporne na wysychanie i mało wrażliwe na czynniki chemiczne i biologiczne, ale nadal ich trwałość – szacowana na dwa lata – jest niewystarczająca w przypadku montażu w konstrukcjach żelbetowych [10].

W przypadku monitoringu stanu korozyjnego zbrojenia oraz kontroli skuteczności działania instalacji ochrony katodowej bardzo ważna jest lokalizacja punktów umożliwiających pomiar potencjału. Najczęściej o miejscu zainstalowania elektrod odniesienia decydują aspekty ekonomiczne oraz wygoda – łatwy montaż i wymiana w przypadku awarii. Zalecane jest instalowanie na stałe elektrod odniesienia lub wyprowadzeń na powierzchnię konstrukcji końcówek kluczy elektrolitycznych w następujących punktach [11]:

- w pobliżu zbrojenia, gdzie spodziewamy się największego i najmniejszego zagrożenia korozyjnego,
- w miejscach położonych najdalej i najbliżej doprowadzenia prądu ochrony katodowej,
- pomiędzy obszarami chronionymi katodowo,
- w miejscach konstrukcji o największym i najmniejszym zagęszczeniu siatki zbrojenia,
- na szczycie oraz u spodu konstrukcji żelbetowej.

Ciekawe rozwiązanie systemu monitorowania zagrożenia korozyjnego zastosowano podczas budowy Eurotunelu: na 140 segmentach zainstalowano zespoły czujników, zawierających elektrody do pomiarów potencjału, polaryzacji elektrochemicznej i przewodnictwa elektrycznego [12, 13]. Rys. 5 przedstawia wydruk rozkładu potencjału obudowy żelbetowej.



Rys. 5. Rozkład potencjału na odcinku obudowy żelbetowej Eurotunelu [12].

W przypadku wykonywania pomiarów potencjałowych zbrojenia betonu przy pomocy zewnętrznych elektrod odniesienia zalecane jest wcześniejsze nawilżenie powierzchni betonu tak, aby potencjał stacjonarny zbrojenia był stabilny w granicach ± 20 mV w czasie 5 minut [3].

Nawilżenie jest szczególnie ważne w przypadku skażenia betonu jonami chlorkowymi, bowiem niwelują się różnice stężeń jonów oraz tlenu pomiędzy wierzchnią warstwą a wnętrzem betonu [3, 14].

5. Podsumowanie

Brak bezpośrednich metod pomiaru szybkości korozji zbrojenia betonu zmusza do stosowania metod pośrednich; jedną z nich jest pomiar potencjału. Jest on chętnie stosowany w praktyce ze względu na prostotę i łatwość wykonania, jednak jako wielkość termodynamiczna – nie informuje o szybkości korozji. Z tego względu może on służyć jedynie do oceny stanu korozyjnego zbrojenia betonu oraz zasięgu oddziaływania i skuteczności ochrony katodowej.

Pomiar potencjału zawsze jest obarczony pewnym błędem pomiarowym, który w tak niehomogenicznym środowisku, jakim jest beton może osiągać wartość powyżej 200 mV.

Błędy pomiaru potencjału nie możemy całkowicie wyeliminować, ale stosując odpowiednią technikę pomiarową możemy go zminimalizować.

Zagadnienia związane z pomiarami potencjałowymi są szczególnie ważne ze względu na wykorzystanie tych pomiarów w innych technikach badawczych oraz jako kryteriów ochrony katodowej; obliuguje to do badań i dalszych poszukiwań doskonalszych elektrod odniesienia, kluczy elektrolitycznych oraz technik eliminujących błąd pomiarowy.

Literatura

1. B.S. Wyatt: Cathodic protection of steel in concrete, *Corrosion Science*, **35** (5-8), 1601-1615 (1993).
2. M. Pourbaix: Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice, *Corrosion Science* **14** (1), 25 (1974).
3. J.E. Bennet, T.A. Mitchell: Reference electrodes for use with reinforced concrete structures, *The NACE Annual Conference "Corrosion'92"*, Hpuston (1992), Paper No 191.
4. C.M. Hansson: Oxygen diffusion through portland cement mortars, *Corrosion Science* **35** (5-8), 1551-1556 (1993).
5. S.G. McKenzie: Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete, *Corros. Prev. a. Control*, **34** (2), 11-17 (1987).
6. ASTM Standard 876-87: Test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete, ASTM, Philadelphia (1989).
7. W. Bohdanowicz: Elektrody odniesienia do ciągłych pomiarów potencjałowych w środowisku betonu, *Materiały XXI krajowej Konferencji N-T z cyklu „Nauka i praktyka w walce z korozją”*, ss. 111-118, Kule (1994).
8. W. Bohdanowicz, W. Sokólski, J. Walaszkowski: Kryteria potencjałowe w ocenie stanu korozyjnego zbrojenia betonu, *Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej "Korozja'93"*, ss. 585-588, Warszawa (1993).

9. B. Elsener, S. Muller, M. Suter, H. Böhni: Potential mapping of steel in concrete, Proc. U.K. Corrosion '88, pp. 169-181, Brighton (1988).
10. T. Pastore, P. Pedeferra, M. Tettamanti, J.T. Reding: Potential measurements of steel in concrete using membrane probes, Proc. The NACE Annual Conference and Corrosion Show CORROSION '91, Paper No 118, Cincinnati (1991).
11. W.J. Swiat, J.B. Bushman: Corrosion control performance and criteria used to adjust and evaluate cathodic protection of steel reinforced concrete bridge components, Proc. The NACE Annual Conference and Corrosion Show CORROSION '93, Paper No 343, New-Orlean (1993).
12. A. Pourbaix, S. Cargo: Management of corrosion control of reinforced concrete in the Cannel Tunnel, Proc. 12th International Corrosion Congress, Vol. 5A, pp. 3314-3331, Houston (1993).
13. W. Bohdanowicz, J. Majewska, W. Sokólski: Niektóre problemy ochrony przeciwkorozyjnej Eurotunelu, Materiały XXIII Krajowej Konferencji N-T z cyklu "Nauka i praktyka w walce z korozją", ss. 177-184, Kokotek (1995).
14. W. Bohdanowicz: Stan korozyjny zbrojenia w betonie skażonym chlorkami a potencjałowe kryteria ochrony katodowej, Materiały XXIV krajowej Konferencji N-T z cyklu „Nauka i praktyka w walce z korozją”, ss. 74-82, Kokotek (1995).

Praca została zrealizowana w ramach badań DS – 010611/T-009