ZOFIA SZWEDA TOMASZ JAŚNIOK MARIUSZ JAŚNIOK Wydział Budownictwa, Politechnika Śląska, Gliwice Department of Building Structures, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

DOI: 10.15199/41.2018.1.1

Ocena skuteczności zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji chlorków z betonu na podstawie badań polaryzacyjnych zbrojenia i stężenia chlorków

Evaluation of the effectiveness of electrochemical chloride extraction from concrete on the basis of testing reinforcement polarization and chloride concentration

Praca dotyczy oceny skuteczności metody elektrochemicznej ekstrakcji chlorków z betonu. W celu przyspieszenia naturalnie wolnego wnikania chlorków w betonową otulinę zbrojenia przeprowadzono proces migracji chlorków w polu elektrycznym. Następnie wykonano zabieg elektrochemicznej ekstrakcji chlorków. W trakcie wprowadzania chlorków do betonu, a także przed i po zakończeniu procesu ekstrakcji prowadzono badania mechanizmu przebiegu procesów korozyjnych zbrojenia metodą EIS. Po zakończonych pomiarach impedancyjnych wykonywano warstwowe ścieranie betonu otuliny, przygotowywano modelowe roztwory cieczy porowej, w których oznaczano stężenie chlorków i pH. Łączna analiza pomiarów impedancyjnych stalowego zbrojenia oraz profili chlorkowych i pvH betonu umożliwiła ocenę skuteczności zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji. Wykonany zabieg silnie obniżył stężenie chlorków w betonie, ale nie w każdym przypadku zmniejszył szybkość korozji zbrojenia.

<u>Słowa kluczowe:</u> konstrukcje betonowe, stal zbrojeniowa, chlorki, pH, regeneracja betonu, elektrochemiczna ekstrakcja chlorków, ECE, pomiary impedancyjne, EIS.

1. Wprowadzenie

Jednym z najgroźniejszych czynników zagrażających trwałości, a także bezpieczeństwu konstrukcji żelbetowych są jony chlorkowe. Stanowią one szczególne zagrożenie w obiektach komunikacyjnych, np. mostach, tunelach, parkingach wielopoziomowych, jak również dla budowli

Informacje o autorach/About the authors:

Dr inż. Zofia Szweda – adiunkt w Katedrze Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej, absolwentka Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej. W obszarze zainteresowań Autorki są zagadnienia związane z trwałością konstrukcji żelbetowych: w szczególności problemy migracji i dyfuzji chlorków w betonie. e-mail: zofia.szweda@polsl.pl

Dr inż. Tomasz Jaśniok – adiunkt w Katedrze Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej, absolwent Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej. Specjalizuje się w diagnostyce korozyjnej konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi. e-mail: tomasz.jasniok@polsl.pl.

Dr hab. inż. Mariusz Jaśniok – profesor nadzwyczajny w Politechnice Śląskiej, absolwent Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej. Zajmuje się zaawansowaną diagnostyką korozyjną konstrukcji żel betowych metodami elektrochemicznymi, ochroną powłokową zbrojenia, a także w elektrochemicznymi metodami regeneracji betonu. e-mail: mariusz.jasniok@polsl.pl.

Otrzymano / Received: 26.05.2017 • Przyjęto / Accepted: 4.09.2017

This paper refers to the evaluation of the effectiveness of electrochemical chloride extraction from concrete. The naturally slow process of chloride ingress into concrete cover was accelerated by chloride migration in the electric field. Later we performed the process of electrochemical chloride extraction. The process mechanism of reinforcement corrosion was tested by EIS during the process of chloride ingress into concrete, before and after the extraction process. After completing impedance measurements, concrete cover ground in layers was used to prepare model solutions of concrete pore water, in which chloride concentration and pH values were determined. The total analysis of impedance measurements of steel reinforcement, chloride and pH profiles in concrete was used to evaluate the effectiveness of electrochemical extraction. That treatment greatly reduced chloride concentration in concrete, but not always decreased corrosion rate of reinforcement.

<u>Keywords:</u> concrete structures, reinforcing steel, chlorides, concrete repair, electrochemical chloride extraction, ECE, impedance measurements, EIS.

1. Introduction

Chloride ions are among the most dangerous factors for durability and safety of reinforced concrete structures. They create a serious risk to transport structures, such as bridges, tunnels, multilevel parking areas and structures at seaside areas. Chlorides in deicing agents or sea breeze,

Dr inż. Zofia Szweda [PhD. Eng.] – Assistant Professor in the Department of Building Structures at the Silesian University of Technology, a graduate of the Faculty of Civil Engineering. Research interests of the author include issues related to resistance and stability of reinforced concrete structures. She is particularly interested in matters on diffusion and migration of chlorides in concrete. e-mail: zofia.szweda@oolsl.pl

Dr inż. Tomasz Jaśniok [PhD. Eng.] – Assistant Professor in the Department of Building Structures at the Silesian University of Technology, a graduate of the Faculty of Civil Engineering. He specializes in corrosion diagnostics of reinforced concrete structures by electrochemical methods. e-mail: tomasz.jasniok@polsl.pl.

Dr hab. inż. Mariusz Jaśniok [PhD. DSc. Eng.] – Associate Professor at the Silesian University of Technology, graduated from the Department of Building Structures at the Silesian University of Technology. The author specializes in advanced diagnostic techniques for reinforced concrete structures using electrochemical methods, coating protection for reinforcement, and electrochemical methods of concrete recovering. e-mail: mariusz.jasniok@polsl.pl.

w strefach nadmorskich. Chlorki znajdujące się w środkach odladzających lub w bryzie morskiej po dotarciu do powierzchni elementu betonowego dyfundują przez jego porowatą strukturę w kierunku stalowego zbrojenia. Uznaje się, że inicjacja procesów korozyjnych na stali w betonie następuje z chwilą osiągnięcia przy powierzchni zbrojenia stężenia chlorków w betonie przekraczającego 0,4% masy cementu (kryterium normowe [18]) lub gdy iloraz stężenia jonów wodorotlenowych i chlorkowych przy powierzchni stali zbrojeniowej jest większy niż 0,6 (kryterium Hausmanna [7]). Przez dłuższy czas na powierzchni betonu nie ujawniają się jednak żadne zewnętrzne symptomy mogące wskazywać na rozwój korozji. Dlatego też odpowiedzialne konstrukcje żelbetowe (mosty, wiadukty, tunele, itd.) wymagają regularnych badań diagnostycznych lub prowadzenia monitoringu korozyjnego [1, 25]. Do tego celu współcześnie wykorzystuje się metody wywodzące się z laboratoriów elektrochemicznych, które zostały zaadoptowane do złożonych warunków panujących w żelbecie [6, 12-14]. Ocenę jakościową przeprowadza się zazwyczaj wykonując badania potencjału i rezystywności otulenia betonowego [1, 26], natomiast rzadziej przeprowadza się ocenę ilościową szybkości korozji metodami polaryzacyjnymi (LPR, GP i EIS) [10, 24]. Niezależnie od oceny intensywności procesów korozyjnych zachodzących na zbrojeniu wykonuje się badania właściwości ochronnych betonu względem stali. W tym celu oznacza się stężenie chlorków w betonie oraz wykonuje pomiary pH cieczy porowej betonu [11]. Jeżeli na podstawie wymienionych badań stwierdzone zostanie zagrożenie korozją chlorkową [23], to konstrukcję można nieinwazyjnie zregenerować wykonując zabieg elektrochemicznej ekstrakcji [4, 15, 16]. W celu przeprowadzenia ekstrakcji zbrojenie łączy się z ujemnym biegunem źródła prądu stałego, natomiast do bieguna dodatniego podłącza się siatkę anodową. Metoda polega na wytworzeniu pola elektrycznego pomiędzy zbrojeniem i metalową siatką, którego kierunek wymusza wyprowadzanie z otuliny anionów chlorkowych do zewnetrznego elektrolitu, w którym znajduje sie siatka anodowa.

Skuteczność zabiegu ekstrakcji chlorków w realizacjach praktycznych najczęściej określa się na podstawie odwiertów z betonu, co nie zawsze prowadzi do dobrych rezultatów [9, 27]. Wykorzystuje się również pomiary oporności lub przewodności betonu za pomocą umieszczonego w strukturze betonu czujnika [3]. Metody te nie dają jednak dokładnej odpowiedzi na temat poziomu stężenia chlorków w betonie, a jedynie wykazują pewne tendencje opisujące zmiany tych stężeń. Natomiast odczytywane w pobliżu powierzchni prętów zbrojeniowych pomiary przewodności mogą być zawyżane przez obecność jonów wodorotlenowych powstających na skutek reakcji katodowych na zbrojeniu.

W niniejszym artykule podjęto próbę przeprowadzenia oceny skuteczności zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji chlorków na podstawie łącznej analizy zmian profili stężeń chlorków i rozkładu pH oraz badań rozwoju procesów korozyjnych zbrojenia metodą spektroskopii impedancyjnej. Aby uniknąć badania betonu równomiernie skażonego chlorkami (na konstrukcjach sytuacja bardzo rzadko spotykana), jak również, aby przyspieszyć naturalnie bardzo długi czas dyfuzji chlorków w betonie, zastosowano przyśpieszoną elektromigrację jonów chlorkowych w polu elektrycznym. Badania profili chlorków i pH oraz badania impedancyjne zbrojenia wykonano przed rozpoczęciem wprowadzania chlorków do betonu, a także przed i po zakończonej elektrochemicznej ekstrakcji.

2. Metodyka badań

Do badań wykonano 9 betonowych elementów próbnych 1 w kształcie walców średnicy 100 mm i wysokości 60 mm. Mieszanka betonowa zaprojektowana do wykonania próbek składała się z 324,1 kg/m³ cementu CEM l/42,5R, 1931 kg/m³ kruszywa i 166,7 kg/m³ wody. Wytrzymałość betonu na ściskanie po 28 dniach dojrzewania wyniosła $f_{cm} = 54,2$ MPa. W próbkach prostopadle do osi walca, przez środek przekroju poprzecznego, umieszczono żebrowane pręty zbrojeniowe 2 średnicy ø12 mm ze stali B500SP (rys. 1a). Zastosowano otulinę zbrojenia grubości 20 mm. Styki wyjścia końcówek pręta zbrojeniowego z powierzchni pobocznicy walcowej próbki zabezpieczono przed korozją szczelinową elektrycznym izolatorem.

Aby dysponować w analizie oceny skuteczności zabiegu ekstrakcji informacjami o zmianach stanu korozyjnego zbrojenia próbek, przed rozpoczęciem przyspieszonej dyfuzji chlorków do betonu wykonano badania polaryzacyjne metodą EIS (rys. 1a). Pomiary realizowano w układzie trójelektrodowym, w którym elektrodą badaną 2 był stalowy pręt zbrojeniowy. Elektrodę pomocniczą 3 w kształcie krążka ze stali opornej na korozję wraz z elektrodą referencyjną 4 (Cl⁻/AgCl,Ag) umieszczono na reach the surface of concrete element and diffuse through its porous structure towards the steel reinforcement. Steel corrosion in concrete is considered to begin when chloride concentration in concrete at the reinforcement surface exceeds 0.4% of cement weight (standard criteria [18]) or when the ratio of chloride and hydroxide ion concentration at reinforcing steel surface is above 0.6 (the Hausman criterion [7]). For a long time, there are no visible symptoms on concrete surface which could indicate development of corrosion. Therefore, stable reinforced concrete structures (bridges, overpasses, tunnels etc.) require regular diagnostic testing or corrosion monitoring [1, 25]. For that purpose, the modern methods originating from techniques used in electrochemical laboratories, have been adopted to complex conditions in reinforced concrete [6, 12-14]. Qualitative assessment is usually performed by testing potential and resistivity of concrete cover [1, 26]. Less popular quantitative assessment of corrosion rate is carried out using polarization methods (LPR, GP and EIS) [10, 24]. Regardless of assessed intensity of corrosion processes taking place in reinforcement, protective properties of concrete to steel are always conducted. They consist in determining chloride concentration in concrete, and measuring pH in concrete pore solution [11]. If any of the above tests reveal the risk of chloride corrosion [23], the structure can be repaired in a non-invasive way by performing electrochemical extraction [4, 15, 16]. Reinforcement was prepared for extraction by connecting it to negative pole of DC current supply, and the anode mesh was connected to positive pole of the supply. This method consists in producing electric field between the reinforcement and the metal mesh, whose direction is forced by chloride ions transfer from the cover into the external electrolyte, in which there is anode mesh.

In practice, effectiveness of chloride extraction is usually estimated on the basis of drills in concrete which does not always provide good results [9, 27]. Measured resistance or conductivity of concrete using a sensor placed in the concrete structure are also used for analysing the effectiveness [3]. Such methods yet do not provide the comprehensive information on the level of chloride concentrations in concrete. They only indicate some tendencies describing changes in those concentrations. However, results from measured conductivity near the surface of rebars can be overestimated due to the presence of hydroxide ions produced in the cathodic reactions.

This paper presents an attempt to assess the effectiveness of electrochemical chloride extraction, based on the analysis of both changes in chloride concentration profiles and distribution of pH values as well as tests on development of corrosion processes by impedance spectroscopy technique. The accelerated electromigration of chloride ions within the electric field was used to avoid tests on concrete uniformly contaminated with chlorides (such a situation rarely occurs in practice) and accelerate very long process of chloride diffusion in concrete. Tests on chloride and pH profiles as well as impedance response of reinforcement were conducted before chloride movement into concrete and after completing electrochemical extraction.

2. Methodology of tests

For the tests we prepared 9 concrete test elements 1 in the form of cylinders with a diameter of 100 mm and height of 60 mm Concrete mix for forming specimens consisted of 324.1 kg/m³ of cement CEM I/42,5R, 1931 kg/m³ of aggregate and 166.7 kg/m³ of water. Compressive strength of concrete after 28 days of curing was $f_{cm} = 54.2$ MPa. Ribbed rebars 2 with \emptyset 12 mm, made of steel B500SP, were placed in perpendicular direction to the cylinder axis along the centre of its cross section (Fig 1a). Width of the applied reinforcement cover was 20 mm. Contact elements of rebar ends from the side of cylinder specimen was protected against crevice corrosion by electrical insulation.

Before accelerating diffusion of chlorides into concrete, polarization measurements using EIS technique were carried out to provide information on changes in corrosion conditions of specimen reinforcement for the analysis of extraction effectiveness (Fig. 1a). The measurements were performed in a three-electrode arrangement, where steel rebar was used as the working electrode 2. The auxiliary electrode 3 in disc shape, made of stainless steel and the reference electrode 4 (Cl⁻/AgCl,Ag) were placed



powierzchni walca poprzez warstwę wilgotnego filcu. Badania EIS prowadzono za pomocą potencjostatu *5 Gamry Reference 600* w trybie potencjostatycznym w zakresie częstotliwości 10 mHz ÷ 100 kHz przy amplitudzie 10 mV względem potencjału korozyjnego zbrojenia.

W celu wzbudzenia procesów korozyjnych na prętach zbrojeniowych elementy próbne zostały poddane procesowi przyspieszonej migracji chlorków przy użyciu pola elektrycznego (rys. 1b). Ze względu na ograniczenia techniczne równocześnie do układu elektrycznego podłączano trzy próbki. Układ zasilano źródłem prądu stałego 6 o napięciu 18 V. Próbki umieszczono na siatce tytanowej 7 (pokrytej warstewką platyny) zanurzonej w warstwie wody wodociągowej na dnie płytkiego zbiornika 8. Na górnych powierzchniach próbek przymocowano fragmenty rur z tworzywa sztucznego 9, aby utworzyć zbiorniki. Wewnątrz każdego zbiornika na górnej powierzchni każdej próbki umieszczono siatkę tytanową 7. Zbiorniki wypełniono 3% roztworem NaCl, który był źródłem jonów chlorkowych. Obie siatki tytanowe 7 podłączono do źródła prądu stałego 6, wymuszając przepływ anionów chlorkowych przez beton w kierunku dolnej siatki podłączonej do bieguna dodatniego. Proces elektrodyfuzji chlorków przerywano co kilka dni, aby kontrolować rozwój procesów korozyjnych na zbrojeniu. Po 21 dniach zakończono elektrodyfuzję i przystąpiono do wyznaczenia profilu chlorków w kierunku grubości otuliny (rys. 1c). W tym celu za pomocą urządzenia Profile Grinding Kit firmy German Instruments wykonano warstwowe pobieranie betonu otuliny z grupy próbek oznaczonych symbolem P1 (rys. 1c). Rozdrobiony beton z 10 poziomów pobierano warstwami 10 o grubości 2 mm, a następnie połączono materiał w ramach tych samych poziomów z trzech badanych próbek. Sporządzono dziesięć wyciągów wodnych reprezentujących uśrednione właściwości chemiczne próbek, które w przybliżeniu modelują ciecz porową betonu. Wyciągi wodne poddano analizie chemicznej wyznaczając zgodnie z normą [19] stężenie jonów chlorkowych w cieczy porowej. Uwzględniając wartość ciężaru objętościowego betonu 2271 kg/m³ i ciężaru objętościowego cementu 2100 kg/m³ obliczono stężenie jonów chlorkowych wyrażone w procentach w odniesieniu do masy cementu w betonie [21]. Jednocześnie we wszystkich 10-ciu roztworach cieczy porowej wykonano pomiary pH przy pomocy pehametru stacjonarnego. Graficzną prezentację obliczonych stężeń i wartości pH zamieszczono w formie wykresów na rys. 2a i 2b.



Fig. 1 Scheme of measurements: a) scheme of impedance measurements of steel reinforcement, b) test stand scheme for chloride electromigration into concrete, c) view of representative specimen for P1 group after collecting material for testing profiles of chlorides and pH in concrete after chloride electromigration, d) test stand scheme for electrochemical chloride extraction from concrete in specimen group P2 and P3, e) specimen groups P2 and P3 after collecting materials for testing chloride and pH values in concrete after extraction in the text

on the cylinder surface, directly on a wet felt pad. EIS technique was performed using the potentiostat 5 *Gamry Reference 600* in potentiostatic mode within the range of frequencies 10 mHz \div 100 kHz at the amplitude 10 mV over the corrosion potential.

Test elements were subjected to accelerated migration of chlorides using electric field to initiate corrosion processes of rebars (Fig. 1b). Due to technical limitations, three specimens were simultaneously connected to the electrical system. The system was supplied with direct current 6 voltage of 18V. The specimens were placed on a titanium mesh 7 (coated with a thin layer of platinum) immersed in tap water at the bottom of a shallow tank 8. Parts of plastic pipes 9 were fixed to the top part of specimens to form tanks. Inside each tank, at the top surface of each specimen, the titanium mesh was placed 7. The tanks were filled with 3% solution of NaCl being the source of chloride ions Both titanium meshes 7 were connected to DC supply 6 which forced chloride ion flow through concrete towards a lower mesh connected to the positive pole. The process of chloride electrodiffusion was interrupted every few days to monitor the development of corrosion processes of the reinforcement. Electrodiffusion was completed after 21 days. Then, we began to determine chloride profiles towards cover thickness (Fig. 1c). Profile Grinding Kit of German Instruments was used to collect layers of concrete cover from the group of specimens marked as P1 (Fig. 1c). Crushed concrete was collected from 10 levels by layers 10 with thickness of 2 mm. Later, the material from three specimens collected from the same level was mixed. Ten aqueous extracts were prepared. They represented averaged chemical properties of the specimens modelling concrete pore water. Aqueous extracts were subjected to chemical analysis to determine concentration of chloride ions in pore water in accordance with the standard [19]. Taking into account density values of concrete - 2271 kg/m³, and of cement -2100 kg/m³, concentration of chloride ions expressed in percentage was calculated with reference to cement mass in concrete [21]. Using stationery pH meter, we measured at the same time pH in all ten solutions of pore water. Graphical presentation of calculated concentrations and pH values is shown in Figs. 2a and 2b.

Assuming that chloride profile towards cover thickness in all tested specimens is similar to profiles from three tested specimens from P1 group, we began electrochemical extraction. Extraction process was si-

Przyjmując założenie, że we wszystkich próbkach profil chlorków w kierunku grubości otulenia będzie analogiczny do przebadanych trzech próbek z grupy P1, przystąpiono do zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji. Równocześnie zabieg ekstrakcji prowadzono na trzech próbkach umieszczonych na podobnym stanowisku badawczym, jaki zastosowano w procesie elektromigracji (rys. 1d). Pręty zbrojeniowe 2 połączono z ujemnym źródłem prądu 6 stałego o napięciu 18 V, natomiast siatkę anodową 7 z biegunem dodatnim. Siatkę anodową wykonaną z tytanu pokrytego platyną umieszczono w zbiorniku 9 na górnej powierzchni próbek. Jako elektrolitu, w którym zanurzono siatkę, użyto wody wodociągowej. W celu ograniczenia wysychania próbki zostały zabezpieczone folią, a odparowującą podczas badania wodę sukcesywnie uzupełniano.

W grupie trzech próbek oznaczonych jako P2 zabieg ekstrakcji chlorków prowadzono przez 10 dni. Po tygodniu od zakończenia ekstrakcji wykonano pomiary impedancyjne zbrojenia w celu oceny skutków zabiegu, a następnie w sposób analogiczny do wcześniej opisanego uzyskano profile stężeń chlorków i rozkład pH w kierunku grubości otulenia. Grupę kolejnych trzech próbek P3 poddano dłuższemu zabiegowi ekstrakcji trwającemu przez 21 dni. Tutaj również po tygodniu od zakończenia ekstrakcji, przez analogię do opisanych wyżej czynności, wykonano pomiary impedancyjne zbrojenia i badania cieczy porowej betonu. Wyniki badań impedancyjnych pokazano na rys. 3 i 4, natomiast profile chlorków i rozkłady wartości pH na rys. 2.

3. Analiza wyników badań pH i stężenia chlorków w betonie

Najważniejszym elementem opisującym skuteczność wykonanego zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji jest spadek stężenia chlorków w betonie. Jak można zauważyć na rys. 2a, po 21 dniach elektrofuzyjnego wprowadzenia chlorków poziom ich stężenia oscylował wokół wartości 0,4% masy cementu zawartego w betonie. Zgodnie z kryterium normowym [18] można w tym przypadku oczekiwać wystąpienia zagrożenia korozją zbrojenia. Aby zweryfikować powyższą ocenę zdecydowano się dodatkowo sprawdzić tzw. kryterium Hausmanna [7], które w uproszczonej wersji przedstawia wzór (1)

$$\frac{[CI]}{[OH]}\Big|_{kryt.} = 0,6$$
(1)

Według kryterium (1) iloraz stężeń jonów chlorkowych i jonów wodorotlenowych w cieczy porowej betonu przekraczający wartość 0,6 powoduje inicjację procesów korozyjnych na zbrojeniu. Stężenie molowe jonów chlorkowych obliczono przyjmując masę atomową chloru 35,453 g, natomiast stężenie molowe jonów wodorotlenowych określono jako funkcję pH według zależności $[OH^-] = 10^{pH-14}$.

Otrzymany rozkład ilorazu stężeń jonów chlorkowych do wodorotlenowych (rys. 2c) nie potwierdził jednoznacznie tezy o zagrożeniu korozyjnym zbrojenia, aczkolwiek wartości ilorazu stężeń w bezpośrednim sąsiedztwie zbrojenia były bliskie wartości granicznej. Rozkład wartości pH (rys. 2b) był na grubości otulenia prawie stały i znacznie powyżej wartości 11,8 uznawanej za graniczną, przy której rozpoczyna się inicjacja procesów korozyjnych na stali. Analizując profile stężeń na rys. 2a można zauważyć, że w wyniku 10. dniowej elektrochemicznej ekstrakcji wyraźnie zmniejszyła się koncentracja jonów chlorkowych przy powierzchni zbrojenia. Kolejne 11 dni elektrochemicznego odsalania betonu spowodowało nieznacznie obniżenie stężenia chlorków. Widoczne tendencje pokrywają się z obserwacjami innych badaczy mówiących o spowolnieniu efektywności ekstrakcji z upływem czasu. Natomiast odwrotnie niż można się było spodziewać [23], zaobserwowano nieznaczny spadek wartości pH betonu wraz z czasem trwania migracji (rys. 2b). Zjawisko to można najprawdopodobniej przypisać procesowi wyprowadzania ze strefy wokół katody ujemnie naładowanych jonów wodorotlenowych wraz z jonami chlorkowymi w kierunku zewnętrznej siatki anodowej. Jony OH⁻ powstają na katodzie w trakcie zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji chlorków w wyniku procesu elektrolizy wody, a produktem ubocznym jest gazowy wodór. W analizie przeprowadzonej według kryterium Hausmanna (rys. 2c) wpływ niewielkiego spadku wartości pH w relacji do dużego spadku stężenia jonów chlorkowych nie wpływa niekorzystnie na wartości graniczne określone przez to kryterium.

multaneously performed in three specimens placed on a test stand similar to the one used in electromigration process (Fig. 1d). The rebars 2 were connected to negative pole of DC 6 of 18 V, and the anode mesh 7 was connected to positive pole. The anode mesh made of platinised titanium was placed in the tank 9, on the top surface of the specimens. Tap water was used as electrolyte, into which the mesh was immersed. The specimens were protected with foil against drying, and evaporated water was filled consecutively during the tests

For the group of three specimens marked as P2, chloride extraction was conducted for 10 days. A week after completing the extraction process, impedance measurements of reinforcement were conducted to evaluate the process results, and then chloride profiles and pH distribution towards the cover thickness were determined in a way similar as described above. Other three specimens from P3 group were extracted for longer time, that is, 21 days. A week after completing the extraction process, impedance measurements of reinforcement were performed and concrete pore water was tested as described above. Figs. 3 and 4 illustrate results from impedance measurements, whereas chloride profiles and distribution of pH values are shown in Fig. 2.

3. Analysis of results from testing pH and chloride concentration in concrete

A drop in chloride concentration in concrete is the most important issue in terms of effectiveness of the performed electrochemical extraction. As shown in Fig. 2a, 21 days after electrofusion of chlorides, their concentration was at the level of ca. 0.4% of cement mass in concrete. According to the standard criterion [18], the risk of reinforcement corrosion is probable. The evaluated effectiveness was verified by checking the additional criterion, that is, the Hausmann criterion [7], described by the simplified equation (1):

$$\frac{[Cl^{-}]}{[OH^{-}]}\Big|_{kryt} = 0,6$$
(1)

According to that criterion (1), the ratio of chloride and hydroxide ion in concrete pore water above 0.6 initiates corrosion processes of the reinforcement. Molar concentration of chloride ions was calculated for atomic weight for chlorine of 35.453 g, whereas molar concentration of hydroxide ions was defined as pH function where $[OH^-] = 10^{pH-14}$.

The distribution of ratio between chloride and hydroxide ions (Fig. 2c) did not clearly confirm the concept of corrosion risk to the reinforcement. However, values of concentration ratio in the direct vicinity of the reinforcement were close to the limit value. The distribution of pH values (Fig. 2b) at the cover thickness was nearly constant and much above 11.8, the level regarded as the limit value, at which steel corrosion begins. The analysis of concentration profiles at Fig. 2a shows that 10-day electrochemical extraction clearly reduced concentration of chloride ions at the reinforcement surface. Consecutive eleven days of electrochemical desalination only slightly reduced chloride concentration. Those tendencies are similar to observations made by other researchers, according to whom extraction effectiveness slows down with time. Contrary to expectations [23], a slight drop in concrete pH was observed as migration was in progress (Fig. 2b). That phenomenon was probably caused by transfer of negatively charged hydroxide ions and chloride ions from the zone around cathode towards the outer anode mesh. OH⁻ ions are formed on cathode during electrochemical chloride extraction from water electrolysis. Gaseous hydrogen is the by-product. The analysis performed according to the Hausmann criterion (Fig. 2c) shows there was no negative impact on limit values defined according to that criterion when pH slightly dropped with reference to a significant decrease in concentration of chloride ions.



4. Analiza wyników badań impedancyjnych i potencjału stalowego zbrojenia w betonie

Równolegle z badaniami zmian stężenia chlorków w betonie oraz rozkładu pH cieczy porowej betonu prowadzono badania impedancyjne stanu elektrochemicznego zbrojenia betonowych próbek. W przeciwieństwie do badań właściwości cieczy porowej betonu, wyniki badań impedancyjnych nie potwierdziły jednoznacznie zadawalającej skuteczności zabiegu ekstrakcji chlorków z betonu. Podobne wnioski jak z badań EIS można wyciągnąć z pomiarów potencjału korozyjnego zbrojenia, który był automatycznie rejestrowany w trakcie pomiarów impedancyjnych. W grupie próbek P2 poddawanej 10. dniowej ekstrakcji na podstawie badań EIS stwierdzono korzystny przypadek znacznego ograniczenia procesów korozyjnych na stali zbrojeniowej (rys. 3). Potencjał korozyjny zbrojenia przed migracją chlorków wynosił -90 mV, po wprowadzeniu chlorków spadł do -602 mV, a po 10 dniach ekstrakcji wzrósł do -158 mV. Natomiast w grupie próbek P3 z dłuższym 21. dniowym czasem odsalania na podstawie badań EIS stwierdzono niekorzystną sytuację braku pozytywnego wpływu zabiegu ekstrakcji na spowolnienie (zatrzymanie) korozji zbrojenia (rys. 4). W tym przypadku przed elektromigracją chlorków do betonu potencjał korozyjny stali zbrojeniowej wynosił -148 mV, po wprowadzeniu chlorków spadł do -588 mV, aby po 10 i 21 dniach ekstrakcji jeszcze obniżyć się do wartości odpowiednio -707 mV i -654 mV. Na podstawie kryterium potencjałowego [2], stosowanego w ocenie korozyjnej konstrukcji żelbetowych, w przypadku próbki z grupy P2 można mówić o najniższym 5% prawdopodobieństwie zagrożenia korozją zbrojenia, natomiast w przypadku próbki z grupy P3 o najwyższym 95% prawdopodobieństwie wystąpienia korozji.

Analizując wyniki badań impedancyjnych na wykresach Nyquista (rys. 3a i 4a) przed zabiegiem ekstrakcji w obu wymienionych próbkach z grupy P2 i P3 rozkłady punktów pomiarowych są bardzo charakterystyczne dla pasywacji stali w betonie. Uzyskane krzywe w obu przypadkach są fragmentami dużego półokręgu, którego umowna średnica jest oporem przeniesienia ładunku przez granicę faz 'metal – ciecz porowa betonu'. Tezę o prawdopodobnej pasywacji stali zbrojeniowej w betonie potwierdzają również rozkłady kąta przesunięcia fazowego na rys. 3c i 4c, na których kąty o wartościach -50° i -43° według [20] również wskazują na stan pasywny. Oba wykresy uzyskano na pojedynczych prętach zbrojeRys. 2. Wyniki analizy badań cieczy porowej betonu w kierunku grubości otuliny: a) profile stężenia chlorków, b) rozkłady pH, c) wartości ilorazu stężeń jonów chlorkowych i wodorotlenowych [CI]/[OH]

Fig. 2 Results from analysing tests on concrete pore water towards cover thickness a) profiles of chloride concentration, b) distribution of pH values, c) values of ratio between chloride and hydroxide ions [Cl]/[OH]

4. Analysis of results from testing impedance and potential of steel reinforcement in concrete

Apart from tests on changes in chloride concentrations in concrete or pH distribution in concrete pore water, we performed concurrent impedance measurements of electrochemical conditions of reinforcement in concrete specimens. Contrary to tested properties of concrete pore water, results from impedance measurements did not explicitly confirm the satisfactory effectiveness of chloride extraction from concrete. Conclusions similar to ones from EIS tests, can be drawn by measuring corrosion potential of reinforcement, which was automatically recorded while measuring impedance. In the group of P2 specimens exposed to a 10-day extraction, we observed on the basis of EIS tests, the positive and significant reduction of corrosion process of reinforcing steel (Fig. 3). Corrosion potential of reinforcement before chloride migration was -90 mV, and decreased to -602 mV when chlorides appeared. After 10 days of extraction, the potential value increased up to -158 mV. In the group of P3 specimens exposed to longer 21-day desalination, EIS tests indicated the unfavourable situation related to the lack of positive impact of extraction on slowdown (retention) of reinforcement corrosion (Fig. 4). Corrosion potential of reinforcing steel before electromigration of chlorides was -148 mV, and dropped to -588 mV when chlorides appeared. That value decreased even more to -707 mV and -654 mV after 10 and 21 days of extraction respectively. The potential criterion [2], used to evaluate corrosion of reinforced concrete structures, indicated the lowest corrosion probability at the level of 5%, for reinforcement in the specimens from group P2, whereas the specimens from group P3 had the highest corrosion probability at the level of 95%.

We analysed results from impedance measurements at the Nyquist plots (Figs. 3a and 4a). Distribution of measurement points for both specimens from P2 and P3 groups were characteristic for steel passivation in concrete. In both cases, the obtained curves were fragments of a big semi-circle, which conventional diameter was the charge transfer resistance at 'metal – concrete pore water' interface. The idea of potential passivation of reinforcing steel in concrete was confirmed by distribution of phase angle shifts illustrated at Figs. 3c and 4c, where angles of -50° and -43° also indicated the state of passivation according to [20]. Both

niowych w betonie przed planowaną w następnym kroku elektrodyfuzją chlorków.

Bezpośrednio po zakończeniu 21. dniowego elektrodyfuzyjnego wprowadzania chlorków do betonu próbek przebieg rozkładu punktów pomiarowych na wykresach Nyquista bardzo wyraźnie się zmienił (rys. 3b i 4b). W zakresie niskoczęstotliwościowym charakteryzującym stal uwidoczniły się małe półokręgi przechodzące w odcinek nachylony pod katem około 45 stopni do poziomu. Opisany kształt rozkładu punktów jest bardzo charakterystyczny dla rozwoju korozji zbrojenia, a umowną średnicę tego półokręgu należy utożsamiać z oporem przeniesienia ładunku. Jak łatwo można zauważyć, wskazana średnica jest kilka rzędów mniejsza od analogicznej średnicy uzyskanej dla stali spasywowanej (rys. 3a i 4a), co jednoznacznie świadczy o poważnym wzroście szybkości korozji zbrojenia w betonie. Postawioną tezę również w tym przypadku łatwo potwierdzić na wykresach rozkładu kąta fazowego (rys. 3c i 4c), ponieważ wartości -10° i -4° uzyskane przy najniższych częstotliwościach pomiarów według [20] wyraźnie wskazują na rozwój korozji.

O ile opisane wyżej rozkłady widm impedancyjnych charakteryzujące stan stali zbrojeniowej przed i po wprowadzeniu chlorków do betonu można by uznać za oczekiwane, to wykresy uzyskane po przeprowadzonym zabiegu elektrochemicznej ekstrakcji chlorków miały różny charakter. W przypadku jednej z próbek w grupie P2 odsalanie przyniosło pozytywny efekt wskazujący na prawdopodobną repasywację stali. Na wykresie Nyquista (rys. 3b) rozkład punktów można uznać za fragment dużego półokręgu, a kąt przesunięcia fazowego (rys. 3c) znacząco zmalał osiągając dla najniższych częstotliwości pomiarów wartość -43° mogącą wskazywać na brak korozji. Natomiast w przypadku jednej z próbek w grupie P3 zarówno 10. dniowa, jak i 21. dniowa ekstrakcja nie przyniosła oczekiwanego skutku. Najczytelniej widać to na wykresie rozkładu kąta fazowego (rys. 4c), na którym po 10. dniach ekstrakcji wartość kata spadła z -4° do -6°, a po 21. dniach elektrochemicznego odsalania o kolejne -3° do wartości -9°. Uzyskany poziom wartości kata fazowego przy najniższej częstotliwości pomiaru wskazuje na rozwój korozji stali w betonie.

5. Podsumowanie

Metoda elektrochemicznej ekstrakcji chlorków została opatentowana 20 lat temu w Norwegii i od tamtego momentu jest w wielu krajach wykorzystywana do naprawy zagrożonego korozją chlorkową żelbetu. Głównym celem metody ECE jest usunięcie przyczyny korozji zbrojenia, czyli zbyt wysokiego stężenia chlorków w stosunku do masy cementu zawartego w betonie. Stąd też wykonując zabieg ECE na konstrukcji naj-



Rys. 3. Wyniki badań impedancyjnych zbrojenia w betonie jednej z próbek w grupie P2: a), b) wykresy Nyquista, c) kąt przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości – opis w tekście

Fig. 3 Results from impedance measurements of reinforcement in concrete from a specimen of P2 group: a), b) the Nyquist plots, c) phase angle shifts as the function of frequencies – see description in the text

graphs present values for single rebars in concrete before the intended electrodiffusion of chlorides.

Directly after completing a 21-day electrodiffusion of chlorides into the specimen concrete, we could observe a clear change in the distribution of measurement points at the Nyquist plots (Figs. 3b and 4b). Small semi-circles transferred into the section inclined at an angle of 45° downwards were visible within the range of low frequencies. The above shape of distributed points is typical for corrosion developing in reinforcement, and the conventional diameter of such a semi-circle should be regarded as charge transfer resistance. That diameter is much lower than the similar diameter obtained for passivated steel (Figs. 3a and 4a), which explicitly demonstrates the significant increase in reinforcement corrosion rate in concrete. The above thesis can be also easily confirmed by graphs of phase angle distribution (Figs. 3c and 4c), as values -10° and -4° obtained at the lowest frequencies of measurements clearly indicate the development of corrosion according to [20].

The presented distribution of impedance spectra typical for reinforcing steel before and after chloride migration into concrete can be regarded as expected. However, the graphs on the basis of electrochemical extraction of chlorides were different. For one specimen from P2 group, desalination brought a satisfactory effect indicating the probable repassivation of steel. At the Nyquist plot (Fig. 3b) the distribution of points can be considered as a fragment of a large semi-circle, and the phase angle shift (Fig. 3c) was considerably reduced achieving -43° within the lowest range of frequencies which could indicate no corrosion. Neither 10 nor 21 days of extraction brought the expected results for one specimen from P3 group. That situation is clearly shown at the graph of phase angle distribution (Fig. 4c), where the angle value dropped from -4° to -6°after 10 days of electrochemical desalination, and after 21 days, by other -3° to the value of -9°. The obtained value of phase angle at the lowest measured frequency shows corrosion development of steel in concrete.

Conclusions

The method of electrochemical extraction of chlorides was patented in Norway 20 years ago, and since then it has been used in many countries to repair reinforced concrete at the risk of corrosion. The main purpose of ECE technique is to eliminate causes of reinforcement corrosion, that is, too high concentration of chlorides with reference to cement mass in concrete. Thus, if ECE technique is used for the structure, its effective-



Rys. 4. Wyniki badań impedancyjnych zbrojenia w betonie jednej z próbek w grupie P3: a), b) wykresy Nyquista, c) kąt przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości – opis w tekście

Fig. 4 Results from impedance measurements of reinforcement in concrete from a specimen of P3 group: a), b) the Nyquist plots, c) phase angle shifts as the function of frequencies – see description in the text

rozsądniej jest oceniać jego skuteczność poprzez analizę stężenia chlorków na rdzeniach wycinanych z regenerowanego betonu konstrukcji. Stwierdzenie znaczącego spadku tego stężenia poniżej ustalonych wartości granicznych wydaje się logiczną i technicznie prostą metodą oceny skuteczności wykonanej naprawy.

Jak wykazały przedstawione w niniejszym artykule badania opieranie się wyłącznie na jednym parametrze oceny zagrożenia korozyjnego jest niekoniecznie zawsze wystarczające. Tak jak w przypadku prowadzenia zaawansowanej diagnostyki korozyjnej konstrukcji żelbetowych oprócz badań chemicznych cieczy porowej betonu zaleca się równoczesne wykonywanie badań elektrochemicznych zbrojenia. W przeprowadzonych badaniach pomimo stwierdzonego bardzo silnego spadku stężenia chlorków w betonie otuliny, w większości badanych próbek wystąpiło jedynie minimalne spowolnienie intensywności korozji. W pozostałych próbkach badania impedancyjne potwierdziły skuteczność zabiegu ekstrakcji, ponieważ korozja zbrojenia została istotnie zahamowana. Obserwowane zjawisko najprawdopodobniej można tłumaczyć lokalnie wyższym stężeniem chlorków wokół zbrojenia, szczególnie na większej głębokości niż badana otulina, której nie obejmuje pole elektryczne wytwarzane między zbrojeniem i siatka anodową w trakcie procesu ekstrakcji. Bardzo zbliżone wnioski dotyczące słabej lub bardzo słabej skuteczności zabiegu ekstrakcji chlorków w kontekście spowolnienia lub zatrzymania korozji zbrojenia podano również w pracach [5, 8, 17].

ness can be reasonably evaluated by analysing chloride concentration in cores drilled from repaired concrete in the structure. The significant drop in concentration below the set limit values seems to be logic and technically simple method of evaluating the repair effectiveness.

According to tests discussed in this paper, evaluating corrosion risk on the basis of only one parameter may not be sufficient in all cases. As for advanced corrosion diagnostic of reinforced concrete structures, it is recommended to conduct concurrently chemical tests on concrete pore water and electrochemical tests on reinforcement. The conducted tests show that corrosion intensity was slightly decelerated in the majority of the specimens even though there was a sharp drop in chloride concentration in concrete cover. Impedance measurements of other specimens confirmed effectiveness of extraction as the reinforcement corrosion was significantly inhibited. The observed phenomenon can be probably explained by locally higher concentration of chlorides around the reinforcement, particularly at depth greater than the tested cover, which was exposed to electric field produced between the reinforcement and anode mesh during extraction. Very similar conclusions about poor or very poor effectiveness of chloride extraction regarding reinforcement corrosion slowdown or retention are also discussed in the papers [5, 8, 17].

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- Ahmad Shamsad. 2003. "Reinforcement Corrosion in Concrete Structures, its Monitoring and Service Life Prediction – A Review". Cement and Concrete Composites 25 (4–5 spec): 459–471.
- [2] ASTM C876-91. 1999. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.
- [3] Brito Paulo S.D. 2013. "Monitoring of Electrochemical Chloride Extraction (ECE) from Reinforced Concrete Elements". *Journal of Materials Science and Engine*ering with Advanced Technology 8: 1–26.
- [4] Chang C. C., W. Yeih, J. J. Chang, R. Huang. 2014. "Effects of Stirrups on Electrochemical Chloride Removal Efficiency". *Construction and Building Materials* 68: 692–700.
- [5] Fajardo G., G. Escadeillas, G. Arliguie. 2006. "Electrochemical Chloride Extraction (ECE) from Steel-Reinforced Concrete Specimens Contaminated By 'artificial' Sea-Water". Corrosion Science 48 (1): 110–125.
- [6] Feliu S., J.A. Gonzalez, C. Andrade. 1996. "Multiple-Electrode Method for Estimating the Polarization Resistance in Large Structures" *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (3) : 305.
- [7] Fragerlund Goran. 1997. *Trwałość konstrukcji betonowych*.
- [8] Garcés P., M. J. Sánchez De Rojas, M. A. Climent. 2006. "Effect of the Reinforcement Bar Arrangement on the Efficiency of Electrochemical Chloride Removal Technique Applied to Reinforced Concrete Structures". Corrosion Science 48 (3): 531–545.
- [9] Jaśniok Mariusz, Adam Zybura. 2007. "Zabezpieczenie i regeneracja zagrożonych korozją konstrukcji z betonu. Elektrochemiczne odtworzenie ochronnych właściwości otuliny betonowej (cz. IV)". Przegląd Budowlany, nr 7–8: 44–51.
- [10] Jaśniok Mariusz, Tomasz Jaśniok. 2007. "Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych. Zaawansowane badania elektrochemiczne (cz. IV)". Przegląd Budowlany, no. 7–8: 36–43.
- [11] Jaśniok Mariusz, Tomasz Jaśniok. 2007. "Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych (cz. II). Badania materiałowe" *Przegląd Budowlany*, no. 3 : 26–33.
- [12] Jaśniok Mariusz. 2013. Modelowanie kładu stal-beton w pomiarach szybkości korozji zbrojenia metodą spektroskopii impedancyjnej. Monografia, nr 470, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [13] Jaśniok Mariusz. 2014. "Analysis of the Thickness of Steel Rebars Cover in Concrete Effect on the Impedance Spectra in the Reinforced Concrete". Cement Wapno Beton, no. 1: 46–58.
- [14] Jaśniok Mariusz. 2015. "Studies on the Effect of a Limited Polarization Range of Reinforcement on Impedance Spectra Shapes of Steel in Concrete". Procedia Engineering 108: 332–339.

- [15] Mao Jianghong, Kaiqi Yu, Yidong Xu, Xixi Wu, Weiliang Jin, Chen Xu, Chonggen Pan. 2016. "Experimental Research on the Distribution of Chloride Ion Migration in Concrete Cover during Electrochemical Chloride Extraction Treatment". International Journal of Electrochemical Science 11 (5): 4076–4083.
- [16] Miranda J. M., A. Cobo, E. Otero, J. A. González. 2007. "Limitations and Advantages of Electrochemical Chloride Removal in Corroded Reinforced Concrete Structures". *Cement and Concrete Research* 37 (4): 596–603.
- [17] Miranda J. M., J. A. González, A. Cobo, E. Otero. 2006. "Several Questions about Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures". Corrosion Science 48 (8): 2172–2188.
- [18] PN-EN 206-1. 2003. Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [19] PN-ISO 9297. Determination of Chlorides. Titration Method with Silver Nitrate in the Presence of Chromate as Indicator (Mohr Methode).
- [20] Rodríguez P., E. Ramírez, J. A. González. 1994. "Methods for Studying Corrosion in Reinforced Concrete". *Magazine of Concrete Research* 46 (167) : 81–90.
- [21] Szweda Zofia, Aadm Zybura. 2013. "Theoretical Model and Experimental Tests on Chloride Diffusion and Migration Processes in Concrete". Procedia Engineering 57: 1121–1130.
- [22] Szweda Zofia, Tomasz Ponikiewski, Jacek Katzer. 2017. "A Study on Replacement of Sand by Granulated ISP Slag in SCC as a Factor Formatting its Durability against Chloride Ions". Journal of Cleaner Production 156 (5): 569–576.
- [23] Szweda Zofia. 2017. "Skutki zastosowania procesu ekstrakcji chlorków z betonu – elektrochemicznej metody regeneracji konstrukcji żelbetowych – stan wiedzy". Ochrona przed Korozją 60 (5): 175–180.
- [24] Wojtas H. 2004. "Determination of Corrosion Rate of Reinforcement with a Modulated Guard Ring Electrode; Analysis of Errors due to Lateral Current Distribution". Corrosion Science 46 (7): 1621–1632.
- [25] Zybura Adam, Mariusz Jaśniok, Tomasz Jaśniok. 2011. Diagnostyka konstrukcji żelbetowych. Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu, t.2. Warszawa. PWN.
- [26] Zybura Adam, Mariusz Jaśniok, Tomasz Jaśniok. 2013. "Ocena zagrożenia korozją zbrojenia konstrukcji żelbetowych. Cz. 2 – Elektrochemiczne badania korozyjne" *Przegląd Budowlany*, no. 1 : 46–51.
- [27] Zybura Adam. 2003. Zabezpieczenie konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.



We protect and beautify the world[™]



.....



ul. Łużycka 8A 81-537 Gdynia tel. 58 774 99 00 fax 58 774 99 01 customers@ppg.com