

Badania oporności elektrycznej zbrojonego betonu klasy XD3 z azotanem wapnia i superplastyfikatorami pod kątem korozji zbrojenia powodowanej przez chlorki

Investigations on the resistivity of XD3 reinforced concrete for chloride ions and corrosion with calcium nitrate inhibitor and superplasticizers

Shaymaa Abbas Abdulsada*, Tamás I. Török

Institute of Metallurgy, Faculty of Materials Science and Engineering, University of Miskolc, Hungary

*corresponding author: S.A. Abdulsada, e-mail: qkosha86@uni-miskolc.hu

Streszczenie

W pracy przedstawiono badania zawartości chloru w betonie i proces korozji, w oparciu o pomiary oporu przewodnictwa elektrycznego i potencjału półogniwa próbek betonowych. Te analizy opierały się na doświadczalnych pomiarach próbek w funkcji czasu zanurzenia w 3,5% roztworze NaCl w wodzie, w temperaturze pokojowej, przez 18 miesięcy, zgodnie z europejskimi normami. Przygotowano mieszanki betonowe o różnym składzie, do których dodawano inhibitor, jakim był azotan wapnia i dwa rodzaje superplastyfikatorów. Wyniki doświadczeń pokazały, że po sześciu miesiącach zanurzenia próbki miały dużą zawartość jonów chlorkowych. Próbki C4 z dodatkiem 3% inhibitora i superplastyfikatora w formie Oxydtronu, jak również C3 z tym samym dodatkiem inhibitora i superplastyfikatora MAPEI Dynamon SR 31, wykazały dobrą odporność na korozję, w stosowanym roztworze NaCl. Znalazło to również potwierdzenie w serii pomiarów przewodnictwa elektrycznego i potencjału półogniwa, przeprowadzonych po doświadczalnym okresie 18 miesięcy.

Słowa kluczowe: azotan wapnia, zbrojony beton, superplastyfikator, inhibitor korozji, jony chlorkowe, oporność elektryczna, potencjał półogniwa

Summary

This work presents a study of the total chloride contents in concrete and the corrosion process by testing electrical resistivity and half-cell potential of concrete samples. The analysis was based on an experimental investigation of the samples with the time of immersion in 3.5% mass NaCl aqueous solution at room temperature for 18 months, according to European Standards. For this study, different mixtures of concrete were prepared by adding two types of superplasticizers and calcium nitrate inhibitor, in different concentrations. The results of the Cl⁻ ions test showed that all the samples, after an immersion testing period of six months, contained high concentrations of Cl⁻ ions. Samples C4 with 3% calcium nitrate inhibitor and Oxydtron superplasticizer as well as C3 with 3% calcium nitrate inhibitor and Mapei Dynamon SR 31 superplasticizer, showed good resistance to corrosion, in the tested environment. It was also proved by the results of several sets of measurements of the electrical resistivity and half-cell potentials carried on the concrete test samples, to the end of the 18 months testing period.

Keywords: Calcium nitrate; reinforced concrete; superplasticizers; corrosion inhibitor; chloride ions; electrical resistivity; half-cell potential

1. Wprowadzenie

Korozja stali zbrojeniowej jest jedną z głównych przyczyn przedwczesnego zniszczenia żelbetu, powodującej duże straty. Szybkie zniszczenie zbrojonego betonu może być spowodowane przez

1. Introduction

The corrosion of steel reinforcement is one of the main causes of premature deterioration of reinforced concrete, leading to significant economic losses. Rapid deterioration can be caused by

jony chlorkowe w strefach nadmorskich, lub przez stosowanie środków odmrażających, lub w końcu przez karbonizację w strefach miejskich (1). Jak wiadomo dobrej jakości beton zapewnia doskonałe zabezpieczenie stali zbrojeniowej. Dzięki dużej zasadowości fazy ciekłej w porach betonu stal zbrojeniowa pokryta jest przez bardzo długi okres warstwą pasywną. Zapoczątkowanie korozji zachodzi albo w przypadku spadku zasadowości w wyniku karbonizacji betonu, albo przez zniszczenie warstwy pasywacyjnej przez jony chlorkowe (2).

W krajach europejskich i w Stanach Zjednoczonych oraz Kanadzie, kiedy w okresie zimowym powstaje lód głównie na mostach, stosuje się sól do jego stopienia. W związku z tym, jeżeli konstrukcje betonowe zostają wystawione na działanie tak agresywnego środowiska jakim są jony chlorkowe, albo z soli odładzających, albo w środowisku nadmorskim, lub w końcu z powodu zanieczyszczonego chlorkami kruszywa, zabezpieczająca warstwa pasywacyjna na stali zostanie w niektórych obszarach zniszczona i rozpoczyna się lokalna korozja stali (3-7).

Korozja stali zbrojeniowej w betonowych konstrukcjach jest procesem elektrochemicznym, jak to pokazano na rysunku 1. Zachodzi ona na przykład w przypadku występowania różnic w stężeniach jonów w fazie ciekłej betonu, co powoduje powstawanie komórek z potencjałem elektrochemicznym, lub komórek korodujących, którym towarzyszy dyfuzja jonów, w obszarach katodowych i anodowych (1).

Korozji tej można zapobiegać przez stosowanie stali odpornej na korozję, lub przez zabezpieczenie katodowe, także dzięki pokryciu stali stopioną powłoką epoksydową, przez inhibitory korozji lub domieszki. Spośród wszystkich tych metod najczęściej stosowane są inhibitory, które wymagają stosunkowo nieznacznych kosztów i są łatwe w stosowaniu. Inhibitory utrudniają rozpoczęcie procesu korozji zwiększając pH w betonie, lub przez wiązanie szkodliwych jonów, mogących spowodować korozję stali (8).

Inhibitory mogą także powodować powstawanie warstwy hydrofobowej na powierzchni zbrojenia, powodując absorpcję jonów lub nawet cząsteczek. Ogranicza to korozję zbrojenia przez blokowanie reakcji katodowych lub anodowych. Stosowanie inhibitorów jest proste i ekonomiczne, równocześnie dając dobre wyniki (9).

Stosowane inhibitory korozji mogą być związkami nieorganicznymi lub organicznymi. Badania dotyczące nowych rodzajów inhibitorów, które mogłyby zastąpić skuteczny azotan wapnia, rozpoczęły się w późnych latach 1980, w których przepisy europejskie zaczęły ograniczać jego zastosowanie, ze względu na toksyczność i wymagania środowiskowe. Jako alternatywę dla tego inhibitora badano związki organiczne i nieorganiczne. Konieczność stosowania do wznoszenia budowli z betonów nietoksycznych i przyjaznych dla środowiska, substancji zapobiegających procesom korozyjnym, powadziła do badań związków opierających się na azotanach (10).

W pracy przeprowadzono doświadczenia obejmujące wpływ porowatości i stężenia jonów chlorkowych na procesy korozyjne stalowych prętów w zbrojonym betonie przy dodatku nieorganicz-

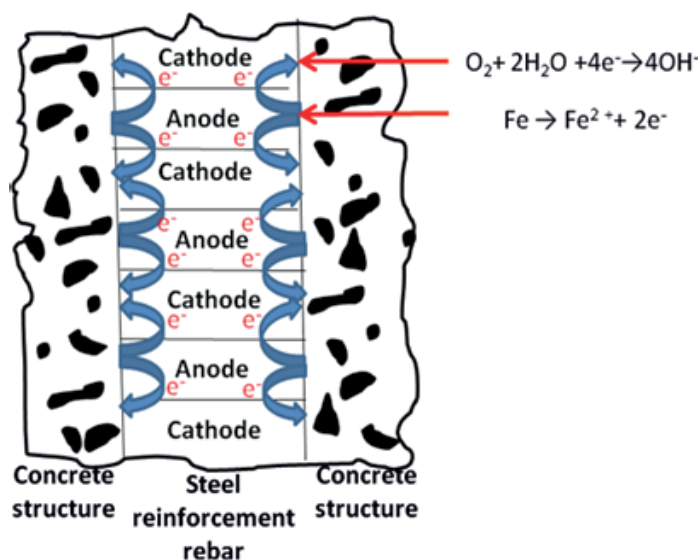
chloride ions in a marine zone or due to the use of thaw salts, or by carbonation in urban zones (1). In general, good quality concrete provides excellent protection for steel reinforcement. Due to the high alkalinity of concrete pore fluid, steel in concrete initially and, in most cases, for sustained long periods of time, remains in a passive state. The initiation of corrosion occurs either due to a reduction in alkalinity arising from carbonation, or the breakdown of the passive layer by the attack of chloride ions (2).

In countries like the United States, Canada, and Europe, when ice accumulates on bridges during cold weather, salt is usually used to melt the ice. And, when the concrete structures become and have been exposed to such chemically aggressive agents as chloride ions, originating either from deicing salts or marine environment, or chloride contaminated aggregates, in presence of chloride, the protective passive layer of steel will be locally destroyed and the unprotected steel areas can and will start dissolve (3-7).

The corrosion of the steel of a reinforced concrete structure is an electrochemical process, as shown in Fig.1 and occurs when there is a difference in the concentration of dissolved ions inside the concrete, creating electrochemical potential cells or corrosion cells, with the diffusion of electrons and ions, between the cathodic and anodic regions (1).

Corrosion of steel can be alleviated by using corrosion-resistant steels, cathodic protection, fusion-bonded epoxy coatings, corrosion inhibitors, and admixtures. Among these methods, corrosion inhibitors are the most widely used, with high effectiveness and convenient usage. Inhibitors prevent the onset of corrosion by increasing the concrete pH or by fixating harmful ions, that can cause the corrosion of steel (8).

Also, the inhibitors form a hydrophobic film on the surface of reinforcement by adsorbing either ions or molecules of inhibitors on the surface. It reduces the corrosion of reinforcement by blocking cathodic or anodic reaction. The use of inhibitors is simple and economical, with a good inhibiting effect (9).



Rys. 1. Schemat procesu korozyjnego stali (1)

Fig. 1. Presentation of the corrosion process (1)

nego inhibitora, którym był azotan wapnia oraz różnym stosunku w/c matrycy cementowej.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Wszystkie stosowane w badaniach materiały spełniały wymagania norm europejskich poczynając od cementu, którym był cement portlandzki żuźlowy CEM II/A-S 42.5R zgodny z normą EN 197-1 (11) i kruszywa drobne i grube zgodne z normą EN 12620 (12). Ten rodzaj cementu wybrano z uwagi na jego dobrą urabialność i dobrą dynamikę narastania wytrzymałości oraz dobrą odporność na chemiczne oddziaływania korozyjne. Zawierał on SO_3 3,5 – 3,7%, a Cl w zakresie od 0,04 do 0,07%. Stosowane pręty stalowe miały średnicę 8 mm.

Do sporządzania i pielęgnacji próbek stosowano wodę wodociągową, taką stosuje się przeważnie w pracach budowlanych.

Stosowano trzy rodzaje domieszek do sporządzania próbek betonowych: pierwszą z nich był azotan wapnia jako nieorganiczny inhibitor, pozostałe dwie to superplastyfikatory, MAPEI Dynamon SR 31 i Oxydtron = nanocement.

2.2. Przygotowanie próbek

Stosowano europejską metodę do przygotowania próbek, rodzaju XD3. Grubość otuliny wynosiła 35 mm, a materiał należał do klasy S2, który ma okres eksploatacyjny 10 do 25 lat. Skład przygotowanych próbek podano w tabelicy 1.

Próbki przygotowano z dwoma różnymi plastyfikatorami i z azotanem wapnia jako inhibitorem w ilości 1% i 3%, jak to podano w tabelicy 2.

Przygotowane próbki w formie kostek o wymiarach 70x70 mm służyły do pomiarów odporności na oddziaływanie jonów chlorokowych. Półogniwo do pomiarów potencjału korozyjnego składało się z graniastostupów z betonu, o wymiarach 70x70x250 mm. Natomiast kostki ze zbrojonego betonu do pomiarów oporności elektrycznej, miały wymiary 150x150x150 mm.

Próbki dojrzewały pierwsze 24 godziny w formach, po czym wyjmowano je z form – rysunek 2. Następnie próbki umieszczano w 3,5% roztworze chlorku sodu [rys. 3].

2.3. Porowatość

Pory stanowią pustki, które mogą być wypełnione cieczą lub powietrzem, można również wyróżnić pory otwarte lub zamknięte. Pustki powstają także pomiędzy kryształami w fazie stałej lub jako banieczki powietrza w obszarach złożonych z faz, po hydratacji (17). Porowatość próbek betonu oznaczono metodą nasycania próżniowego, jak to zaproponował Hall (18).

Nasycanie próżniowe jest metodą stosowaną do oznaczenia porowatości całkowitej materiału. Próbki betonu w formie kostek

Frequently used corrosion inhibitors include inorganic and organic inhibitors. The investigation of a new class of corrosion inhibitors to replace the effective calcium nitrate inhibitor, caught on in the late 1980s, when European regulations started to limit its application because of toxic issues and environmental requirements. As an alternative to overcome these drawbacks, organic and inorganic inhibitors were studied. The requirement to incorporate into concrete structures a non-toxic and environmental-friendly inhibitor to prevent rebars corrosion phenomena, led to the study of nitrate-based compounds (10).

The paper presents the experiments of the effect of porosity and concentration of chlorine ions on corrosion processes of steel bars in reinforced concrete with the addition of the calcium nitrate inorganic inhibitor and different w/c ratio of the cement matrix.

2. Materials and methods

2.1. Materials

All materials used in this study were conformed to the European Standards starting with cement, which was Portland slag cement CEM II/A-S 42.5R conforming to the EN 197-1 (11) and the aggregates fine and coarse according to standard EN 12620 (12). The type of cement was chosen because it is very workable, has a progressive increase in its initial strength, has very good density and its resistance to chemical influence is high. The chemical composition of this cement was: SO_3 3.5 – 3.7% and Cl in the range of 0.04 – 0.07%. The selected steel rebar samples have a diameter of 8 mm.

Tap water was used for both making and curing the specimens, because usually tap water is used for concrete structure construction.

The three types of admixtures for preparing concrete samples were applied; one of these admixtures was calcium nitrate as an inorganic inhibitor, the other two admixtures were Mapei Dynamon SR 31 and Oxydtron = nanocement, as superplasticizers.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH CONCRETE MIX PROPORTIONS

Składnik / Component		Zawartość / Content, kg/m ³
Cement CEM II/A-S 42.5 R		400
Woda / Water*		172
Domieszki / Admixtures		2.4
Aggregate Kruszywo	Sand / Piasek 0/4: 60%	1089
	Gravel / Żwir 4/8: 40%	726

*złożony stosunek / planned value w/c = 0.43

o wymiarach 4x4 cm suszono w suszarce z atmosferą powietrza, w 100°C ± 5°C, do stałej masy (19). Suche próbki chłodzono w powietrzu i umieszczono pod wodą w małych pojemnikach, po czym te pojemniki wstawiono do komory z podciśnieniem. Próbki ulegały nasyceniu w ciągu dalszych 50 min jak to pokazano na rysunku 4, po czym w komorze przywracano ciśnienie atmosferyczne (18). Porowatość obliczano ze wzoru:

$$\text{porowatość} = \frac{\text{objętość porów}}{\text{objętość próbki}} \cdot 100\%$$

$$\text{objętość porów} = \frac{W_{\text{mas}} - W_{\text{suche}}}{\text{gęstość wody}}$$

$$\text{gęstość wody} = 1 \text{ g/cm}^3$$

2.4. Stężenie jonów chlorkowych

Kostki z betonu [7 cm x 7 cm x 7 cm] zanurzano w 3,5% roztworze NaCl, po czym oznaczano chlorki zgodnie z EN 13396 (20), po 1, 3 i 6 miesiącach zanurzenia. W tym celu pocięto kostki na trzy części, tnąc na głębokościach 1,75 cm i 5,25 cm, jak to pokazano na rysunku 4. Tak pocięte próbki umożliwiają oznaczenie zawartości chlorków na różnych głębokościach betonowych kostek w funkcji czasu zanurzenia, czyli nasycania.

Próbki wzorcowe o tym samym składzie początkowym zanurzono w wodzie wodociągowej w celu uzyskania materiału porównawczego dla próbek zanurzonych w roztworze 3% NaCl. Przed oznaczeniem zawartości chlorków każdą próbkę pocięto na 3 części: bok 1 na grubości 1,75 cm, środkową część o grubości 3,5 cm i drugi bok o grubości znowu 1,75 cm, jak to pokazano na rysunku 5a. Następnie tak uzyskane próbki zmielono na proszek – rysunek 5b.

Zawartość chloru oznaczono w laboratorium w BorsodChem Company. Badania przeprowadzono zgodnie z normą Standard BIS - IS 3025: Part 32 (21). W tym celu pobierano próbki o masie około

Tablica 2 / Table 2

PRÓBKİ BETONÓW DO BADAŃ

SPECIMENS OF CONCRETES PREPARED FOR THE EXPERIMENTS

Oznaczenie mieszanki Mix designation	Rodzaj domieszki Type of admixture	Dodatek azotanu wapnia – jako inhibitora, % masy cementu Addition of calcium nitrate inhibitor, % by mass of cement
A3	Dynamon SR 31	0
B3	Dynamon SR 31	1
C3	Dynamon SR 31	3
A4	Oxydtron	0
B4	Oxydtron	1
C4	Oxydtron	3

2.2. Samples preparation

The European mix design method type XD3 class was used to prepare concrete mixes. The cover depth selected was the structure class type S2 with a depth of 35 mm, which has a service life of 10 to 25 years. The composition of the mix prepared for casting the specimens is presented in Table 1.

The samples were prepared with the two different plasticizers and with calcium nitrate inhibitor addition of 1% and 3%, as shown in Table 2.

The prepared concrete samples – cubes, for testing the resistance of concrete to chloride ions ingress had dimensions of 70 x 70 mm. For half-cell corrosion potential tests the prepared reinforced concrete samples were the prisms of dimensions 70*70*250 mm, reinforced concrete cubes of 150 *150 mm, for electrical resistivity tests.

After casting the concrete samples and hardening for 24 hours, the specimens were demolded as shown in Fig. 2. Then they were immersed partially in 3.5% mass of NaCl solution [Fig.3].

2.3. Porosity

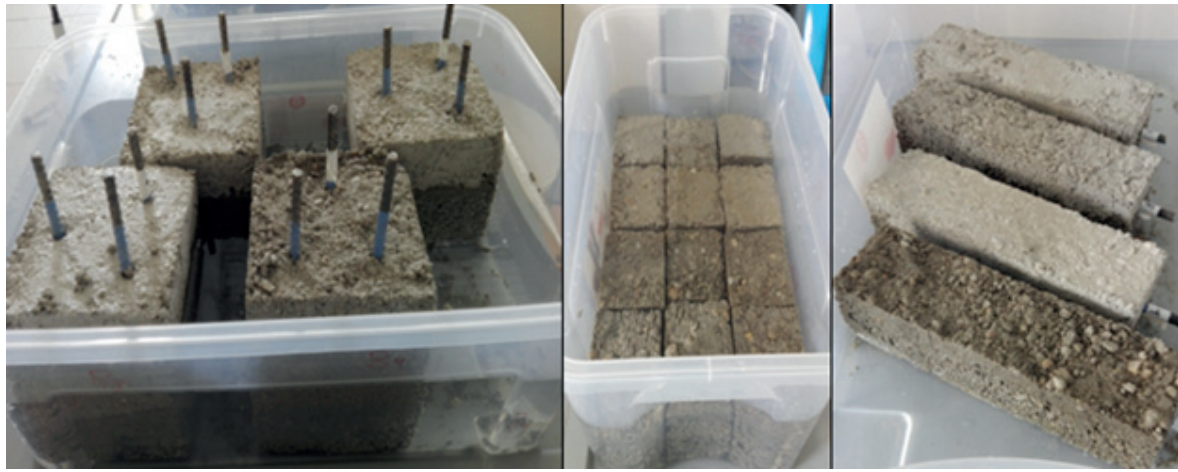
Pores are voids which can be filled with liquid or air, pores can be open or close. Between crystals in the solid material or gas bubbles in the hydration phase, the cavities are formed (13). The porosity of concrete samples was determined by vacuum saturation, as recommended by Hall (14).

Vacuum saturation is a method that is used to assess the total porosity of the material. Concrete samples, in the form of small cubes with dimensions of 4x4x4 cm, were used to measure the porosity of concrete after drying the samples in the air oven at 100°C ± 5 °C, until the constant mass (15). The dried specimens were allowed to cool in the air and were immersed in water in the small containers and then these containers were placed in a chamber that was connected to the vacuum system. The samples were left to soak for a further 50 min as is shown in Fig. 4 and after this



Rys. 2. Próbki po wyjęciu z form, w których dojrzewały 24 godziny

Fig. 2. Specimens after taken out from the molds after 24 hours of casting



Rys. 3. Próbkki po zanurzeniu w 3,5% roztworze wodnym NaCl

Fig. 3. Specimens after immersion in 3.5% NaCl solution

1,5 g ze zmielonych próbek i mieszano je z dejonizowaną wodą w ilości 200 ml, w celu rozpuszczenia chlorków. Te rozpuszczone w wodzie chlorki oznaczano miareczkując, za pomocą automatycznego aparatu w laboratorium BorsodChem, rysunek 6. Do miareczkowania używano 5 ml roztworu AgNO_3 [0.02M], 1ml roztworu NaCl [0.01M] i 2 krople K_2CrO_4 , jako wskaźnik. Kalibracja aparatu pozwalała na automatyczne oznaczenie stężenia jonów Cl^- .

2.5. Pomiar oporności elektrycznej

Oporność elektryczną stosuje się powszechnie do badania mikrostruktury betonu, ponieważ jest to nieniszcząca metoda, która pozwala na zewnętrzne śledzenie tej właściwości za pomocą zanurzonych w próbce elektrod. Jest to właściwość związana bezpośrednio z przepuszczalnością cieczy i dyfuzją jonów, przez pory w betonie (22). Kostkowe próbki o wymiarach $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$, zostały uzbrojone za pomocą trzech drutów o średnicy 8 mm. Te trzy druty uzbrojonych próbek betonowych stanowią bok trójkąta o długości 8 cm, jak pokazano na rysunku 7.

Opór elektryczny uzbrojonych próbek betonowych mierzono za pomocą cyfrowego omomierza [MTX 3250], jako pomiar oporu elektrycznego pomiędzy dwoma drutami (23), jak to pokazano na rysunku 8. Średnią z trzech pomiarów notowano, przy czym były to jednostki w kiloomach $\text{k}\Omega$.

2.6. Potencjał korozyjny półogniwa

Badania za pomocą potencjału półogniwa podaje norma BS EN 1504 (24). Jest to metoda elektrochemiczna, która oznacza aktywność korozyjną, która będzie prawdopodobnie występowała w stalowych prętach zbrojeniowych. W tej metodzie stosuje się półogniwo miedź-siarczan miedzi [Cu-CuSO_4] jako elektrodę odniesienia i standardowy woltomierz, w celu pomiaru różnicy potencjału pomiędzy stalą zbrojeniową i elektrodą odniesienia. Stal zbrojeniowa była połączona do dodatniej końcówki woltomierza, a elektroda odniesienia do ujemnej. Elektroda miedź – siarczan miedzi obejmuje plastikową rurkę, o wysokości 150 mm i średnicy wewnętrznej 50 mm. Ceramiczny filtr z porowatą wtyczką o małej przepuszczalności stanowi dolny koniec rurki, natomiast jej górny

soaking, the chamber was returned to the atmospheric pressure (18). The porosity was calculated from the equation:

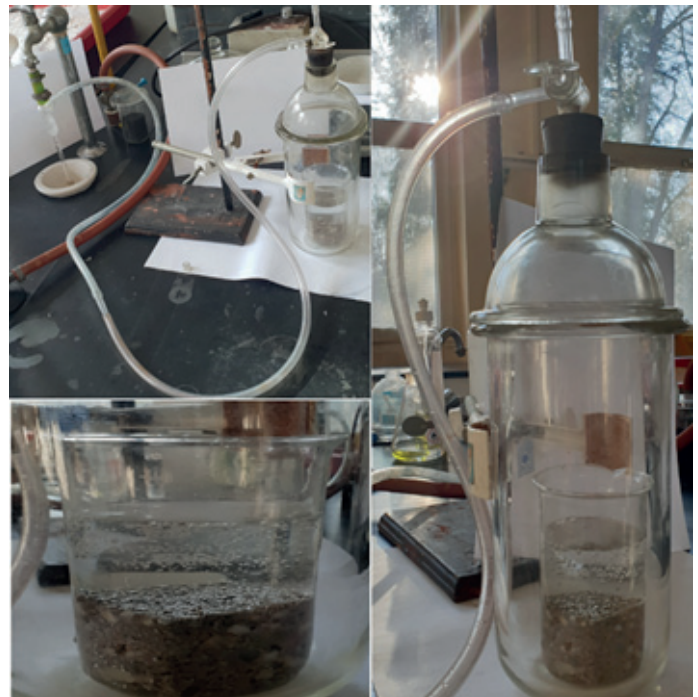
$$\text{porosity} = \frac{\text{volume of pores}}{\text{volume of the sample}} \cdot 100\%$$

$$\text{volume of pores} = \frac{W_{\text{sat}} - W_{\text{dry}}}{\text{density of water}}$$

$$\text{density of water} = 1 \text{ g/cm}^3$$

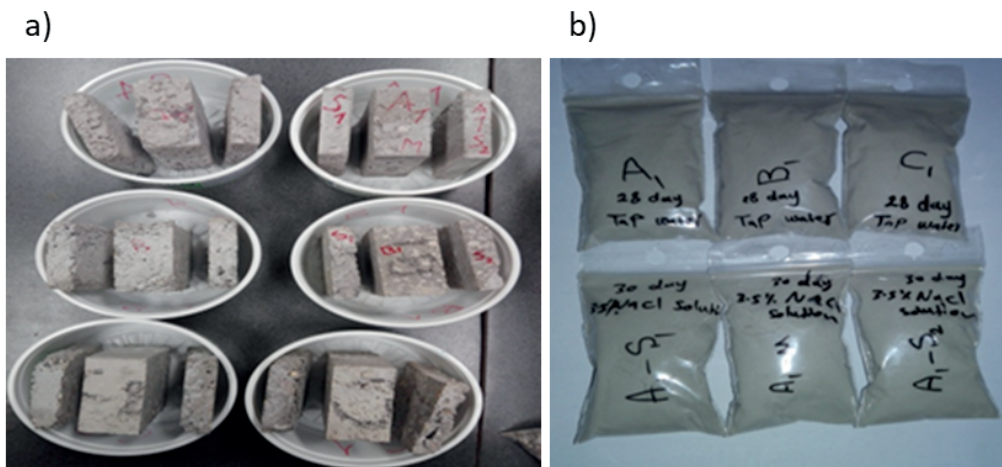
2.4. The Cl^- ions concentration

The concrete sample cubes [$7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$] had been immersed in 3.5% NaCl solution, then the chloride tests, according to EN 13396 (16), were commenced after 1, 3, and 6 months of immersion periods by cutting the cubes into three parts at depths



Rys. 4. Stanowisko do pomiarów porowatości metodą nasycania w próżni

Fig. 4. Set up for porosity measurement by vacuum saturation



Rys. 5. a) Pocięte próbki, b) Próbki po zmieleniu na proszek

Fig. 5. a) The samples after cutting, b) The samples after grinding to a fine powder



Rys. 6. Oznaczenie stężenia jonów Cl^-

Fig. 6. Analyses of the Cl^- ions concentration

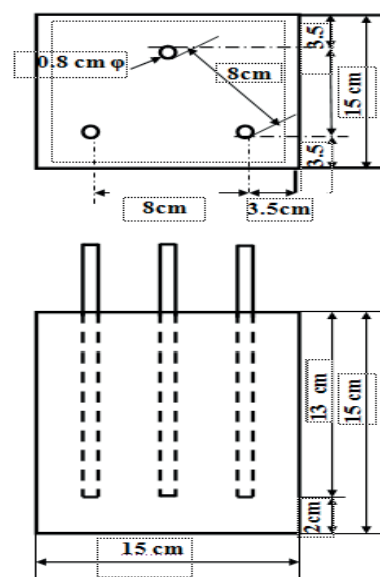
koniec to wkrętka złączkowa z tworzywa sztucznego, posiadająca centralny otwór o średnicy 6 mm, tak aby miedziany pręcik mógł być przeprowadzony przez rurkę. Potencjał elektrochemiczny stali w próbce betonowej mierzono przez porównanie z opisaną wyżej elektrodą: miedź – siarczan miedzi. Próbki betonowe miały zbrojenie jednym prętem stalowym o średnicy 8 mm. Każdy pręt obejmowały trzy pomiary: jeden w pierwszej części, jeden w środkowej i jeden w końcowej części próbki, w celu obliczenia średniej, jako zmierzonego potencjału.

Te pomiary wykonywano periodycznie, a w czasie tych pomiarów powierzchnię próbek zwilżano nieznacznie 3,5% roztworem chloru sodu, jak pokazano na rysunku 9.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Pomiary porowatości

Porowatość jest sumą wprowadzonych porów powietrznych i pustek w matrycy cementowej. Przez zwiększenie stężenia „zielonego” inhibitora, porowatość malała jak to pokazano na rysunku 10.



Rys. 7. Schemat uzbrojonej próbki do pomiaru oporności elektrycznej

Fig. 7. Details of reinforced concrete specimen for electrical resistivity test

of 1.75 cm, and 5.25 cm, as shown in Fig. 4. With this method, one can determine the chloride contents at different depths of the samples—cubes, in the function of immersion time.

Reference samples with the same initial composition were immersed in tap water to compare with samples immersed in a 3.5% NaCl solution. Before chloride content tests every sample was cut into 3 pieces: side 1 with a width of 1.75 cm, the middle part with a width of 3.5 cm, and side 2 with a width again of 1.75 cm, as shown in Fig. 5a. Then these pieces were ground to fine powder – Fig. 5b. The chloride content was determined in the BorsodChem company, Hungary. The tests were carried out according to Standard BIS - IS 3025: Part 32 (17). Firstly about 1.5 g portions from the powdered concrete pieces were sampled then mixed with 200 ml deionized water, to dissolve the chlorides. The chlorides dissolved in water were measured by argentometric titration, using the semi-automatic titration apparatus in the BorsodChem laboratory, Fig. 6. For the analysis 5ml of AgNO_3 solution [0.02M], 1ml of NaCl solution [0.01M], and 2 drops of K_2CrO_4 as an indicator, were

Najmniejszą porowatość miała próbka z dodatkiem 3% inhibitora i plastyfikatora Oxydtron [próbka C4]. Największą porowatość z badanych próbek znaleziono w próbkach bez inhibitora – A3 i A4, szczególnie w próbce z superplastyfikatorem Oxydtron [A4]. Także próbki z 1% dodatkiem inhibitora, miały dużą porowatość. Porównując działanie superplastyfikatorów stwierdzono, że Dynamon SR 31 [w A3] spowodował zmniejszenie ilości wody zarobowej większe od Oxydtronu [w A4] i to zmniejszenie ilości wody w trakcie twardnienia spowodowało spadek porowatości w trakcie serii reakcji chemicznych, znanych jako hydratacja cementu.

3.2. Badania stężenia jonów Cl⁻

Wyjściowe stężenie jonów chlorkowych wyznaczono pobierając trzy oddzielne porcje tej samej próbki, z trzech różnych głębokości, przed zastosowaniem przyspieszonej korozji. Rysunki 11 i 12 pokazują wyniki oznaczeń stężenia jonów chlorkowych w próbkach betonu przed końcem różnych okresów zanurzenia 1, 3 i 6 miesięcy, w roztworze 3,5% NaCl. Bok wyciętej środkowej części próbki analizowano w laboratorium firmy BorsodChem.

W związku z tym, że aparat badający te stężenia, pokazany na rysunku 6, podaje stężenia w ppm, aby można je było porównać z danymi standardowymi, trzeba było je przekształcić i przedstawić w stosunku do masy cementu [bwoc] posługując się wytycznymi technicznymi, cytowanymi jako (25):

$$\frac{\text{zawartość betonu [kg/m}^3\text{]}}{\text{gęstość betonu [kg/m}^3\text{]}} \cdot 100\%$$

W sporządzonych próbkach betonu ilość cementu wynosi 400 kg/m³, gęstość betonu 2400 kg/m³, stąd zawartość cementu wyniesie:

$$\frac{400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{2400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \cdot 100\% = 0,167 \cdot 100\% = 16,7\%$$

W celu przekształcenia wynik analityczny zawartości chlorków w pm_{conc} na %bwoc trzeba ten wynik najpierw podzielić przez zawartość procentową cementu, a następnie znowu podzielić przez 100.

used. The apparatus was so calibrated that it gives the Cl⁻ ions concentrations, automatically.

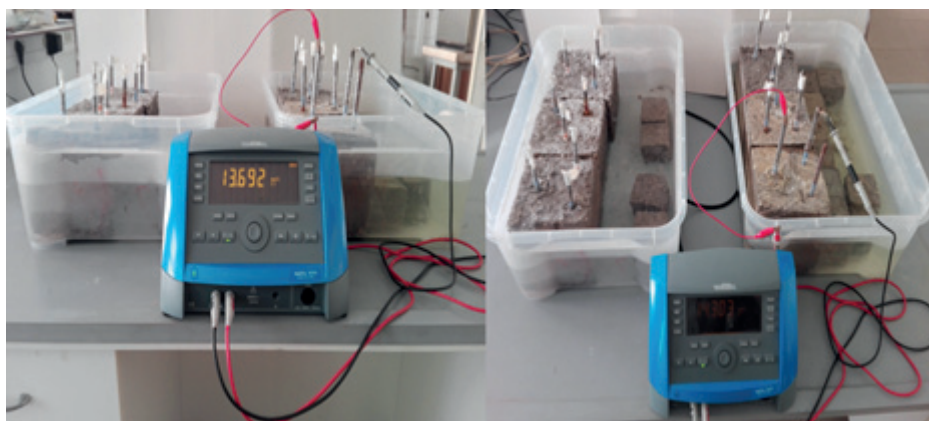
2.5. Electrical resistivity measurement

Electrical resistivity is widely used to monitor the concrete microstructure because it is a nondestructive method and allows external monitoring, by means of embedded electrodes. This property is fundamentally related to the fluid permeability and to ions diffusivity through concrete pores (18). Concrete cubes of dimensions 150×150×150 mm³, were reinforced with three longitudinal wires of the diameter of 8 mm. The three bars of reinforced concrete samples are arranged as an equal leg of the triangle with 8 cm length, as shown in Fig. 7.

The electrical resistance of the reinforced concrete specimens was measured with an Ohmmeter [MTX 3250] digital multimeter, by measuring the electrical resistance between each two wires (19), as shown in Fig. 8. The average of three readings was recorded and the readings are in kΩ units.

2.6. Half-cell corrosion potential

The half-cell potential test is described in BS EN 1504 (20). It is an electrochemical testing method that indicates active corrosion, which would probably occur in the reinforcing steel bar. This method uses a copper-copper sulfate [Cu-CuSO₄] reference electrode and a standard voltmeter, to measure the potential difference between the reinforcing steel and reference electrode. The steel reinforcement was connected to the positive end of the voltmeter and the reference electrode was connected to the negative end. The copper – copper sulfate electrode consists of a plastic tube, having a height of 150 mm and an inside diameter of 50 mm. Low permeability ceramic filter material of a porous plug is made for the bottom end of the tube, while the upper end of the tube is a plastic bushing having a central hole of 6 mm diameter, to allow a copper rod to pass through the tube. The electrochemical potential of steel of concrete specimens was measured by comparing it with the above-described reference electrode i.e. copper – copper sulfate electrode. The concrete specimens were reinforced by one steel rebar of 8 mm in diameter. For each bar, three readings: one in the



Rys. 8. Stanowisko do pomiaru oporności elektrycznej za pomocą omometru

Fig. 8. Electrical resistance test setup with the specimens and the Ohmmeter

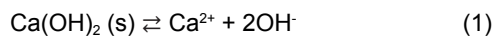
Na przykład jeżeli wynik analizy zawartości jonów chlorkowych wynosi 1000 ppm_{conc}, a zawartość cementu 16,7%:

$$\text{z } 1000 \text{ ppm}_{\text{conc}} \rightarrow \frac{1000}{16,7 \cdot 100} = 0,6\% \text{ bwoc}$$

W ten sposób przeliczono wszystkie wyniki stężenia jonów Cl⁻, wyrażając je jako masa cementu [bwoc].

Wyniki badania stężenia jonów chlorkowych przedstawiono na rysunkach 11 i 12. W przypadku próbek zanurzonych w 3,5% roztworze NaCl okazało się, że wszystkie próbki po 18 miesiącach zanurzenia wykazują duże ryzyko korozji, ponieważ stężenie jonów chlorkowych jest większe niż 1% masy cementu. Normalnie stężenie jonów Cl⁻ na głębokości od 1,75 do 3,5 cm, a więc w środku próbki jest mniejsze niż na głębokości od 0 do 1,75 cm.

Stężenie jonów Cl⁻ zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia azotanów wapnia, tak więc próbki betonu z 3% azotanem wapnia mają największą zawartość jonów Cl⁻ w porównaniu z innymi próbkami i tym samym nieznacznie zwiększają ryzyko depasywacji ochronnej warstwy tlenku na stali zbrojeniowej. Nie jest to jednak spowodowane spadkiem ilości związanych chemicznie chlorków w postaci soli Friedel'a [sól Friedel'a jest minerałem anionowymiernym należącym do rodziny warstwowych podwójnych wodorotlenków, dobrze znanym jako faza w chemii cementu]. Ma ona powinowactwo do anionów takich jak chlorki i jodki i jest w stanie wbudowywać je do pewnego stopnia w swojej strukturze, której wzór jest następujący: [Ca₂Al(OH)₆(Cl,OH)·2H₂O]. Przyczyną zwiększonego stężenia jonów Cl⁻ jest nieznaczne obniżenie stężenia OH⁻ poprzez podwyższenie stężenia Ca²⁺, co wynika z małej rozpuszczalności wodorotlenku wapnia:

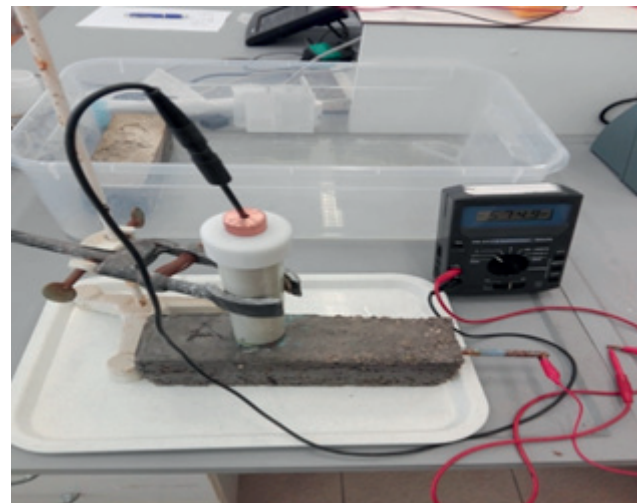


Zostało to potwierdzone badaniami Justnesa i Nygaard (22).

3.3. Pomiary oporności elektrycznej

Gdy beton jest dobrej jakości, jego opór elektryczny jest duży. Mikropęknięcia w masie betonowej, które otwierają drogę do wnikania wody i roztworów soli zwiększają przewodnictwo, jednocześnie zmniejszając opór elektryczny betonu. Jony chlorkowe zawarte w betonie zwiększają przewodnictwo roztworu w porach, a karbonatyzacja je obniża, dlatego wraz ze wzrostem oporności elektrycznej betonu zmniejsza się szybkość korozji. Z tego względu uznano, że zmiany oporu elektrycznego i tendencje tych zmian mogą być skorelowane z prawdopodobnymi zmianami szybkości korozji w badanych okresach.

Wyniki badań rezystancji elektrycznej próbek żelbetowych [w kΩ] pokazano na Rys. 13.



Rys. 9. Stanowisko do pomiaru potencjału pół-ogniwa; widoczna próbka i obwód pomiarowy z elektrodą odniesienia Cu/CuSO₄ i woltmierzem

Fig. 9. Half-cell potential test setup with the specimen and the measuring circuit with the reference Cu/CuSO₄ electrode and the voltmeter

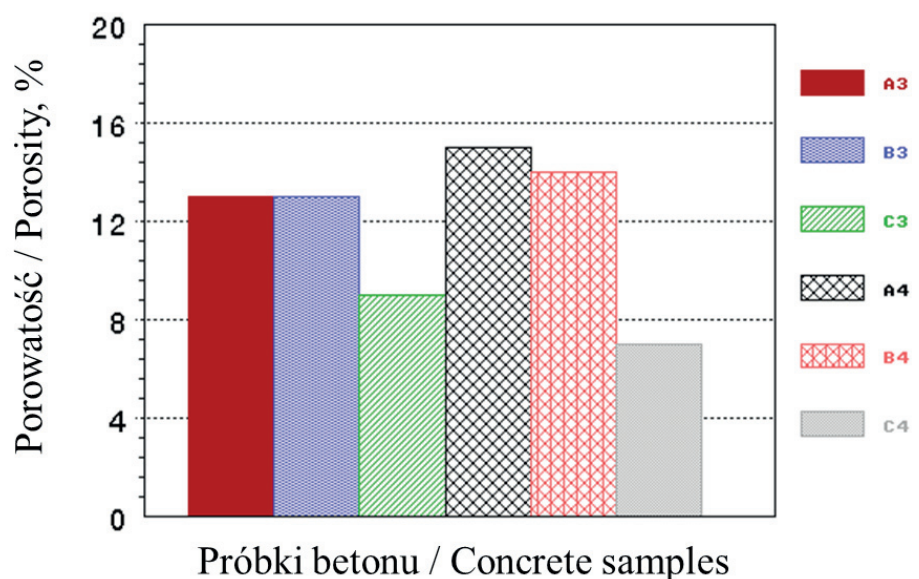
first part, one in the middle, and one in the end part of the sample were taken to calculate their average as the recorded potential. This test was conducted periodically, and during the period of testing the area was wetted a little bit by 3.5% sodium chloride solution, as shown in Fig. 9.

3. Results and discussion

3.1. Porosity measurement

Porosity is the sum of the entrained air pores and voids within the cement matrix. By increasing the concentration of green inhibitor, porosity decreased as shown in Fig. 10.

The lowest porosity was obtained for the concrete with 3% inhibitor and Oxydtron superplasticizer [sample C4]. The maximum porosity



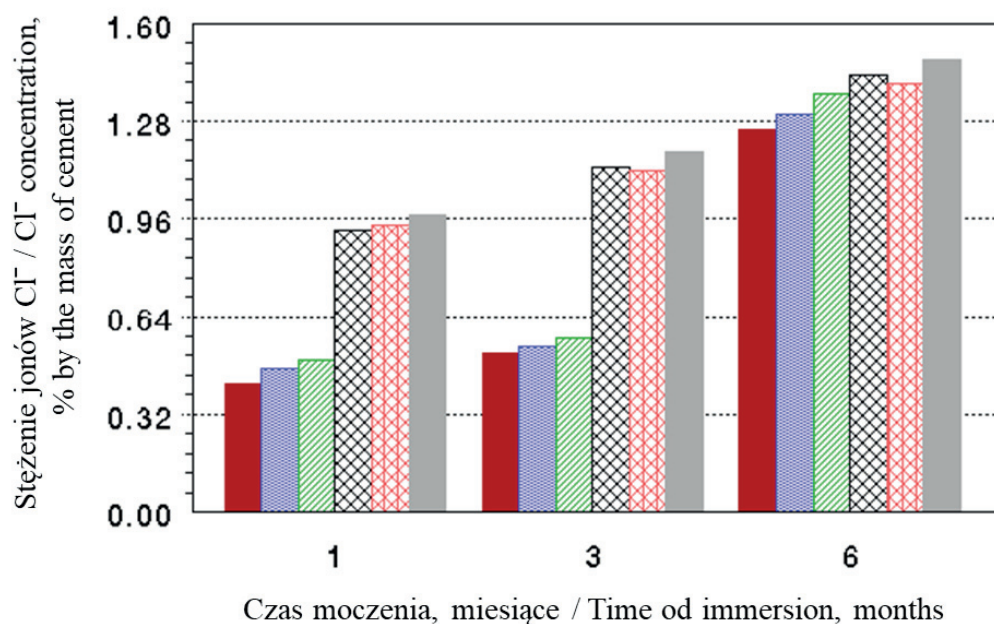
Rys. 10. Zmiany porowatości próbek betonu

Fig. 10. Variation of porosity in the concrete samples

Rysunek 13 pokazuje średnie wyniki oporności elektrycznej próbek. Próbki z 3% dodatkiem inhibitora w postaci azotanu wapnia wykazały zwiększoną oporność elektryczną, większą w porównaniu z próbkami wzorcowymi A3 i A4. Oporność elektryczna nieco wzrosła w próbkach z 1% inhibitora. Dodatek azotanu wapnia pomiędzy 2% a 4% w stosunku do masy cementu wydaje się wystarczający do ochrony prętów zbrojeniowych przed korozją wywołaną chlorkami.

Azotan wapnia w próbkach C3 i C4 skutecznie zatrzymał postęp korozji wywołanej chlorkami. Zahamowanie korozji azotanem wapnia jest związane ze stabilizacją warstwy pasywacyjnej, która ma tendencję do rozkładu, gdy na powierzchni stali obecne są jony chlorkowe. Destabilizacja warstwy pasywacyjnej przez chlorki jest w dużej mierze spowodowana oddziaływaniem na proces przemiany tlenku żelazawego w bardziej trwały tlenek żelaza.

Badanie oporności elektrycznej próbek B3 i B4 wykazało ich małą odporność na korozję, ponieważ zawierają one tylko 1% azotanu



Rys. 11. Stężenie jonów Cl^- w środku próbek betonu z dodatkiem azotanu wapnia po zanurzeniu w 3,5% roztworze wodnym NaCl w funkcji czasu

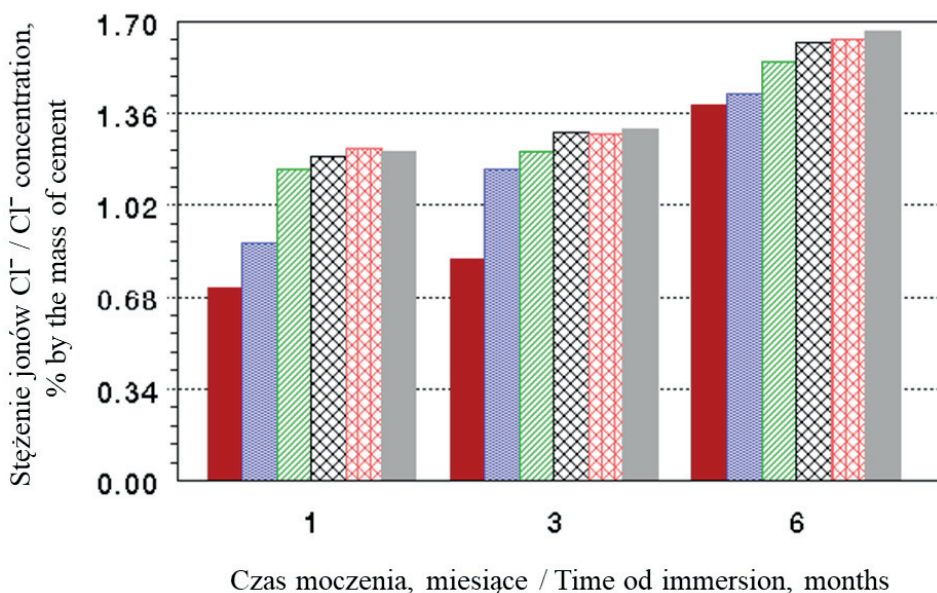
Fig. 11. Cl^- ions concentrations in the middle (from depths 1.75 to 3.5cm) of concrete samples with calcium nitrate after immersion in 3.5% NaCl solution for different months

of the tested samples was found for samples without inhibitor – A3 and A4, especially the sample with Oxydtron superplasticizer [A4] and also the samples with 1% inhibitor had high porosity. Comparing the effect of superplasticizer it was found that Dynamon SR 31 superplasticizer [in A3] caused the reduction in water during the hardening process of concrete higher than Oxydtron [in A4] and this reduction in water caused the decreased of porosity as a consequence of a series of chemical reactions, known as cement hydration with water.

3.2. Cl^- ions concentration tests

The baseline of chloride ions content was determined by sampling three separate portions, taken from the same concrete block/sample at different depths, prior to accelerated corrosion exposure. Figs. 11 and 12 show the results of the chloride ions concentrations in concrete samples determined at the end of the different immersion periods of 1, 3, and 6 months, in 3.5% NaCl solution. The cut side and middle sections of the samples were analyzed in the laboratory of the BorsodChem company.

As the Cl^- ions testing apparatus, shown in Fig. 6, provides the chloride ions concen-



Rys. 12. Stężenie jonów Cl^- w powierzchniowych bokach próbek [od 0 do 1,75 cm] z dodatkiem azotanu wapnia po zanurzeniu w roztworze 3,5% NaCl w funkcji czasu w miesiącach

Fig. 12. Cl^- concentrations in the outer sides [from depths 0 to 1.75 cm] of concrete samples with calcium nitrate after immersion in 3.5% NaCl solution for different months

wapnia, a więc mniej niż 2%. Transport jonów chlorkowych odbywa się na drodze przenikania przez pory, co pozwoliło jonom chlorkowym dotrzeć w pobliże powierzchni stali i spowodować zniszczenie pasywnej warstwy na stalowym pręcie zbrojeniowym, ponieważ inhibitor nie zapewnił jej stabilności. Takie zjawisko zostało stwierdzone również przez innych badaczy (5, 27).

Próbki z superplastyfikatorem Oxydtron miały większą oporność elektryczną w porównaniu z próbkami z superplastyfikatorem Dynamon SR 31, ponieważ Oxydtron jest drobnym proszkiem, zawierającym krzemionkę, tlenek glinu, tlenek wapnia, co powoduje geometryczne zagęszczenie ziaren spoiwa i w ten sposób wpływa na przepuszczalność.

3.4. Potencjał półogniwa

Przykładowe wyniki pomiarów potencjału półogniwa Cu/CuSO₄ przedstawiono na rys. 14. Dla każdej próbki wykonano po trzy odczyty półogniwa, a jako wyniki przyjęto średnią z tych odczytów.

Rys. 14 pokazuje, że odczyty potencjału półogniwa dla próbek z 3% dodatkiem azotanu wapnia są mniej ujemne, a więc próbki te są bardziej odporne na korozję niż próbki z dodatkiem 1% i próbki bez inhibitora. Wyniki badania potencjału korozyjnego uzyskane dla próbek A3 i A4 po 5 i 18 miesiącach zanurzenia w 3,5% NaCl były bardziej ujemne – od -200 do -350 mV, co odpowiada 50% prawdopodobieństwu wystąpienia korozji.

Azotan wapnia zakłóca proces korozji, wspomagając tworzenie się warstwy pasywacyjnej na powierzchni stali zbrojeniowej. Jony azotanowe konkurują z jonami chlorkowymi, o możliwość reakcji z wolnymi jonami żelaza. Tak więc w próbkach C3 i C4, zawierających 3% azotanu wapnia, stosunek jonów azotanowych

trations in ppm units, to be able to compare them with any given standard values, we must convert them to the mass of cement [bwoc] according to the Technical Notes given in (21):

$$\frac{\text{cement content} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]}{\text{concrete density} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]} \cdot 100\%$$

In our case, the cement content is 400 kg/m³ and the density of the concrete is 2400 kg/m³, so the cement content will be:

$$\frac{400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{2400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \cdot 100\% = 0.167 \cdot 100\% = 16.7\%$$

To convert an analytical result for the chloride content of ppm_{conc} to %bwoc, it must be divided first by the cement content as a percentage, then divided again by 100.

For example, if the analytical result for the chloride ions content is 1000 ppm_{conc}, and if the cement content is 16.7%:

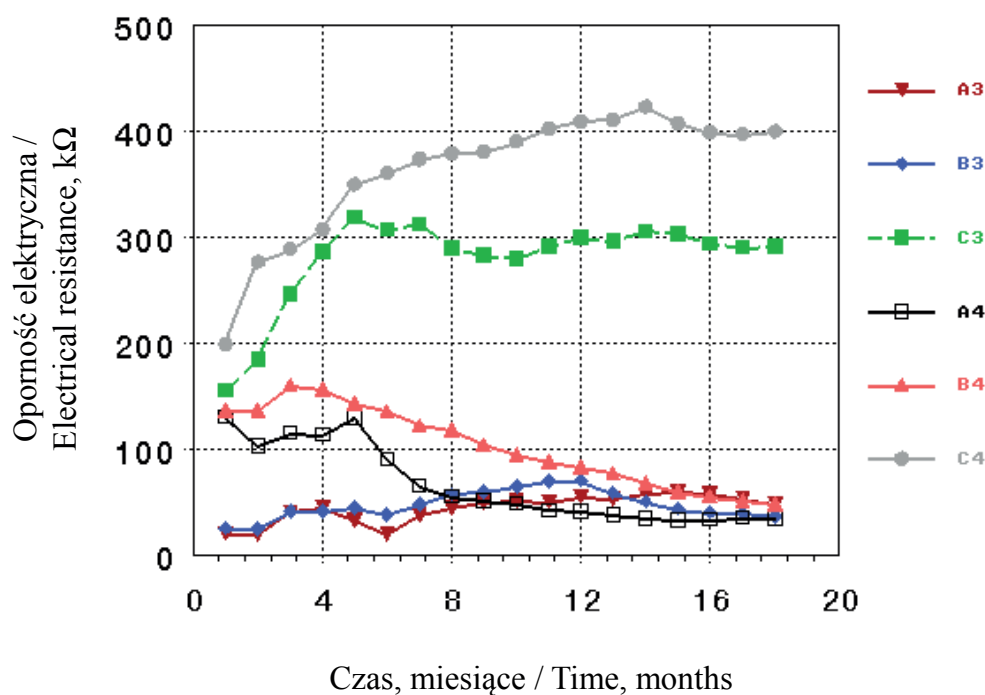
$$\text{from } 1000 \text{ ppm}_{\text{conc}} \rightarrow \frac{1000}{16.7 \cdot 100} = 0.6\% \text{ bwoc}$$

So in this way we have converted all the results of Cl⁻ ions concentration to the mass of cement [bwoc].

The results of Cl⁻ concentrations presented in Figs.11 and 12 for the samples immersed in 3.5% NaCl, showed that all the samples after 18 months have a high risk of corrosion, because the Cl⁻ concentration is higher than 1% by mass of the cement. Normally

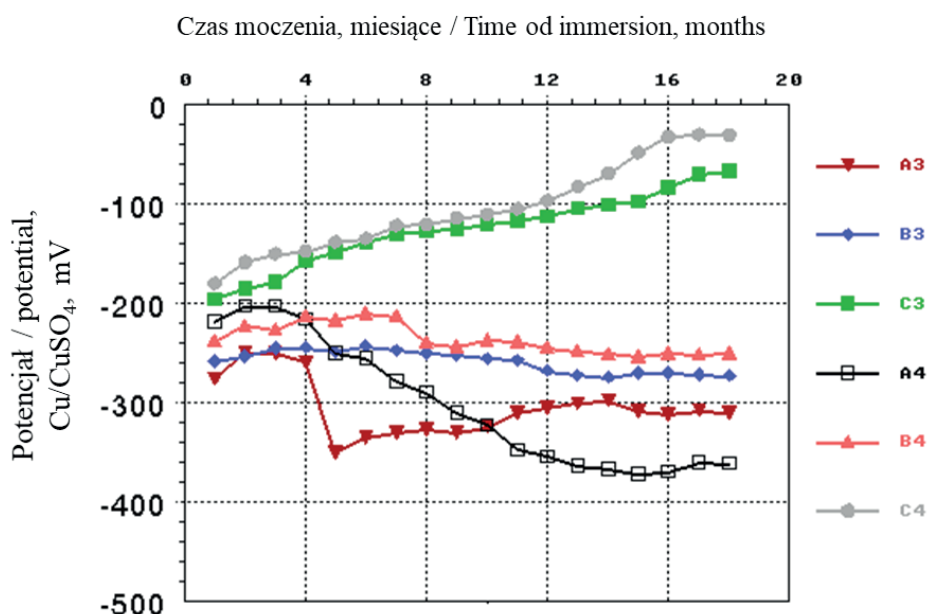
Cl⁻ ions concentration in depths from 1.75 to 3.5cm, thus in the middle of the sample, is lower than in the depths from 0 to 1.75cm.

The Cl⁻ ions concentration is increasing with the increase of the calcium nitrate concentration, so the concrete samples with 3% calcium nitrate have the highest ratio of Cl⁻ ions, comparing with other samples, and thereby slightly increases the risk of depassivation of the protective oxide layer on the embedded steel. However, this is not due to a decrease in chemical bounded chlorides as Friedel's salt [Friedel's salt is an anion exchanger phases belonging to the family of the layered double hydroxides, well-known phase in cement chemistry]. It has an affinity for anions as chloride and iodide and is capable to retain them to a certain extent in its crystals structure, which the formula is:



Rys. 13. Oporność elektryczna próbek betonowych z dodatkiem azotanu wapnia po różnych czasach zanurzenia

Fig. 13. Electrical resistivity of concrete samples with calcium nitrate after different time of immersion



Rys. 14. Potencjał korozyjny w funkcji czasu próbek betonowych z dodatkiem azotanu wapnia

Fig. 14. Corrosion potentials versus time for concrete samples with calcium nitrate

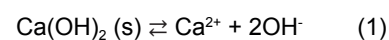
do chlorkowych przy powierzchni stali jest większy niż jeden, co powoduje reakcję między azotanem a żelazem, co promuje wiązanie żelaza w tlenek, który wzmacnia warstwę pasywną na stali. W próbkach B3 i B4 - przy 1% dodatku azotanu wapnia stosunek ten jest mniejszy niż jeden, co oznacza, że jonów chlorkowych jest więcej niż jonów azotanowych i ten stosunek spowoduje reakcję jonów chlorkowych z żelazem, co inicjuje proces korozji. Podczas reakcji chemicznej między azotanem a żelazem, zasoby jonów azotanowych są wyczerpane.

Taki przebieg zmian potencjałów można przypisać zmniejszeniu przepuszczalności betonu na skutek zarówno utraty wilgoci, jak i ciągłego tworzenia się produktów hydratacji. Chociaż wykracza to nieco poza zakres niniejszej pracy, długoterminowa analiza płyt betonowych może zapewnić dalszy wgląd w proces korozyjny. Wcześniejsze badania przeprowadzone na płytach mostowych w wieku od 2 do 21 lat wskazywały (24), że zależność między wiekiem a potencjałem półogniwa nie była tak ważna po dłuższych czasach dojrzewania jak w pierwszych kilku miesiącach, opisywanych w niniejszej pracy.

Badania opisywane w pracy, prowadzone w okresie 18 miesięcy pokazały, że zmiany potencjału półogniwa dla próbek A3 i A4 są zgodne ze zmierzoną intensywnością wnikania jonów chlorkowych, co odzwierciedla rolę chlorków w procesie korozji.

Według Naish i in. (25), potencjały półogniwa są bardzo wrażliwe na warunki środowiska, zwłaszcza na stężenie tlenu na granicy między stałą zbrojeniową a betonem. W rzeczywistości najtrudniejszym aspektem pomiarów in situ mikrostruktury betonu za pomocą pomiarów elektrycznych jest to, że prąd korozyjny jest zależny od warunków atmosferycznych, a zatem jego rzeczywista wartość będzie zależała od warunków atmosferycznych wokół konstrukcji betonowej (26). W wielu przypadkach przewidywane stany korozji przy użyciu standardowych wytycznych znacznie różnią się od rze-

[Ca₂Al(OH)₆·(Cl, OH)·2H₂O]). The reason for the increased Cl⁻ ions is a slight reduction in the OH⁻ concentration by increasing the Ca²⁺ concentration, which is due to the low solubility of calcium hydroxide;



This is also approved by the researchers H. Justnes and E.C. Nygaard (22).

3.3. Electrical resistivity measurement

When the concrete is of good quality, its electrical resistance will be high. The microcracks in concrete mass that open a way for water and salt solutions to penetrate into this composite and increase the conductivity, simultaneously

decreasing the electrical resistance of concrete. Chloride ions, if concrete them contains, increase the conductivity of the pores solution and carbonation decreases it, therefore, an increase in electrical resistance of concrete is accompanied by a reduced corrosion rate. Hence, in our investigation as well, the electrical resistance changes and/or trends of our concrete samples can be correlated with the probable corrosion rate changes, in the function of testing time periods.

The results of our electrical resistance test for reinforced concrete samples [in kΩ] are shown in Fig. 13.

Fig.13 is showing the average results of the electrical resistivity of the samples. The samples with a 3% calcium nitrate inhibitor showed increased electrical resistivity and high values comparing with reference samples A3 and A4. However, the electrical resistivity increased a little bit in the samples with 1% inhibitor. The addition of calcium nitrate in the range of 2% – 4% of cement mass seems sufficient to protect the rebar against chloride-induced corrosion.

Calcium nitrate in the samples C3 and C4 successfully stopped most of the chloride-induced corrosion. Calcium nitrate corrosion inhibition is associated with the stabilization of the passivation film, which tends to be disrupted when chloride ions are present at the steel surface. The destabilization of the passivation film by chlorides is largely due to interference with the process of converting the ferrous oxide to the more stable ferric oxide.

The electrical resistivity of the samples B3 and B4 showed low resistance to corrosion because they have only 1% calcium nitrate, thus less than 2%. Since the chloride ions transport is driven by permeation through the pores, these chloride ions have reached the steel surface and broken the passive film on the steel rebar because the inhibitor can't make this passive film stable. These behaviors were found by some researchers (5,27).

czywistych warunków korozyjnych. Na przykład w wielu mostach występują duże rozbieżności między oceną stanu korozyjnego zgodnie z wytycznymi ASTM a pogorszeniem stanu rzeczywistego, które stwierdzono w czasie naprawy (27). Na przykład, potencjał często staje się bardziej ujemny, gdy otulina betonowa jest nasycana deszczem. Badania płyt mostowych w Europie, w których stosuje się membrany hydroizolacyjne lub rzadziej stosuje się sole odladzające, doprowadziły do sformułowania nowego zestawu wytycznych interpretacyjnych (28). Zwykle spadek zawartości tlenu może również znacznie przesunąć potencjał półogniwa w kierunku bardziej ujemnych wartości. Całkowite nasycenie betonu wodą może prowadzić do braku tlenu, powodując przesunięcie potencjału w kierunku wartości ujemnych, nawet o 200 mV (24). Badania przeprowadzone na stali węglowej w ogniwie elektrochemicznym w National Research Council of Canada's, Institute for Research in Construction wykazały, że stwierdzono przesunięcie potencjału w kierunku wartości bardziej ujemnych o 350 mV, gdy tlen był usuwany z elektrolitu przez przepuszczanie przez niego gazowego azotu (29). Podsumowując, przytoczone powyżej przykłady również podkreślają dość złożony charakter procesu korozji stalowych prętów zbrojeniowych zatopionych w betonie i będących lub czasami stykających się z roztworami wodnymi, które najczęściej zawierają sole chlorkowe, w różnych stężeniach.

4. Wnioski

Po zbadaniu żelbetowych próbek XD3 z dodatkiem lub bez badanych inhibitorów i dwóch rodzajów plastyfikatorów można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Próbki A3 i A4 - bez inhibitora azotanu wapnia, miały dużą porowatość i mniejszą odporność na korozję. Próbki A3 przygotowane z domieszką superplastyfikatora Mapei Dynamon SR 31 wykazały lepszą odporność na korozję niż próbki przygotowane z domieszką Oxydtron [A4].
2. Azotan wapnia, który został dodany w ilości 1% do próbek B3 i B4, nie okazał się skuteczny jako inhibitor i nie poprawiał właściwości próbek betonu.
3. Próbki C3 i C4 okazały się odporne na wpływ jonów Cl⁻, ponieważ zawierały dodatek 3% azotanu wapnia. Związek ten dodany w ilości ponad 1% okazał się być skutecznym inhibitorem i hamował korozję wywołaną chlorkami, tworząc trwałą warstwę pasywacyjną na powierzchni stalowego pręta zbrojeniowego.

Podziękowania

Chcielibyśmy podziękować wszystkim, którzy pomogli nam w ukończeniu tych badań w BorsodChem na Węgrzech, a zwłaszcza panu Barnabás Buzellák. Nie możemy również zapominać o pomocy udzielonej przez Instytutu Metalurgii Uniwersytetu w Miskolcu, która przyczyniła się do sukcesu badań.

Samples with Oxydtron superplasticizer have high resistance comparing to the samples with Dynamon SR 31 superplasticizer, because the Oxydtron is a fine powder with the composition containing silica, alumina, calcium oxide, and some mineral components, which will introduce the puzzling process and this process will change the properties of the samples.

3.4. Half-cell corrosion potential

Exemplary results of the half-cell potential measurements are shown in Fig. 14, on each sample three half-cell readings were taken and after that, we took the average for these readings.

Fig. 14 is showing that the half-cell readings for samples with 3% calcium nitrate inhibitor are less negative, thus the samples are more resistant to corrosion than samples with 1% and samples without calcium nitrate inhibitor. The corrosion potential results obtained for samples A3 and A4 were more negative – between -200 to -350 mV, after 18 months, however, especially also after 5 months, of immersion in 3.5% NaCl, which corresponds to a 50% probability that corrosion was occurring.

Calcium nitrate disrupts the corrosion process by enhancing the formation of the passive layer on the surface of the reinforcing steel. The nitrate ions compete with chloride ions to react with the free iron ions. So in the samples C3 and C4, containing 3% of calcium nitrate, the ratio of nitrate to chloride ions by the surface of the steel is higher than one and this will cause a reaction between nitrate and iron to bound the iron into an oxide, which reinforces the passive layer on the steel. In samples B3 and B4 – with 1% calcium nitrate, the ratio is lower than one, this means there are more chloride ions than nitrate ions and this ratio will lead the chloride ions to react with the iron, to begin the corrosion process. During the chemical reaction between the nitrate and iron, the supply of nitrate ions is depleted.

This course of change in potentials may be attributable to the decrease of concrete permeability due to both: the loss of moisture and the continuing formation of hydration products, in the concrete cement matrix. Although it is falling a bit outside of the scope of the current project, long-term analysis of concrete slabs may provide further insight into the process, associated with this observation. Previous research conducted on bridge decks having ages between 2 and 21 years indicated (24) that the relationship between age and half-cell potential was in fact not significant after so much longer ages than just during the first few months, as it was studied in our experiment.

In this research, however, during the period of 18 months observed half-cell potential changes for the samples A3 and A4 are consistent with the measured increasing ingress of chloride ions, reflecting the role of chlorides in the corrosion process.

According to Naish et al. (25), half-cell potentials are very sensitive to the ambient environment, especially of the oxygen concentration at the interface between the reinforcing steel and the concrete. In fact, the most challenging aspect of the on-site measurement of

Literatura / Reference

1. M.L. Rivetti, J.S. Andrade, N.S. Amorim, D.V. Ribeiro, Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete: Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, IntechOpen, 2017. <http://doi.org/10.5772/intechopen.72772>
2. M. Adamu, L. E. Umoru, O.O. Ige, Effect of Calcium Nitrate and Sodium Nitrite on the Rebar Corrosion of Medium Carbon Steel in Seawater and Cassava Fluid. *J. Min. Mater. Charact. Eng.* **2**, 223-229 (2014). <http://doi.org/10.4236/jmmce.2014.23027>
3. S. A. Abdulsada, É. Fazakas, T. I. Török, Corrosion testing on steel reinforced XD3 concrete samples prepared with a green inhibitor and two different superplasticizers, *Mater. Corr.* **70**, 1262-1272 (2019). <https://doi.org/10.1002/maco.201810695>
4. S.A. Abbas, T.I. Török, É. Fazakas, Preliminary Corrosion Testing of Steel Rebar Samples in 3.5%NaCl Solution with and without a Green Inhibitor, *Építőanyag-Journal of Silicate Based and Composite Materials* **70**, 48-53 (2018). <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.10>
5. S.A. Abbas, É. Fazakas, T.I. Török, Corrosion studies of steel rebar samples in neutral sodium chloride solution also in presence of a bio-based (green) inhibitor, *Int. J. Corr. Scale Inhib.* **7**, 38-47 (2018). <http://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-4>
6. M.A. Quraishi, D.K. Nayak, R. Kumar, V. Kumar, Corrosion of Reinforced Steel in Concrete and Its Control: An overview, *J. Steel Struct. Constr.* **3**, 1-6 (2017). <https://doi.org/10.4172/2472-0437.1000124>
7. S. A. Abdulsada, A.I. Al-Mosawi, A.A. Hadi, Studying the Effect of Eco-addition Inhibitors on Corrosion Resistance of Reinforced Concrete, *Bioprocess Engineering*, **1**, 81-86 (2017). <http://doi.org/10.11648/j.be.20170103.14>
8. H. S. Ryu, S. H. Shin, C. G. Lim, T. W. Kang, S. Lim and H.T. Kim, Evaluation of Corrosion Resistance of Corrosion Inhibitors for Concrete Structures by Electrochemical Testing in Saturated Ca(OH)₂ Solutions with NaCl and Na₂SO₄, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, 8294360 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/8294360>
9. G.M. Akshatha, B.G. Jagadeesha and H. Pushpa, Effect of Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete, *IJRSET.* **4**(8) 6794-6801 (2015). <https://doi.org/10.15680/IJRSET.2015.0408013>
10. Z. Marta, Effectiveness of Calcium Nitrate as Corrosion Inhibitor in Concrete, Master Thesis, Politecnico Di Milano, School of Industrial and Information Engineering, Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering, 2017.
11. EN 197-1:2011. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. CEN, 2011.
12. EN 12620:2013. Aggregates for concrete. CEM 2013.
13. EN ISO 18753: 2017, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - determination of absolute density of ceramic powders. CEN 2017.
14. C. Hall, Water Transport in Brick, Stone and Concrete, ed. W.D. Hoff., London: London : E. & F. N. Spon, 2000.
15. E. P. Kearsley, P. J. Wainwright, Porosity and permeability of foamed concrete, *Cem. Concr. Res.* **31**(5), 805-812 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00490-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00490-2)
16. EN 13396:2004. Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Measurement of chloride ion ingress. CEN, 2004..
17. BIS - IS 3025: PART 32, Methods Of Sampling And Test (Physical And Chemical) For Water And Wastewater : Part 32 Chloride, Bureau of Indian Standards, 1988.

concrete microstructures is the fact that the corrosion current is weather-dependent and, therefore, its actual value will depend on the particular climatic conditions, around the concrete structure (26). In many cases, the corrosion states predicted, using the standard guidelines, are quite different from the actual corrosion conditions. For example, in many bridges, major discrepancies occur between the assessment of the corrosion state using the ASTM guidelines and the actual deterioration, that have been found at the time of repair (27). For instance, the potential often shifts to more negative values, when the concrete cover is saturated by rainfall. Studies of bridge decks in Europe, where waterproofing membranes are used, or where de-icing salts are applied less frequently, have resulted in a different set of interpretive guidelines (28). Usually, a decrease in oxygen can also drive the half-cell potential significantly, towards more negative values. Completely water-saturated concrete can lead to a lack of oxygen, resulting in potential values more negative by up to 200 mV (24). A test carried out on carbon steel in an electrochemical cell at the National Research Council of Canada's Institute for Research in Construction showed that a significant shift of potential towards more negative values by 350 mV could be observed when oxygen was purged from the electrolyte, by bubbling nitrogen gas into the cell (29). All in all, the above-cited examples also underscore the rather complex nature of the corrosion process of steel rebars, embedded in concretes and being, or occasionally becoming, in contact with aqueous solutions, which most often are containing chloride salts, as well in different concentrations.

4. Conclusions

After testing the XD3 reinforced concrete samples with or without green inhibitors and two types of plasticizers we can make the following conclusions:

1. Samples A3 and A4 – without calcium nitrate inhibitor, had high porosity and lower corrosion resistance. The samples prepared with the addition of Mapei Dynamon SR 31 superplasticizer [sample A3] showed better resistance to corrosion than samples prepared with Oxydtron admixture [A4].
2. Calcium nitrate inhibitor which was added in the amount of 1% to the samples B3 and B4, did not perform well as an inhibitor and did not improve any properties of concrete samples.
3. In the case of samples C3 and C4 there was no influence of Cl⁻ ions on the properties caused by corrosion because these samples had 3% calcium nitrate as an inhibitor and there was an effective inhibition action towards chloride-induced corrosion at concentrations higher than 1% by mass of cement, by the formation of a strong passive layer on the surface of the steel rebar and this layer prevented the attack of chlorides.

Acknowledgments

We would like to thank everyone who helped us to complete this research in the BorsodChem, Hungary especially Mr. Barnabás

18. D.V. Ribeiro, J.A. Labrincha, M.R. Morelli, Effect of red mud addition on the corrosion parameters of reinforced concrete evaluated by electrochemical methods, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, **5**(4) (2012) 451-467. <http://doi.org/10.1590/S1983-41952012000400004>
19. F.K. Matlob, A. Mohammed, H. Nada Flah, Effect of Using Corrosion Inhibitors on Concrete Properties and Their Activity, *J. Kerbala Univ.* **6**(4), 121-139 (2008).
20. P. Russel, Basics of Concrete Repair and Structural Strengthening, electronic document http://www.sca.org.uk/pdf_word/Penrith%202015/Basics%20of%20Concrete%20Repair%20and%20Structural%20Strengthening.pdf
21. Cti Technical Note C2, Chlorides In Concrete, Cti Consultants Pty Ltd, 2004, pp. 1-3 on the web: <https://web.archive.org/web/20200310221213/https://cticonsultants.com.au/>
22. H. Justnes, E.C. Nygaard, The Influence of Technical Calcium Nitrate Additions on the Chloride Binding Capacity of Cement and the Rate of Chloride Induced Corrosion of Steel Embedded in Mortars, International conference, Corrosion and corrosion protection of steel in concrete; 1994; Sheffield, Sheffield Academic Press, 491-502.
23. H. Justnes, Calcium nitrate as corrosion inhibitor for reinforced concrete, Innovations and Developments In Concrete Materials And Construction: Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 9-11 September 2002, 391-401.
24. R. F. Stratfull, Corrosion Autopsy of a Structurally Unsound Bridge Deck, Highway Research Record 433, Highway Research Board, National Research Council, Washington, DC, 1-11 (1973). (52nd Annual Meeting of the Highway Research Board held in Washington District of Columbia, United States during 22 to 26 January 1973).
25. C. Naish, A. Harker, R.F.A. Carney, Concrete inspection: Interpretation of potential and resistivity measurements, Proceedings from Corrosion of Reinforcement in Concrete, Elsevier Applied Science, 314-332 (1990). 3rd International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, Wishaw, England, May 21-24, 1990
26. C. Andrade, C. Alonso, On-Site Measurements of Corrosion Rate of Reinforcements, *Const. Build. Mater.* **15**, 141-145 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00063-5)
27. B. Eisener, H. Bohni, ASTM STP 1065, Potential Mapping and Corrosion of Steel in Concrete, ASTM, Philadelphia, 143-156 (1990). <http://doi.org/10.1520/STP25021S>
28. S. Jefremczuk, Chloride Ingress and Transport in Cracked Concrete, MSc thesis, Mc Gill University, Canada, 2004. <http://web.archive.org/web/20200310220834/https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/5712m714x>
29. S. Y. Qian, Reinforcing Decay, Canadian Consulting Engineer. <http://web.archive.org/web/20200310220958/https://www.canadianconsulting-engineer.com/features/reinforcing-decay/>

Buzellák. We must also not forget the efforts of the Institute of Metallurgy, University of Miskolc in providing all the possibilities available to us in order to make the research successful.