

Przebieg korozji chlorkowej zbrojenia w betonie, bezpośrednio po inicjacji*

The concrete reinforcement chloride corrosion, immediately after its initiation*

1. Wprowadzenie

Szybkość korozji zbrojenia w betonie określa się metodami elektrochemicznymi, wyznaczając gęstość prądu korozyjnego (1). Gęstość prądu korozyjnego oraz jego zmiany w czasie umożliwiają oszacowanie zarówno ubytku masy prętów zbrojeniowych w betonie jak i, w pewnym stopniu, przyrost objętości produktów korozji, który wywołuje naprężenia rozciągające w otulinie, powodując jej pęknięcie.

Najczęściej rozpoczęcie korozji chlorkowej zbrojenia elementów żelbetowych utożsamia się z osiągnięciem na powierzchni stali stężenia granicznego wolnych jonów chlorkowych. Chociaż do celów technicznych normy podają wartość stężenia granicznego jonów Cl^- w odniesieniu do masy cementu, to jednak ustalenie początkowego etapu korozji zbrojenia nie jest proste. Początkowy etap rozwoju korozji zależy od wielu czynników, przede wszystkim od stosunku $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, wilgotności betonu, rodzaju cementu i wskaźnika w/c (2, 3). Ustalenie rozwoju korozji zbrojenia bezpośrednio po inicjacji jest trudne, nawet w przypadku wprowadzenia chlorków do mieszanki betonowej, co może powodować równomierną zawartość chlorków w otulinie, a tym samym spowodowanie ustalonych warunków korozji. Jednak badania różnych autorów (4, 5) wykonywane na betonie z cementu CEM I z dodatkiem CaCl_2 , KCl i NaCl wykazały między innymi, że w początkowym okresie hydratacji cementu początkowa duża gęstość prądu korozyjnego, systematycznie maleje. Badania te były prowadzone w warunkach laboratoryjnych, przy prawie stałej wilgotności i temperaturze powietrza, a spadek szybkości korozji tłumaczono zmianami oporu właściwego i porowatości betonu, pH roztworu w jego porach oraz dostępności tlenu. Przedstawione w pracy Liu i Weyers (6) badania szybkości korozji zbrojenia w elementach z betonu zawierającego domieszkę chlorków potwierdziły zmiany gęstości prądu korozyjnego w czasie. Badano wpływ zmiany temperatury, oporu elektrycznego betonu i stężenia wolnych chlorków na gęstość prądu korozyjnego i_{corr} . Na podstawie wyników badań

1. Introduction

The rate of concrete reinforcement corrosion can be determined by electrochemical methods, measuring the corrosion current density (1). Corrosion current density and its changes against time allows to estimate the mass loss of reinforcing bars in concrete as well as the increase of the corrosion products volume, to some extent. This volume increase of corrosion products generates tensile stresses into the concrete cover, causing its cracking.

Most commonly, the initiation of chloride corrosion of steel bars in reinforced concrete elements is identified with the achievement of threshold concentration of free chloride ions on the steel surface. Although standards, for technical purposes, give the threshold value of the Cl^- concentration in relation to the cement mass, however, the determination of initial stage of reinforcement corrosion is not simple. The initial stage of corrosion development depends on many factors, principally on the $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ratio, concrete humidity, type of cement and w/c ratio (2, 3). The establishment of bars corrosion development, immediately after initiation is difficult, even in the case of the chlorides addition to the concrete mix, that can cause the uniform chlorides content in the concrete cover, and thus stable corrosion conditions. However, Hansson et al. and Andrade et al. research (4, 5) carried out on concrete from CEM I with the addition of CaCl_2 , KCl and NaCl, revealed, among others, that in the early period of cement hydration, initial high corrosion current density was steadily decreasing. These research were conducted in laboratory conditions, at almost constant humidity and air temperature, therefore the decrease of corrosion rate was explained by the changes of: resistivity and porosity of concrete, pH of concrete pore solution and oxygen availability. The research on the rate of corrosion of steel bars in concrete elements made of a blend containing also admixture of chlorides, reported by Liu and Weyers (6), confirmed the corrosion current density changes with time. The influence of changes in temperature, resistivity of concrete and the concentration of free chloride ions on the corrosion current density

* Referat opracowany na XIX Konferencję Naukowo-Techniczną „Kontra”

* The paper to be presented at the XIX “Kontra” Conference

opracowano empiryczny wzór, który, przy założeniu stałej wartości wymienionych parametrów, stanowi malejącą funkcję wykładniczą zależności gęstości prądu korozyjnego i_{corr} od czasu. W pracy tych autorów (6) nie wyjaśniono przyczyn zmiany i_{corr} w stałych warunkach korozyjnych, koncentrując się jedynie na ustaleniu zależności ujmującej wpływ czynników klimatycznych.

Celem niniejszej pracy jest próba określenia przemian zachodzących w strefie przejściowej zbrojenia z betonem w początkowym etapie korozji stali, wywołanej obecnością chlorków. Badania oparto na pomiarach oporu polaryzacji oraz na obserwacjach mikrostruktury betonu za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Badano zależność gęstości prądu korozyjnego od czasu, bezpośrednio po inicjacji korozji zbrojenia spowodowanej cyklicznym zanurzeniem próbek betonu w 3% roztworze chlorku sodu, które następnie przetrzymywano w powietrzu w stałej temperaturze i wilgotności. Po zakończeniu badań elektrochemicznych z elementów betonowych wycięto małe próbki betonu wraz z prętem stalowym, które posłużyły do obserwacji mikrostruktury, uzupełnionych mikroanalizami rentgenowskimi.

2. Materiały i metody

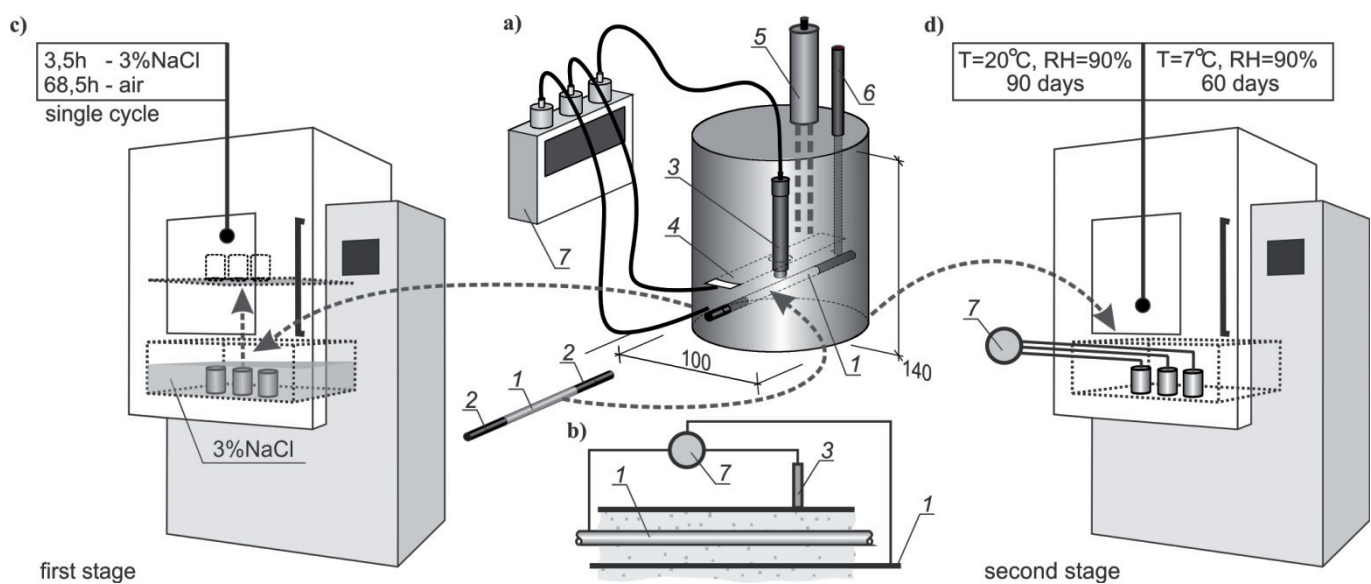
Badania szybkości korozji zbrojenia przeprowadzono na 3 cylindrycznych elementach betonu klasy C20/25, o wysokości 140 mm i średnicy 100 mm (rysunek 1 a). Zbrojenie stanowił pręt 1 ze stali B500SP, o średnicy 8 mm. Wyprowadzenia końców pręta z betonu zabezpieczono przed korozją szczelinową stosując izolację z tworzywa sztucznego 2. Ponadto w próbce zabetonowano elektrodę chloro-srebrową 3, w odległości około 3 mm od pręta 1 oraz usytuowane równoległe do pręta zbrojeniowego 1 pasmo blachy 4, ze stali odpornej na korozję, o szerokości 25 mm. W elemencie umieszczono również czujnik 5, umożliwiający pomiar średniej wilgotności betonu na odcinku 110 mm oraz czujnik temperatury 6 znajdujący się w pobliżu pręta 1.

i_{corr} were analyzed. Based on these results the empirical formula had been developed. This formula, the assuming of constant values of the listed parameters, is the exponential function of the dependence of corrosion current density i_{corr} , decreasing with time. In this work Liu and Weyers (6) do not explain the causes of these i_{corr} changes, in the stable corrosion conditions, focusing only on the dependence of climatic factors influence.

The purpose of this study was to determine the changes occurring at the interfacial transition zone of steel bars and concrete in the initial stage of steel corrosion, caused by chloride ions. In the research the measurements of polarization resistance and microstructure analysis using scanning electron microscope were conducted. The dependence to the corrosion current density on time, immediately after the initiation of reinforcement corrosion, due to cyclic immersion of samples in 3% sodium chloride solution and then cured in the air, at constant temperature and humidity was examined. After the completion of electrochemical tests, the samples of concrete with steel bars cut from the concrete elements, were used in microstructure observations, coupled with X-ray microanalysis.

2. Materials and methods

Reinforcement corrosion rate tests were performed on three cylindrical specimens made from C20/25 concrete, with the height of 140 mm and 100 mm diameter [Fig. 1a]. The reinforcement was the bar 1 made from B500SP steel with a diameter of 8 mm. Endings of bar were surrounded by plastic insulators 2, protecting it against crevice corrosion. Additionally, in this specimen the silver-silver chloride electrode 3 at a distance of about 3 mm from the bar 1 was placed, and parallel to rebar the 25 mm wide metal plate 4, made from corrosion-resistant steel was inserted. In the specimen was also placed a sensor 5, measuring average relative humidity



Rys. 1. Układ pomiarowy zastosowany w badaniach korozyjnych – opis w tekście

Fig. 1. The stand used in corrosion studies – details in text

Gęstość prądu korozyjnego mierzono metodą potencjodynamiczną w układzie trójelektrodowym (rysunek 1b), w którym pręt zbrojeniowy 1 pełnił rolę elektrody badanej, pasmo blachy 2 było elektrodą pomocniczą, a elektroda chlorosrebrowa 3 – elektrodą odniesienia. Podczas badań elektrochemicznych wszystkie elektrody połączono z potencjostatem komputerowym 7. Stosowano potencjostat Gamry Instruments Inc. z aplikacją DC105, do badań stałoprądowych.

Elementy betonowe, po trzymiesięcznym okresie ekspozycji w warunkach powietrzno-suchych, umieszczono w klimatycznej komorze korozyjnej, wyposażonej w automatyczny układ cyklicznego zanurzania próbek w 3% roztworze NaCl [rysunek 1c]. Całkowite zanurzenie w roztworze korozyjnym trwało 3,5 godziny, a suszenie w temperaturze i wilgotności pokojowej 68,5 godziny. Cykle zanurzania i suszenia powtarzano aż do uzyskania w kontrolnych pomiarach gęstości prądu korozyjnego o wartości przekraczającej $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, co świadczyło o wystąpieniu korozji zbrojenia. Po zainicjowaniu korozji stali elementy betonowe umieszczano na 3 miesiące w komorze w stałej temperaturze wynoszącej $20^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza równej $90\% \pm 3\%$. Następnie obniżano temperaturę powietrza do $7^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$, zachowując tę samą jego wilgotność i w tych warunkach przetrzymywano próbki przez dwa miesiące [rysunek 1d]. Jednocześnie w tygodniowych odstępach wykonywano pomiary gęstości prądu korozyjnego metodą liniowej polaryzacji, stosując układ pomiarowy opisany wcześniej. Po ustabilizowaniu się potencjału stacjonarnego zbrojenie polaryzowano w zakresie -150 do $+100$ mV. Przed każdym badaniem gęstości prądu wykonywano pomiary wilgotności i temperatury betonu, w bezpośrednim sąsiedztwie pręta stalowego, czujnikami 5 i 6 [rysunek 1a].

Po zakończeniu badań elektrochemicznych przeprowadzano obserwacje mikroskopowe, na wyciętych z próbek fragmentach betonu wraz z prętem zbrojeniowym. Stosowano elektronowy mikroskop skaningowy SUPRA 25 firmy ZEISS, z oprogramowaniem SmartSEM oraz LEO 32, o wysokiej rozdzielczości. Do obserwacji stosowano zgłady, napyłone złotem. Wykonując badania pod mikroskopem elektronowym zastosowano detekcję elektronów wtórnych oraz detektor firmy EDAX, do wykonywania mikroanaliz rentgenowskich.

3. Wyniki badań elektrochemicznych

Wyniki pomiarów elektrochemicznych otrzymano w postaci komputerowych wydruków krzywych polaryzacji. Przykładowe krzywe pokazano na rysunku 2. Na podstawie analizy ich przebiegu komputerowo określano opór polaryzacji R_p , nachylenia prostoliniowych odcinków krzywych polaryzacji za pomocą współczynników b_a i b_c , oraz gęstość prądu korozyjnego i_{corr} . Wyznaczono także wartości potencjału korozyjnego E_{corr} . Zasady analizy krzywych polaryzacji opisano w monografii poświęconej badaniom procesów korozji stali w betonie (1). Na rysunku 3 przedstawiono krzywe zmian wyznaczonych parametrów elektrochemicznych w czasie, uzyskanych z pomiarów wszystkich próbek. Odcinki krzywych, pokazanych na

of the 110 mm concrete section, and also the temperature sensor 6 located near the bar 1.

Corrosion current density was measured by three-electrode potentiodynamic system [Fig. 1b], where reinforcing bar 1 served as the test electrode, metal plate 2 was an assisting electrode, and silver-silver chloride electrode 3 – reference electrode. During the electrochemical tests all electrodes were linked with a computer potentiostat 7. The direct current potentiostat Gamry Instruments Inc. with application DC105 was used.

After three-month of exposure in air-dry conditions specimens were placed into climatic corrosion chamber, equipped with an automatic system for cyclic immersion in the 3% NaCl solution [Fig. 1c]. The total period of immersion in the solution was 3.5 hours, and drying at ambient temperature and humidity lasted for 68.5 hours. Wetting and drying cycles were repeated to obtain the corrosion current density, exceeding $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in the control measurements, that indicated the occurrence of reinforcement corrosion. After initiation of the steel corrosion, the specimens were cured for 3 months in the climatic chamber at a constant temperature of $20^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ and relative humidity of $90\% \pm 3\%$, and then, after reducing temperature to $7^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$, for a period of two months at the same air humidity [Fig. 1d]. Simultaneously reinforcement corrosion tests were conducted with the use of linear polarization method in weekly intervals. After stabilization of the stationary potential, rebar was polarized in the range of -150 to $+100$ mV. Before each corrosion test, humidity and temperature measurements of concrete at the rebar vicinity [sensors 5 and 6] were performed [Fig. 1a].

After the end of the electrochemical examination, the SEM examination of specimens microstructure was applied. Sections of steel bar in the vicinity of the concrete cover, cut from the concrete elements were examined. For these tests the high-resolution scanning electron microscope ZEISS SUPRA 25 with software smartSEM and LEO 32 was used. Polished sections of the specimens were vacuum sublimated with gold.

3. Results of electrochemical tests

Results of electrochemical measurements was obtained as computer printouts of polarization curves. Selected curves are shown in Fig. 2. These curves were used for polarization resistance R_p , the slope of the straight sections of polarization curves expressed as b_a and b_c coefficients, and the corrosion current density i_{corr} determination applying computer program. Corrosion potential E_{corr} was also determined. Principles of polarization curves analysis are given in the book, devoted to the reinforcement corrosion in concrete (1). In the Fig. 3 the curves of the determined electrochemical parameters changes in time, obtained for each specimen were shown. The curves sections on a gray background refer to the tests at lowered temperature, which was changing after 90 days. An increase of polarization resistance over the time appeared in each specimen. In the specimens no. 1 and 3 a significant leap of

szarym tle, dotyczą pomiarów w obniżonej temperaturze, którą zmieniano po 90 dniach.

W każdym elemencie betonowym w miarę upływu czasu następował wzrost oporu polaryzacji. W próbkach nr 1 i 3 widoczny był nawet wyraźny skok oporu polaryzacji po dziewięćdziesięciu dniach badań, co spowodowało najprawdopodobniej obniżenie temperatury w komorze z 20°C do 7°C.

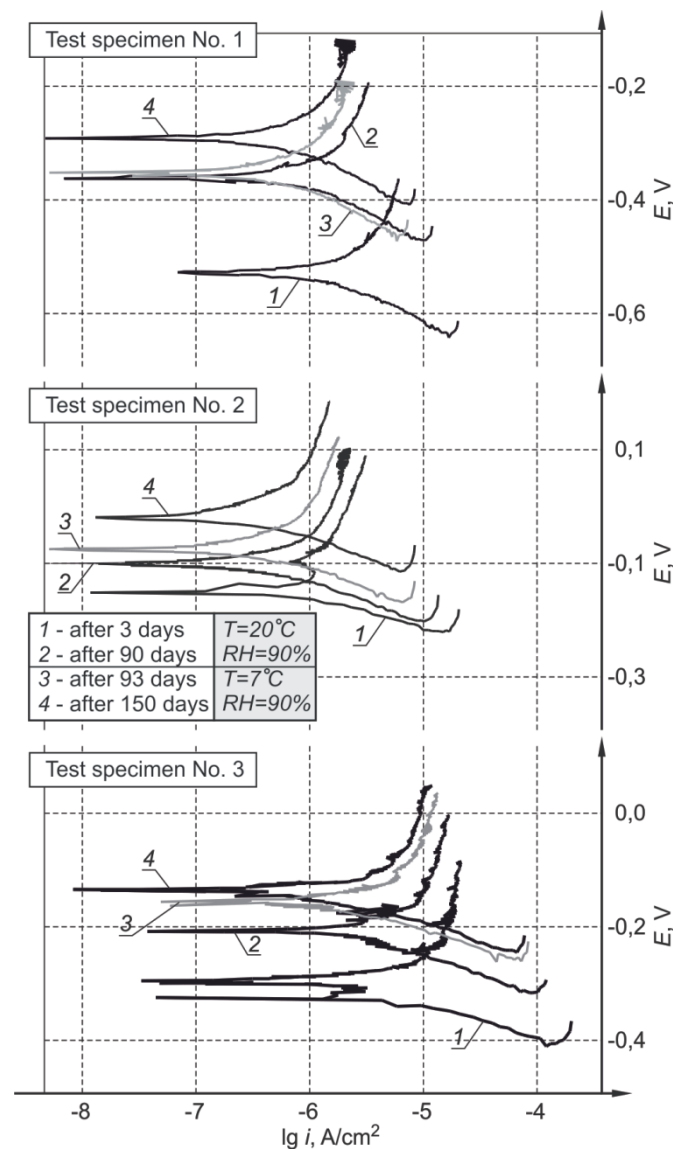
Wpływ przebiegu reakcji katodowej i anodowej na szybkość korozji wyznacza nachylenie prostoliniowych odcinków krzywej polaryzacji. Przebieg przedstawionych na rysunku 3 krzywych pokazuje znaczną różnicę pomiędzy małym nachyleniem odcinka polaryzacji katodowej (mały współczynnik b_c) oraz dużym nachyleniem odcinka polaryzacji anodowej (duży współczynnik b_a). Wartości współczynnika b_c w przypadku wszystkich elementów betonowych mieściła się w przedziale od 22 do 52 mV/dek. Tak małe wartości wskazują na brak ograniczeń w przebiegu reakcji w wyniku depolaryzacji tlenowej. Stosunkowo małe zmiany tego parametru w czasie mogą świadczyć o swobodnym dostępie tlenu i wody z porów betonu do powierzchni pręta zbrojeniowego, w całym okresie pomiarowym. Nie stwierdzono wpływu zmiany temperatury na wartość współczynnika b_c .

Wartości współczynników b_a wahały się w przedziale od 114 mV/dek. do 386 mV/dek. W miarę upływu czasu wartość współczynnika b_a ulegała zmniejszeniu. Duże wartości współczynnika b_a wykazują, że przebieg procesu korozji zbrojenia kontrolowała reakcja żelaza na anodzie. Przebieg tej reakcji mogą zakłócać produkty korozji, powstające głównie na powierzchni pręta stalowego.

Gęstość prądu korozyjnego zależy od oporu polaryzacji jak i od przebiegu reakcji na katodzie i na anodzie (1). W miarę upływu czasu gęstość prądu korozyjnego i_{corr} ulegała zmniejszeniu, co wynikało ze zwiększania się oporu polaryzacji R_p . Równocześnie współczynnik b_c utrzymywał się na prawie stałym poziomie, natomiast zmniejszaniu ulegał współczynnik b_a . Ponadto wystąpiło przesunięcie potencjału korozyjnego w kierunku dodatnim. Obserwowane w czasie tendencje potwierdza także przebieg krzywych na rysunku 3, na którym widać przesunięcie krzywych polaryzacji w stronę wyższych potencjałów i mniejszych gęstości prądu, wraz z upływem czasu i postępem korozji. Próby wyznaczenia zależności gęstości prądu korozyjnego od czasu wykazały, że najlepsze odwzorowanie daje funkcja wykładnicza, jednak występujące w niej współczynniki różnią się od zastosowanych w funkcji Liu i Weyersa (6).

4. Mikroskopowe badania strefy przejściowej stali z betonem

Uzyskane w badaniach elektrochemicznych wyniki, zmniejszanie się gęstości prądu korozyjnego oraz anodowa kontrola procesu, wykazują, że zmiany szybkości korozji zbrojenia po jej zainicjowaniu mogą w znacznym stopniu zależeć od mikrostruktury produktów reakcji powstających w strefie przejściowej pręta stalowego z betonem. Mikrostrukturę tych produktów badano pod elektronowym

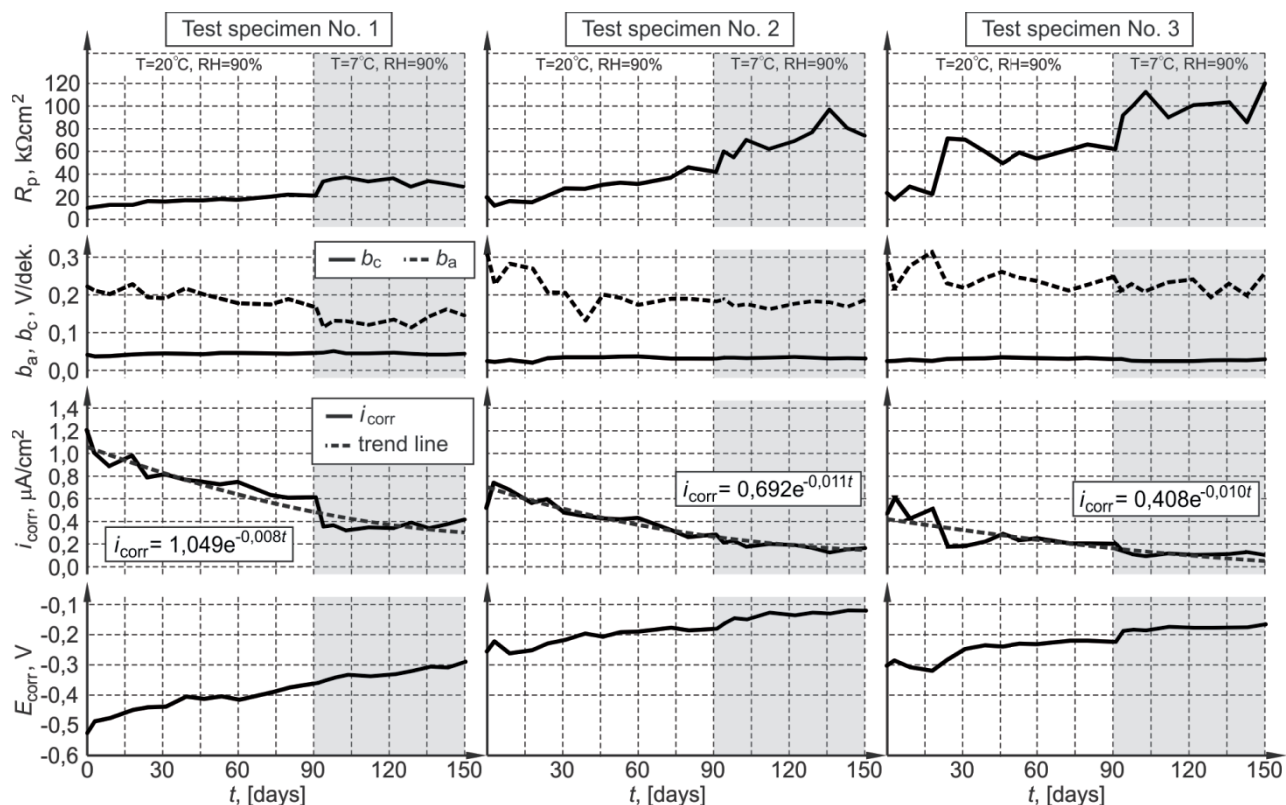


Rys. 2. Przykładowe krzywe polaryzacji zbrojenia uzyskane w badaniach

Fig. 2. Polarisation curves of reinforcing bars, found in studies

polarization resistance after ninety days of examination was seen, which was probably caused by the temperature change from 20°C to 7°C, in the chamber.

The impact of the anodic and cathodic reactions on the corrosion rate defines the slope of the straight sections on the polarization curve. The course of the curves plotted in Fig. 3 shows the significant difference between small inclination of the cathodic polarization section [low b_c coefficient] and high inclination of the anodic polarization section [high b_a coefficient]. The values of b_c coefficient in all concrete specimens were in a range between 22 and 52 mV/dec. The such low values indicate the lack of limitation involving the oxygen depolarization reaction. Relatively low changes of this parameter over the time may indicate the free access of oxygen and water from the concrete pores to the rebar surface, throughout all research period. The effect of temperature changes on the value of b_c coefficient was not found. However, b_a coefficient ranged from 114 mV/dec. to 386 mV/dec. and was decreasing with time. High values of b_a indicate that the anodic reaction of iron was governing



Rys. 4. Zmiany parametrów elektrochemicznych w funkcji czasu uzyskane w pomiarach wykonanych na trzech elementach betonowych – opis w tekście

Fig. 4. The changes of electrochemical parameters against time for three concrete specimens, details in text

mikroskopem skaningowym oraz uzupełniono mikroanalizami rentgenowskimi. Na rysunku 4 przedstawiono warstwę produktów korozji żelaza 1 w strefie przejściowej pręta stalowego z matrycą cementową 2.

Dobrze wykształcone, już w początkowym okresie produkty korozji stali, spowodowały powstawanie licznych mikrorys w mikrostrukturze matrycy cementowej. Wzrost objętości spowodowany powstawaniem związków żelaza, głównie $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wywołał naprężenia w matrycy cementowej, prowadzące do powstawania mikrospekkań (7). Zniszczenie betonu w obrębie narastającej rdzy będzie wynikiem zachodzących równocześnie procesów chemicznych i fizycznych.

Produkty korozji utworzyły bardzo nieregularną warstwę zaburzającą mikrostrukturę betonu masowym wystąpieniem kryształów wodorotlenku żelaza [rysunek 5]. Jednak nie tylko została zaburzona mikrostruktura betonu, lecz także rdza uległa rozwarstwieniu i spękaniu [rysunki 6, 7].

Te bardzo liczne nieciągłości, zarówno zaczynu cementowego stykającego się z produktami korozji żelaza, jak i samej rdzy, umożliwiają swobodny dostęp substratów reakcji elektrodowych do powierzchni stali oraz niezakłócony przebieg dyfuzji powstających w reakcji anodowej jonów żelaza do roztworu w porach. Na podstawie powyższych obserwacji można wykluczyć dotychczas powszechnie przyjmowany pogląd o uszczelniającym działaniu produktów korozji i ich wpływie na hamowanie w czasie szybkości korozji zbrojenia.

the reinforcement corrosion process. This anodic reaction can be interfered by corrosion products, formed in the interfacial transition zone of rebar with concrete.

Corrosion current density depends on polarization resistance, as well as on the conditions of cathodic and anodic reactions (1). The corrosion current density i_{corr} was decreasing with time, which resulted from the increase in the polarization resistance R_p . Simultaneously the b_c coefficient remained almost constant, but the b_a coefficient was decreasing. Additionally, there was a shift of the corrosion potential towards positive values. These trends are also confirmed by the curves, plotted in Fig. 3, showing the shift towards the higher potentials and lower current density with the increasing time and development of corrosion. The trials to determine the corrosion current density dependence on time were shown that the best results were found with exponential function, but at different coefficients, as in the formula obtained by Liu and Weyers (6).

4. Microscopic research of interfacial transitional zone of steel with concrete

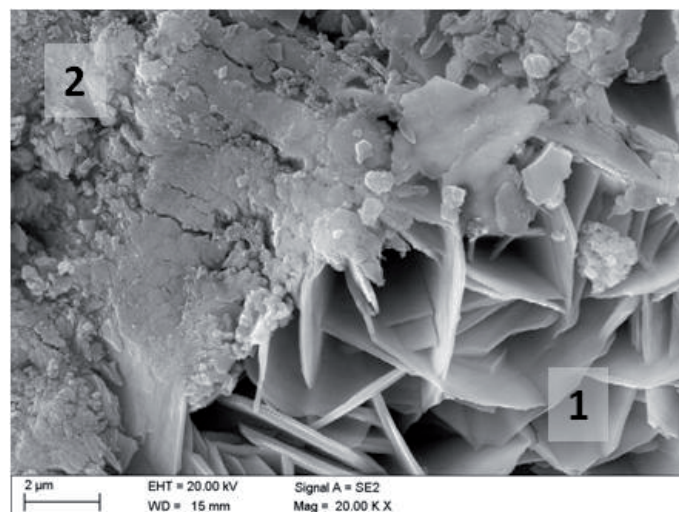
Results obtained from the electrochemical tests – decrease of the corrosion current density and anodic process control – indicate that the changes of rebar corrosion rate after corrosion initiation may significantly depend on the microstructure of reaction products formed in the interfacial transition zone of steel bar with the concrete. The microstructure of these products was determined

Na zdjęciach mikroskopowych widoczny jest także znaczny przyrost objętości rdzy w stosunku do wyjściowego żelaza. Można to szczególnie zauważyć na rysunku 6 gdzie na gładkiej powierzchni pręta zbrojeniowego 1 powstało skupisko produktów korozji stali 2. Im dalej od niezniszczonej stali, tym rdza była bardziej porowata. Na rysunkach 7 i 8 można ponadto stwierdzić stopniowe przemiany powstałych w procesie korozji faz, na przykład chlorek żelaza(II), który ulega stopniowej rekrytalizacji. Bezpostaciowa warstwa rdzy na stali [rysunek 6] przekształca się w coraz bardziej prawidłowo wykształcone kryształy związków żelaza.

Stwierdzone w badaniach elektrochemicznych zmniejszanie się w czasie gęstości prądu korozyjnego oraz anodową kontrolę przebiegu procesu można wiązać ze spadkiem zawartości wolnych jonów chlorkowych w roztworze, które ulegają związaniu w chlorek żelaza(II) [rysunki 7b i 8b]. Jak wynika z przeprowadzonych badań są one trwale w roztworze w porach betonu, w warunkach jakie panowały w trakcie badań. Jony chlorkowe mogą również ulegać wbudowaniu do struktury β -FeOOH (9). Ponadto, jak wiadomo, jony chlorkowe łączą się także z uwodnionymi glinianami wapnia tworząc sól Friedla, a część z nich adsorbuje się na ściankach porów w betonie (7, 10). Zmniejszanie się stężenia wolnych jonów chlorkowych w roztworze w porach betonu będzie wiązało się ze spadkiem przewodnictwa betonu, a więc i ze zmniejszeniem gęstości prądu korozyjnego.

5. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań przebiegu korozji zbrojenia w początkowym stadium, w prawie stałych warunkach termiczno-wilgotnościowych, wskazują na wykładniczy spadek w czasie szybkości tego procesu. Stosunkowo małe zmiany wartości współczynników określających nachylenie prostoliniowych odcinków krzywych polaryzacji wykazują, że reakcje elektrodowe przez cały okres badań przebiegały prawdopodobnie na powierzchni stali, w jednakowych warunkach. Natomiast sukcesywnie zwiększające



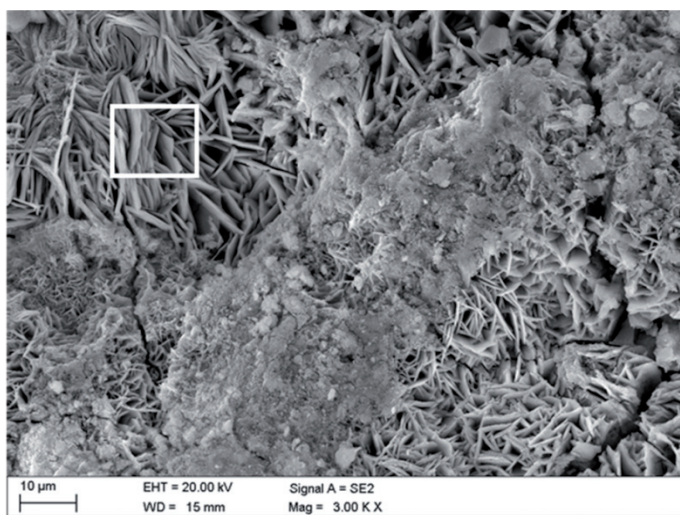
Rys. 4. Heksagonalne kryształy wodorotlenku żelaza tworzące rozety pod spękaną matrycą cementową, pow. 20000x

Fig. 4. Hexagonal crystals of iron hydroxide under the cracked cement matrix, mag. 20000x

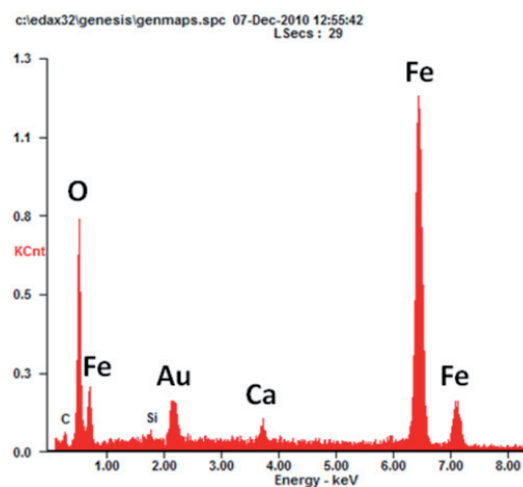
from microscopic images and X-ray microanalysis. Fig. 4 shows this interfacial zone of steel bar corrosion products 1 with cement matrix 2.

Well crystallized, already at the early stage the steel corrosion products, caused the formation of numerous microcracks in the microstructure of the cement matrix. The increase in volume of iron compounds, chiefly $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, caused stresses in the cement matrix, with the microcracks formation (7). The concrete destruction within growing rust occurs as a result of simultaneously occurring the physical and chemical processes.

The corrosion products formed very irregular layer disrupting the microstructure of concrete by massive occurrence of iron hydroxide crystals [Fig. 5]. However, not only the microstructure of concrete was disturbed, but also rust was delaminated and fractured [Figs. 6, 7].



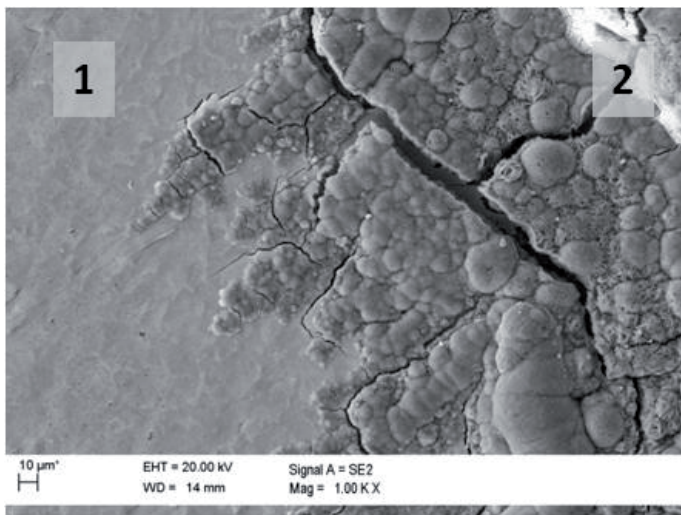
a)



b)

Rys. 5. Mikrostruktura betonu zaburzona przez skupienia kryształów $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a) oraz ich mikroanaliza rentgenowska b)

Fig. 5. Mikrostructure of cement matrix with agglomerations of $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals a) and their microanalysis b)



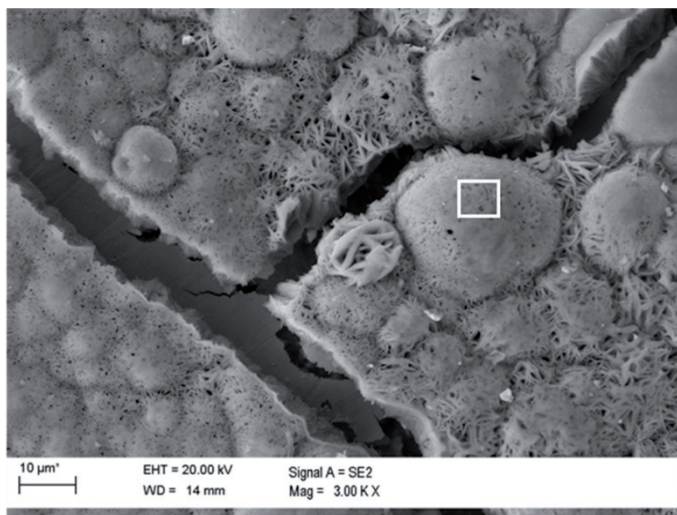
Rys. 6. Warstwa rdzy 2) na gładkiej powierzchni pręta stalowego, pow. 1000x

Fig. 6. The layer of rust on the smooth surface of steel bar, mag. 1000x

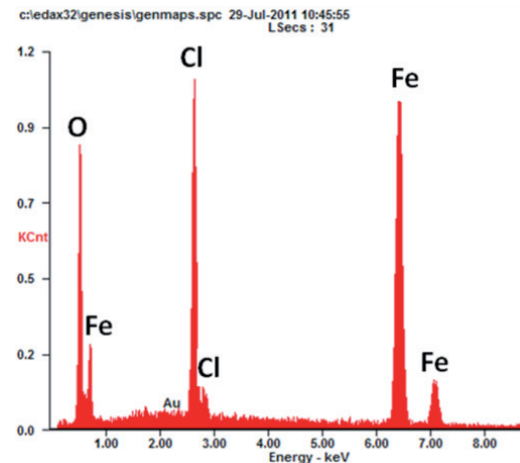
These numerous discontinuities of both cement paste being in contact with iron corrosion products, as well as the rust itself, allow the free access of the substrates of electrode reactions to the steel surface and undisturbed diffusion of iron ions, formed in anodic reaction, to the concrete pore solution.

On the basis of these observations can be ruled out, so far widely accepted idea concerning the sealing effect of corrosion products and their impact on the inhibition of bars corrosion rate with time.

Microscopy images show also the significant increase of rust volume in comparison to the iron bar. This can be particularly seen in Fig. 6, where on the smooth surface of the reinforcing bar 1 the cluster of steel corrosion products 2 was formed. The farther from the undamaged steel, the more porous the rust was. In the Figs. 6 and 7 it can be additionally found the gradual changes of the phases formed in the corrosion process, for example the iron(II) chloride, which undergoes increasing recrystallization. The amorphous rust layer on the steel surface [Fig. 6] is transformed on much more regular crystals of iron compounds.



a)



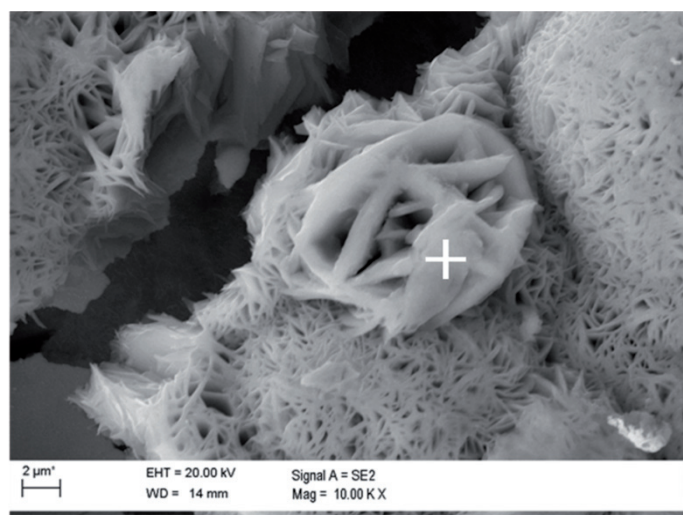
b)

Rys. 7. Amorficzne skupienia chlorku żelaza(II) i jego mikroanaliza

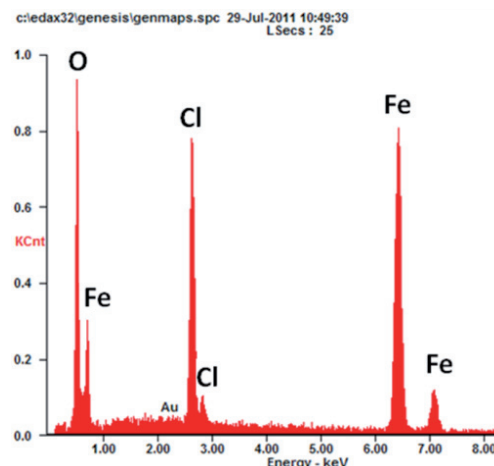
Fig. 7. Amorphous agglomeration of iron(II) chloride and its microanalysis

się wartości oporu polaryzacji R_p , oraz duże wartości współczynnika b_a , określającego nachylenie prostoliniowego odcinka polaryzacji anodowej, pozwalają przypuszczać, że spadek szybkości korozji w czasie był związany z powstającymi produktami korozji. Produkty te nie powodowały – jak się powszechnie uważa – uszczelnienia mikrostruktury betonu i przez to ograniczenia powierzchni aktywnej stali. Obserwacje mikrostruktury produktów korozji potwierdziły ich dużą porowatość z licznymi pęknięciami, wykluczającymi ich wpływ na reakcje elektrodowe. Stwierdzony proces wiązania chlorków w produktach korozji, powoduje zmniejszenie ich stężenia w roztworze w porach betonu. Pociągało to za sobą zmniejszenie przewodnictwa betonu, a tym samym spadek gęstości prądu związanego z procesem korozji. Oczywiście taki przebieg procesu był związany z zastosowanymi warunkami jego prowadzenia, które polegały na długim suszeniu próbek w warunkach laboratoryjnym, a bardzo krótkim działaniu roztworu NaCl.

Taking into account, found in the electrochemical tests, the decrease of the corrosion current density with time, and the anodic process control, can be linked with the decrease of the free chloride ions in solution, which were bound in iron(II) chloride [Figs. 7b and 8b]. As it was found in the studies they are stable in the concrete pore solution, which was maintained during the tests. The chloride ions can enter also into the β -FeOOH structure (8, 9). Additionally it is well known that the chloride ions can react with hydrated calcium aluminate with Friedel's salt formation, and part of them are adsorbed on the capillary walls in concrete (7, 10). The decrease of the free chloride ions concentration will cause the decrease of the concrete conductivity, thus with the decrease of the corrosion current density.



a)



b)

Rys. 8. Kryształy $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tworzące rozetę z rys. 7: a) morfologia, b) mikroanaliza rentgenowska

Fig. 8. Rosette of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals from Fig. 7: morphology a) and microanalysis b)

Opracowanie wykonano w ramach Projektu POIG.01.01.02-10-106/09-00 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Literatura / References

1. A. Zybur, M. Jaśniok, T. Jaśniok, Diagnostyka konstrukcji żelbetonowych. Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu, PWN Warszawa 2011.
2. G. Wieczorek, Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2002.
3. H. Böhni ed.: Corrosion in reinforced concrete structures, Woodhead Publishing Ltd. and CRC Press LLC, Cambridge 2005.
4. C. M. Hansson, Th. Frølund, J. B. Markussen, The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts, *Cem. Concr. Res.*; **15**: 65-73 (1985).
5. C. Andrade, C. L. Page, Pore Solution Chemistry and Corrosion in Hydrated Cement Systems Containing Chloride Salts: A Study of Cation Specific Effects., *Br. Corros. J.*; **21**: 49-53 (1986).
6. T. Liu, R. Weyers, Modelling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structures, *Cem. Concr. Res.*, 365-379 (1998).
7. W. Kurdowski, Chemia Cementu i Betonu, PWN i SPC, Kraków 2010.
8. B. Tutunaru, A. Samide, C. Negrila, Thermal analysis of corrosion products on carbon steel in ammonium chloride solution, *J Therm. Anal. Calorim.*; **111**: 1149-1154 (2013).
9. Y. Waseda, S. Suzuki (Eds.), Characterization of corrosion products on steel surfaces. Springer, Berlin Heidelberg 2006.
10. B. Słomka-Stupik, A. Zybur, Dyfuzja jonów chlorkowych w zaczynie cementowym poddanym działaniu nasyconego roztworu NH_4Cl ; *Cement Wapno Beton*; **14**, 232-239 (2009).

5. Summary

The results of the investigations of reinforcement corrosion in the initial stage of the process, at the almost constant temperature and humidity conditions, indicate the exponential decrease of the corrosion rate with time. Relatively small changes of the coefficients linked with the slope of straight sections of polarization curves may show, that the electrode reactions proceeded on the steel surface in very similar conditions, throughout the whole research period. However, the gradually increase of polarization resistance R_p and high b_a coefficient, determining the slope of the straight section of anodic polarization are showing, that the decrease of corrosion rate with time was associated with the corrosion products. These products do not result, as it is commonly accepted, in sealing of concrete microstructure and thereby limiting the active surface of steel. Observations of the microstructure of corrosion products confirmed their high porosity with numerous cracks, excluding their impact on the electrode reactions.

The found process of bonding the chloride ions in corrosion products, caused the decrease of their concentration in the concrete pore solution. It caused the decrease of the concrete conductivity, and consequently the diminution of corrosion current density. Obviously this corrosion process progress was linked with the conditions of it conducting, which consisted in long drying of the concrete samples in laboratory and very short immersion, thus very short attack of NaCl solution.

This work was carried out in the framework of the Project POIG.01.01.02-10-106/09-00 Operational Program of Innovative Economy.