



מיסודם של
משרד הבינוי והשיכון

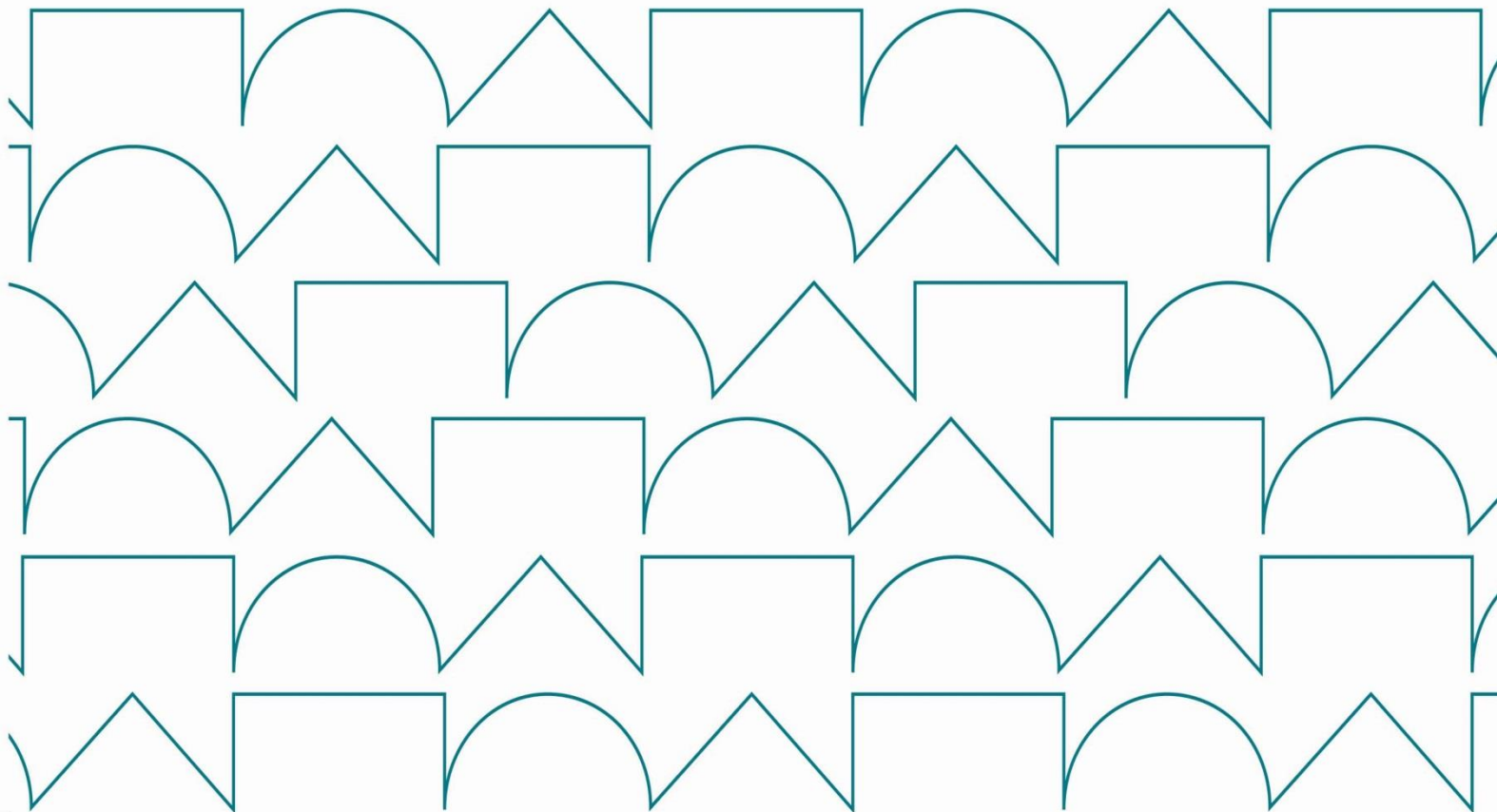


הטכניון - מכון טכנולוגי לישראל
הפקולטה להנדסה אזרחית וסביבתית

המכון הלאומי לחקר הבנייה

**ריכוז הסיליקה המסיסה בבטון עם ובלי
מוספים פוצולנים, והשפעתו על הפסיבציה
של פלדת זיון**

עמית קני אמנון כץ





מיסודם של Founded by

משרד הבינוי והשיכון MINISTRY OF CONSTRUCTION AND HOUSING

הטכניון – מכון טכנולוגי לישראל TECHNION ISRAEL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

הפקולטה להנדסה אזרחית וסביבתית Faculty of Civil & Environmental Engineering

NATIONAL המכון
BUILDING הלאומי
RESEARCH לחקר
INSTITUTE הבנייה

2013009

ריכוז הסליקה המסיסה בבטון עם ובלי מוספים פוצולנים, והשפעתו על הפסיבציה של פלדת זיון

ד"ר עמית קני פרופ"ח אמנון כץ

מלווי מחקר:

אינג' ליאו רובינס ד"ר מוני בן בסט אינג' יוסי סיקולר אינג' יניב קנופ ד"ר רונן כהן

בהזמנת משרד הבינוי והשיכון

הזמנה מס' 4500386280

Copyright © 2011 by A. Katz and A. Kenny the Ministry of Construction and
Housing and the Technion Research and Development Foundation, Ltd, Haifa

דצמבר 2011

חיפה

כסלו תשע"ב

למען הסר ספק מודגש בזאת כי החוקר, מוסד הטכניון למחקר ולפיתוח בע"מ והטכניון המכון הטכנולוגי לישראל – אינם ולא יהיו אחראים לכל פגיעה ו/או נזק ו/או הוצאות ו/או הפסד, מכל סוג ומין, שנגרם או עלול להיגרם לרכוש ו/או לגוף, כתוצאה ישירה או עקיפה, למקבל הדו"ח או לצד ג' כלשהו, עקב דו"ח זה או בהקשר אליו, לרבות בשל יישום האמור בו.

תוכן עניינים

.....	תקציר
3.....	מבוא
5.....	חשיבות המחקר
6.....	שיטות
6.....	חומרים
7.....	מדידת הסיליקה המסיסה
8.....	מיצוי תמיסת מי נקבים
10.....	תיקוף המדידות
10.....	מדידות אלקטרו כימיות
10.....	מדגמים
10.....	מעקב אחר פוטנציאלים במעגל הפתוח
11.....	מדידת אימפדנס (EIS)
11.....	מדגמים משופרים
11.....	מדידות עקום שינוי פוטנציאל מחזורי (cyclic voltametry)
14.....	תוכנית ניסויים
15.....	תוצאות ודיון
15.....	מיצוי בטונים
15.....	תערובות עם מיקרו-סיליקה
18.....	תערובות עם אפר פחם
19.....	תיקוף
22.....	מדידות אלקטרו כימיות
22.....	שינוי של הפוטנציאל עם הזמן
22.....	שינוי הפוטנציאל עם ריכוז הכלוריד במדידה לאורך זמן
23.....	שינוי הפוטנציאל עם ריכוז הכלוריד במדידה מהירה
26.....	מעגל אקוויוולנטי
26.....	שינוי של R_p עם הזמן
27.....	קשר בין הפרמטרים הנמדדים, ויחוס לתוצאות בתערובות בטון ממחקר קודם
28.....	השפעת ריכוז הכלוריד על ההתנגדות לפולריזציה
29.....	שינוי פוטנציאל מחזורי
29.....	ניסוי בתמיסה ללא כלורידים
33.....	השפעת שינוי ריכוז הכלורידים בתמיסה
35.....	תוצאות עם קורוזיה אקטיבית
38.....	ניתוח כמותי
39.....	מסקנות
41.....	רשימת ספרות
.....	ABSTRACT

תקציר

קורוזיה של ברזל הזיון היא הגורם המגביל את הקיים של מבני בטון מזוין, ובשל כך היא גורם משמעותי בהגדלת עלות מחזור החיים של המבנה. קורוזיה אקטיבית של פלדת הזיון מתרחשת לאחר חשיפה של הפלדה לכלוריד, או קרבונציה של הבטון. בתצפיות שדה ומחקרי מעבדה, הופיעו אינדיקציות כי לתכולת הסיליקה המסיסה בבטון השפעה על עמידות הפלדה כנגד גורמים מזיקים. הסיליקה המסיסה מתרכבת עם הברזל שעובר חמצון, ויוצרת שכבת הגנה עמידה, גם בסביבה חומצית. יתרון זה, שמנוצל במספר מעכבי קורוזיה מסחריים, יכול להיות מנוצל גם במבני בטון, תוך כדי ניצול תכונות מרכיבי הבטון, ללא עלויות נוספות. למרות האינדיקציות הנזכרות, לא נעשו עבודות כדי לבדוק את השפעת ריכוז הסיליקה המסיסה בבטון על עמידות הפלדה כנגד קורוזיה. מטרת מחקר זה הן:

- בדיקה כמותית של ריכוזי הסיליקה המסיסה לאורך חיי הבטון בתערובות בטון שונות
 - בדיקת השפעת ריכוז הסיליקה על אופי הפסיבציה והעמידות בכלורידים של פלדת הזיון.
- בחלקו הראשון של המחקר הוכנו תערובות עיסה צמנטית ביחס מים לצמנט קבוע עם תוספות משתנות של תוספים פוצלנים: מיקרו-סיליקה ואפר פחם. התערובות הקשורות מוצו תחת לחץ בגיל מאוחר (בגיל 6 עד 9 חודשים) והרכב תמיסת הנקבים שלהם נבדק.
- בחלקו השני של המחקר, נבדקה התנהגותה של פלדת זיון בתמיסות המכילות טווח ריכוזי סיליקט החופף לזה שנמצא בתמיסת הנקבים. ההתנהגות של הפלדה נבדקה במספר שיטות שונות: מעקב אחר הפוטנציאל האלקטרוכימי במעגל פתוח לאורך זמן, כאשר ריכוז הכלוריד השתנה לאורך הזמן בקצב איטי או מהיר, ספקטרום אימפדנס אלקטרוכימי, וגרף פוטנציאל-זרם, כאשר הפוטנציאל האלקטרוכימי משתנה באופן מבוקר.
- נמצא כי ריכוז הסיליקה המסיסה משתנה עד כדי שלושה סדרי גודל כאשר נעשית הוספה של מוסף פוצלני לתערובת הצמנטית. השינוי אינו חד-חד-ערכי. ריכוז הסיליקה הנמוך ביותר התקבל ללא כל שימוש במוסף פוצלני, ואילו הריכוז הגבוה ביותר התקבל בתוספת מיקרו-סיליקה של 20% ממשקל הצמנט, ותוספת גדולה יותר של מיקרו-סיליקה הביאה לירידה בריכוז הסיליקה המסיסה.
- התוצאות של בדיקות להתנהגות פלדת הזיון בתמיסות שונות, שנעשו לאורך זמן ארוך, מושפעות מפגמים מיקרוסקופיים באלקטרודות (דגמים של פלדת זיון), יותר מאשר מהסביבה הכימית עצמה. לאור כך, המסקנות הסופיות מתבססות על שינוי מהיר בריכוז הכלוריד, ומדידות זרם בשינוי פוטנציאל מבוקר. נמצא, כי במצב הפסיבי, ריכוז הכלוריד לכשעצמו הוא בעל השפעה מזערית על הפוטנציאל האלקטרוכימי של פלדת הזיון. עם זאת ככול שריכוז הכלוריד עולה, זרם הקורוזיה עולה (אף כי הוא נותר נמוך מזרם הקורוזיה המוגדר אקטיבי). שינוי זה בזרם הקורוזיה עשוי ליצור קיטוב ריכוזים, וירידה מקומית ב-pH בפגמים על פני הפלדה. ירידה זו ב-pH מביאה לעליה נקודתית בזרם הקורוזיה, מה שמביא לתחילתה של קורוזית גימום (pitting).

בריכוזי סיליקט גבוהים, קצב הקורוזיה במצב הפסיבי נמוך משמעותית מזה שנמדד בריכוז סיליקט נמוך, ונע מ- 10^{-6} אמפר לסמ"ר עבור תמיסה ללא סיליקט עד 10^{-16} אמפר לסמ"ר עבור תמיסה עם ריכוז של 100 חל"מ סיליקט (כסיליקון). קצב הקורוזיה בתוך גומה בזמן היווצרות הגומה נמצא כ- 10^{-2} - 10^{-3} אמפר לסמ"ר, וקצב הקורוזיה האקטיבית בתוך הגומות נמצא כ- 10^{-5} - 10^{-4} אמפר לסמ"ר, ללא תלות בריכוז הסיליקט. תוצאות אלו מתיישבות עם ממצאים אחרים בספרות.

בריכוזי הסיליקט הגבוה ביותר, 1 גר' לליטר (כסיליקון), התקבלה פסיבציה ספונטנית גם בריכוז מלח של 20% (משקלית). מסיבה זו לא ניתן היה להפיק נתונים כמותיים להיווצרות גומות וקצב קורוזיה בגומות בריכוז סיליקט זה.

למרות התוצאות המובהקות המראות כי ריכוז סיליקט גבוה משפר את ההגנה על הפלדה, נדרש המשך מחקר על-מנת לכמת את השפעת ריכוזי הסיליקט בריכוזי כלוריד שונים וערכי הגבה שונים, ועל-מנת ללמוד כיצד ניתן לשלוט על ריכוזי הסיליקט המסיסה באמצעים שיהיו ישימים בתעשיית הבטון המובא.

מבוא

קורוזיה של ברזל הזיון מהווה מרכיב עיקרי בעלות מבני בטון מזוין, ומגיע לרבע אחוז מהתל"ג (16.6 ביליון דולר לשנה בארה"ב בלבד) [Koch et al. 2001], שהם בהתאמה לישראל נזק של 179 מליון ₪ בשנה (ע"פ התל"ג ב- 2008) [למ"ס 2009]. הגורמים העיקריים לקורוזיה של ברזל הזיון הם קרבונציה וחדירת כלורידים, כשהאחרון הוא הדומיננטי ביניהם. חדירת כלורידים לבטון היא הגורם העיקרי לקורוזיה במבנים לאורך חופים. מרבית הבניה בארץ מרוכזת לאורך חופי הים התיכון, ולכן הגנה כנגד קורוזיה הנגרמת מחדירת כלורידים חשובה ביותר לבניה בארץ. בסקר מבנים לאורך החוף, שנערך ביפן, נתגלה שדווקא במבנים בהם מופיעה סדיקה עקב תגובה בין אגרגטים, המכילים סיליקה אקטיבית, לבין העיסה הצמנטית האלקלית, לא הופיעו סימני קורוזיה [Kawamura and Singhal 1998]. במחקר מעבדתי שנעשה בעקבות תצפית זו, נמצא שעבור יחס מסוים בין אלקליות הצמנט לבין תכולת האגרגטים המגיבים, מקבלים הגנה טובה יותר כנגד קורוזיה של פלדת הזיון. התגובה של האגרגטים הפעילים עם תמיסת הנקבים דומה לתגובה פוצולנית. בתגובה זו, הסיליקה מתמוססת ושוקעת מחדש בצורה של גל, דומה לגל הצמנטי.

במחקרים רבים שנעשו בנושא קורוזיה של פלדה בבטון, נעשה שימוש בתמיסת נקבים מדומה, שהייתה מורכבת מתמיסת סיד רוויה בתוספת מימת הנתרן. מחקרים אלו, הראו רגישות גדולה יותר לכלוריד מאשר מחקרים שנעשו בבטון [Izquierdo et al. 2004]. פריירה ושותפיו הראו שתכונות שכבת הפסיבציה המגנה על פלדת הזיון, שנוצרת בתמיסת נקבים אמיתית שונה לחלוטין מזו המתקבלת בתמיסות, שהיה נהוג להניח כי הן מדמות את תמיסת הנקבים [Ferreira et al. 1998]. אמרל ומולר הראו שבתמיסות בסיסיות ובנוכחות סיליקה מסיסה בריכוזים גבוהים, מתקבלת שכבת הגנה על ברזל [Muller and Amaral 1999]. שכבת הגנה זו עשויה להגן היטב על הפלדה, אף בנוכחות כלורידים.

יון הסיליקט גדול מיוני ההידרוקסיד והכלוריד, ולכן הוא נספח באופן מועדף לפני שטח של מוצקים. מסיבה זו, כאשר יש סיליקט מסיס בתמיסת הנקבים, הוא ימצא ספוח על-פני הפלדה בריכוז יחסי גבוה מזה של יונים אחרים. במצב זה, כאשר הברזל מתחמצן, הסבירות לקבלת פרום-סיליקט גדולה יותר מאשר קבלת פרום-אוקסיד או פרום-כלוריד. פרום-סיליקט יכול ליצור שכבת הגנה (פסיבציה) על-פני הפלדה, שעמידה עד לערך הגבה $pH=2$ (סביבה חומצית ביותר שאינה צפויה בבטון). עמידות בערך הגנה כזה משמעותה עמידות גם בבטון שעבר קרבונציה (ערך הגבה של כ- 8.4). מסיבה זו אינה ביטורים על-בסיס סיליקטים משמשים בתעשייה [Dreja and Poethkow 2007, Nakajima et al. 2003]. מנגנון זה יכול להסביר את שכבת הפסיבציה השונה שמתקבלת בתמיסת נקבים אמיתית, ואת העמידות של ברזל ופלדה כנגד קורוזיה שהתקבלה בתמיסת סיליקה בבטונים באופן כללי, ובבטונים שמכילים אגרגטים ראקטיביים בפרט.

חומרי המליטה המצויים בשימוש, כגון צמנט פורטלנד, מבוססי מינרלים של תחמוצות סידן וסיליקון. בתהליך ההידרציה, המינרלים הסיליקטים בצמנט (אליט ובלוט) מתמוססים, ושוקעים

כגל צמנטי, תוך שחרור עודף סיד כבוי. ריכוז הסיליקה המסיסה, שנותרת בתמיסת הנקבים, תלוי בשיווי משקל של הגל הצמנטי שנוצר עם התמיסה. מכיוון ששיווי המשקל של מוצק בתמיסה מוגדר דרך מכפלת מסיסות, ככול שריכוז הסיד נמוך יותר, כך צפוי ריכוז הסיליקה גבוה יותר. ירידה של תכולת הסיד בתמיסת הנקבים המתקבלת על-ידי שיקוע שניוני של הסיד בתגובה עם חומרים פוצולנים. חלק ממנגנון התגובה הפוצולנית הוא התמוססות סיליקה מתוסף פוצולני למי הנקבים. תערובות צמנט וחומרים פוצולנים שונות מגיעות לריכוזי שיווי משקל שונים [Massazza 1998]. ניצול הסיליקה, הקיימת כבר בחומרים הקונבנציונלים המשמשים בצורה נרחבת בבניה בארץ (צמנט-פורטלנד, אפר פחם, סיגים טחונים, ומיקרו-סיליקה) להשגת הגנה טובה יותר לפלדת הזיון, מתבקשת מאליה.

מעט מחקרים נעשו בנושא ריכוז הסיליקה המסיסה בתמיסת הפורות, ורק אחד בדק את ריכוז הסיליקה בתמיסת הפורות של עיסה צמנטית "בוגרת" (מעל גיל 3 ימים) [Rothstein et al. 2002]. מחקר זה מצא הבדל של סדר גודל בריכוז הסיליקה המסיסה בין צמנט פורטלנד רגיל וצמנט פורטלנד לבן. די בעובדה זו כדי להבין שניתן להשפיע על ריכוז הסיליקה המסיסה ע"י שינוי הרכב הצמנט או תערובת חומרי המליטה, אך דרוש מחקר מדעי נוסף, על-מנת ללמוד כיצד יש לעשות זאת.

כמו-כן, המחקרים של מולר ואמרל [Muller and Amaral 1999] בנושא ההשפעה של סיליקה מסיסה בסביבה בסיסית על פסיבציה של ברזל נעשו בתנאים שונים מהותית מהמצב המצוי בבטון. לכן יש צורך בלימוד הקשר בין הגורמים בתנאים המתקיימים בבטון. מחקר זה מבקש לכמת את השפעת ריכוז הסיליקה המסיסה האן-אורגנית בריכוזים נמוכים (כפי שמופיעה בבטון), על רגישות פלדת זיון לקורוזיה, ואת השפעת הרכב צמנט מעורב על ריכוז הסיליקה המסיסה בנקבים. תוצאות מחקר זה יאפשרו יצירת תערובות צמנט ובטון שיגנו טוב יותר על פלדת הזיון כנגד קורוזיה.

חשיבות המחקר

מחקר זה משלים נדבך נוסף בידע הדרוש לחיזוי ודחיה של תחילת קורוזיה במבני בטון מזוין. הידע הקיים מכסה את נושא הדיפוזיה של גורמים אגרסיביים והשפעת המיקרו-מבנה של הבטון על תחילת הקורוזיה. השלמת הידע בנוגע להשפעת הכימיה של המערכת הצמנטית תיתן תמונה שלמה של תהליך תחילת הקורוזיה בבטון מזוין.

ניתן להשתמש בתוצאות מחקר זה לפיתוח של חומרי מליטה היוצרים סביבה בעלת עמידות גבוה כנגד קורוזיה של פלדת הזיון. לשימוש בחומרי מליטה כאלה צפויה השפעה על עלויות התחזוקה של מבני בטון מזוין בעשרות השנים הקרובות. כל הפחתה של נזקי הקורוזיה במבני בטון מזוין בעשרה אחוזים, צפויה לחסוך למשק 17.8 מליון ₪ בשנה (ע"פ התל"ג ב- 2008). מכיוון שכמות המבנים בארץ והתל"ג בארץ נמצאים בעליה מתמדת ותכנון בניינים חדשים נעשה לקיים אף של מעל לחמישים שנה, החיסכון העתידי למשק בעלויות שיקום ותחזוקה עולה מאות מונים.

לתוצאות מחקר זה אפשרויות ישום לא רק בבניה של מבנים חדשים, אלא אף בשיפוץ ושיקום של מבנים קיימים. בכך, התועלת צפויה כבר בטווחי זמן קצרים יותר. נקודה זו משמעותית ביותר לאור העובדה שבתקופה זו מבני הבטון שהוקמו בעשורים הראשונים לקום המדינה הגיעו לגיל בו נדרשות עבודות שיקום ושיפוץ נרחבות.

שיטות

חומרים

לצורך העבודה נעשה שימוש בצמנט פורטלנד מסוג CEM I 52.5 N. הרכב ותכונות הצמנט מופיעות בטבלה 1.

לצורך העבודה נעשה שימוש במיקרו-סיליקה תוצרת ELKEM, נורבגיה, בהרכב המופיע בטבלה 2.

לצורך העבודה נעשה שימוש באפר פחם בעל אקטיביות פוצלנית לחוזק של 80% (לפי ASTM C 311) הרכב האפר הפחם מופיע בטבלה 1.

מלאן גיר ששימש לתערובות מסוג AVGIL 510, תוצרת כפר גלעדי בהרכב המופיע בטבלה 3.

טבלה 1 – הרכבים כימיים של צמנט ואפר פחם ששימשו במחקר

CEM I 52.5 N	אפר פחם	מרכיב
62.49	9.43	CaO
18.73	40.55	SiO ₂
5.37	29.40	Al ₂ O ₃
3.61	3.62	Fe ₂ O ₃
1.13	2.22	MgO
0.35	1.51	TiO ₂
0.45	0.76	K ₂ O
0.21	0.29	N ₂ O
0.45	1.79	P ₂ O ₅
0.04	0.07	Mn ₂ O ₃
2.55	0.40	SO ₃
1.26	5.32	LOI 600
3.16	0.68	LOI 950
4.42	6.00	LOI total

טבלה 2 – הרכב ותכונות מיקרו סיליקה Elkem microsilica grade 940 (ע"פ נתוני יצרן)

תכולה	מרכיב
>90%	SiO ₂
<1%	H ₂ O
<3%	הפסד בקליה

טבלה 3 – הרכב מלאן גיר AVGIL 510 (ע"פ נתוני יצרן)

תכולה	מרכיב
99.40%	CaCO ₃
0.20%	SiO ₂
0.06%	MgO
0.02%	Fe ₂ O ₃
0.05%	Al ₂ O ₃
0.03%	סולפטים
0.27%	רטיבות
43.60%	הפסד בקליה

מדידת הסיליקה המסיסה

מדגמים לבדיקת הסיליקה המסיסה הכילו: צמנט, מים, מיקרו-סיליקה, ואבקת גיר. כמות הצמנט והמים נותרה קבועה. המיקרו-סיליקה שימשה כמודל לערב פוצולני. אבקת הגיר שימשה להסמכת התערובת ומניעת סרגציה. אבקת הגיר הוחלפה ע"י מיקרו-סיליקה לשמירה על כמות אבקות קבועה. בתכולות גבוהות של תוספים פוצולנים, כמות האבקות יורדת, מכיוון שכבר אין אבקת גיר, ויחס מים לצמנט נותר קבוע. המדגמים הוכנו בהרכבים לפי הטבלה הבאה:

טבלה 4 – הרכבי תערובות עם מיקרו-סיליקה

סימון	צמנט (גר')	מים (גר')	אבקת גיר (גר')	מיקרו-סיליקה (גר')
SF0	1000	650	350	0
SF5	1000	650	300	50
SF10	1000	650	250	100
SF15	1000	650	200	150
SF20	1000	650	150	200
SF25	1000	650	100	250
SF30	1000	650	50	300
SF35	1000	650	0	350
SF40	1000	650	0	400

כדי לבדוק עד כמה המיקרו-סיליקה מהווה מודל לחומרים פוצולנים אחרים, הוכנו גם תערובות עם אפר פחם בהרכבים לפי טבלה 5.

טבלה 5 – הרכבי תערובת עם אפר פחם

סימון	צמנט (גר')	מים (גר')	אבקת גיר (גר')	אפר פחם (גר')
FA10	1000	650	250	100
FA20	1000	650	150	200
FA30	1000	650	50	300
FA40	1000	650	0	400

החומרים היבשים הוכנסו לקערה. אחריהם הוספו המים. לאחר דקה, החומרים נבחנו במשך דקה. החומר שנדבק לדפנות הקערה גורד ועורבב מחדש בתערובת בעזרת כף. התערובת נבחשה עוד שתי דקות לקבלת קרם אחיד ויציב. המדגמים נוצקו לתוך מבחנות צנטריפוגה של 50 סמ"ק, תוך שימוש ברטט קל ע"י הקשה עם המבחנה על עצם קשיח. המבחנות נפקקו ונשמרו בטמפרטורה של 20 מע"צ עד למועד המיצוי בגיל 6 עד 9 חודשים.

מיצוי תמיסת מי נקבים

מיצוי תמיסת הנקבים נעשה בגיל 6 עד 9 חודשים, ע"י לחיצה של הדוגמה במתקן יעודי בכח של 27 טון (ציור 1 וציור 2). כמות הנוזל המופק בשיטה זו היא כשני סמ"ק לדוגמה (לפי שקילה לפני ואחרי של הדוגמה). כ- 1.5 סמ"ק מהנוזל נאסף במזרק. הנוזל סונן במסנן 220 ננו-מטר, כדי להרחיק מוצקים שעשויים להתמוסס במיהול, או לפגוע בצידוד האנליטי. כדי להגיע לכמות תמיסה מספקת לאנליזה כימית, התמיסה נמהלה במים נטולי יונים ביחס מקורב של 10:1. מדידת pH ואנליזה של יונים ב- ICP נעשתה על התמיסה המהולה. אנליזה ב- ICP נעשתה גם למים המיהול נטולי היונים על-מנת להבטיח את אמינות התוצאות. ריכוזי הסיליקט, הברזל, והסידן במי המיהול הם בסדר גודל של שגיאת המדידה ונמוכים במספר סדרי גודל מהריכוזים שהתקבלו במיצוי בטונים.

ה- pH בתמיסת הנקבים חושב ע"י ה- pOH בהתחשב בפקטור המיהול, לפי שימוש במשוואות הבאות:

$$[\text{OH}]_{\text{pore solution}} = [\text{OH}]_{\text{measured}}/\text{dilution}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}])$$

כאשר dilution הוא פקטור המיהול, $[OH]$ ריכוז ההידרוקסיד, pore solution – בתמיסת הנקבים, measured – מדוד.



ציור 1 – חלקי המכשיר לסחיטת בטון



ציור 2 – המכשיר לסחיטת בטון בפעולה

תיקוף המדידות

מכיוון שתמיסת הנקבים עשויה לעבור קרבונציה בזמן המיצוי, נבדקה השפעת הזמן הפתוח של טיפות תמיסת פורות מדומה על ה-pH הנמדד, כאשר איסוף הדוגמה ובדיקתה דומים לאלו של איסוף ובדיקת מי הנקבים ממתקן המיצוי. ע"ג משטח פלסטיק פוזרו טיפות בעלות קוטר של כ- 1 מ"מ עד 2 מ"מ של תמיסת סודיום סיליקט 84 חל"מ, ב-pH=13.

כל 5 דקות נאספו טיפות בנפח של כ- 0.5 מ"ל לתוך מזרק. התמיסה נמהלה לכ- 10 מ"ל ונמדד בה ה-pH, ע"י אלקטרודת pH.

תיקוף יחסית לשיטות אחרות נעשה ע"י כתישה של 5 גר' דוגמת בטון, הוספה של 10 מ"ל מים, נייעור במשך שעתיים, ומדידת pH, בדומה ל- Räsänen and Penttala 2004. לאחר יומיים, התערובת סוננה, נמדד שוב ה-pH, ובוצעה אנליזה ב- ICP.

מדידות אלקטרו כימיות

מדגמים

הוכנו אלקטרודות ע"י כרסום פלדת זיון לקוטר של 10 מ"מ, ואורך של 2 ס"מ. הפלדה הוכנסה לתבנית המכילה מגרעת המבטיחה מרכזו של הפלדה. לתוך התבניות נוצק אפוקסי בואקום. לאחר התקשות האפוקסי, האלקטרודות לוטשו עד לאיכות 800 great.

מעקב אחר פוטנציאלים במעגל הפתוח

הוכנו תמיסה בריכוז סיליקט של 1000 חל"מ (כסיליקון) ע"י מיהול מי זכוכית. מתמיסה זו הוכנו תמיסות עם ריכוזי סיליקט של 0, 10, 84 ו- 1000 חל"מ (כסיליקון) ע"י מיהול. התמיסות הובאו ל-pH 13 ע"י הוספת סודיום הידרוקסיד.

3 אלקטרודות הוכנסו לכל תמיסה. הפוטנציאל האלקטרוכימי שלהן כנגד אלקטרודת קלומל (SCE) נוטר לאורך הזמן, ומספר ספקטרומים מיצגים של אימפדנס נמדדו לכל האלקטרודות.

לאחר שלא נצפה שינוי תלוי זמן (כאשר האלקטרודות נותרו טבולות בתמיסות), האלקטרודות הועברו לתמיסות בעלות ריכוזי NaCl הולכים וגדלים. הפוטנציאלים וספקטרום האימפדנס נמדדו לאחר ההעברה, ובזמנים שונים עד לקבלת התייצבות. לאחר ההתייצבות, ריכוז ה-NaCl הועלה ופרוצדורת המדידות חזרה על עצמה.

מאחר שבכל הדוגמאות שנבדקו השיטה המצוינת למעלה התגלתה קורוזיית גימום בין הפלדה לאפוקסי, נבדק הפוטנציאל האלקטרוכימי של הפלדה בתמיסות השונות בריכוזי מלח שונים בטווח של עד 30 דקות לאחר הוספת המלח. זאת בהתבסס על ההנחה כי אם הרכב התמיסה גורם לפגיעה בפסיבציה יש לראות שינוי בפוטנציאל, מיידית או עד לכל היותר 30 דקות, וכך אף להימנע מבעיה של קורוזיה מקומית במגע של הפלדה באפוקסי. לצורך בדיקה זו הוכנו תמיסות בריכוזי סיליקט של 0, 10, 100, 1000 חל"מ (כסיליקון).

מדידת אימפדנס (EIS)

האימפדנס נמדד במתקן שנבנה לצורך הבדיקה. המתקן מוודא מיקום קבוע של אלקטרודות הפלדה (WE) יחסית לאלקטרודת הפלטינה (CE). המדידה נעשתה בין 100 קילו-הרץ ל-10 מילי-הרץ, באמפליטודה ממוצעת של 10 מילי-וולט. 12 תדרים נמדדו לכל עשור. ספקטרום האימפדנס הותאם למעגלים אקוויולנטים על-ידי שימוש בפונקציה zfit בתוכנת MATLAB. מעגל אקוויולנטי הוא מעגל חשמלי, שהרכיבים שלו מתאימים לתופעות אלקטרו כימיות במערכת. הרכיבים של מעגל אקוויולנטי הם - R - נגד, R_p - התנגדות פולריזציה, R_s - התנגדות התמיסה, C - קבל, CPE - constant phase element - רכיב אלקטרוכימי. ה-CPE מכיל שני פרמטרים. הפרמטר החשוב ב-CPE הוא n. כאשר n שווה לאפס ה-CPE הוא נגד. כאשר ה-n שווה למינוס אחד, ה-CPE הוא קבל. כאשר n שווה למינוס חצי זו ההתנהגות החשמלית של דיפוזיה. כאשר n הוא מספר שלילי אחר מתייחסים אליו כאל דיפוזיה שסוטה מחוק פיק, או כאל תופעה שנגרמת מנקבוביות של פני השטח. למעשה במקרים אלו לא ברור מה המשמעות הכימו-פיסיקלית של ה-CPE.

מדגמים משופרים

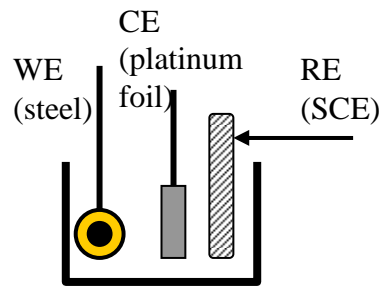
לאחר שברכיזי NaCl של 2% ומעלה הופיע קורוזית גימום בין האפוקסי לבין הפלדה, הוכנו מדגמים חדשים בפרוצדורה הבאה: פלדת הזיון נחרטה למימדים המתאימים. בצד אחד של גליל הפלדה נקדח קדח והוברזה הברגה. חוט חשמלי חובר לגליל ע"י שימוש בבורג. הגלילים נשטפו באצטון והושרו בתמיסת סיליקט בריכוז 1000 חל"מ (כסיליקון) בעלת pH 13, למשך יום. לאחר מכן, הגלילים נשטפו במים מזוקקים ובאצטון. הגלילים יובשו ע"י שימוש במיבש שער. הגלילים הוכנסו לתבניות המכילות מגרעת למרכז הגליל. לתוך התבניות נוצק אפוקסי בואקום. לאחר התקשות האפוקסי, המדגמים לוטשו עד לאיכות 800 great.

מדידות עקום שינוי פוטנציאל מחזורי (cyclic voltametry)

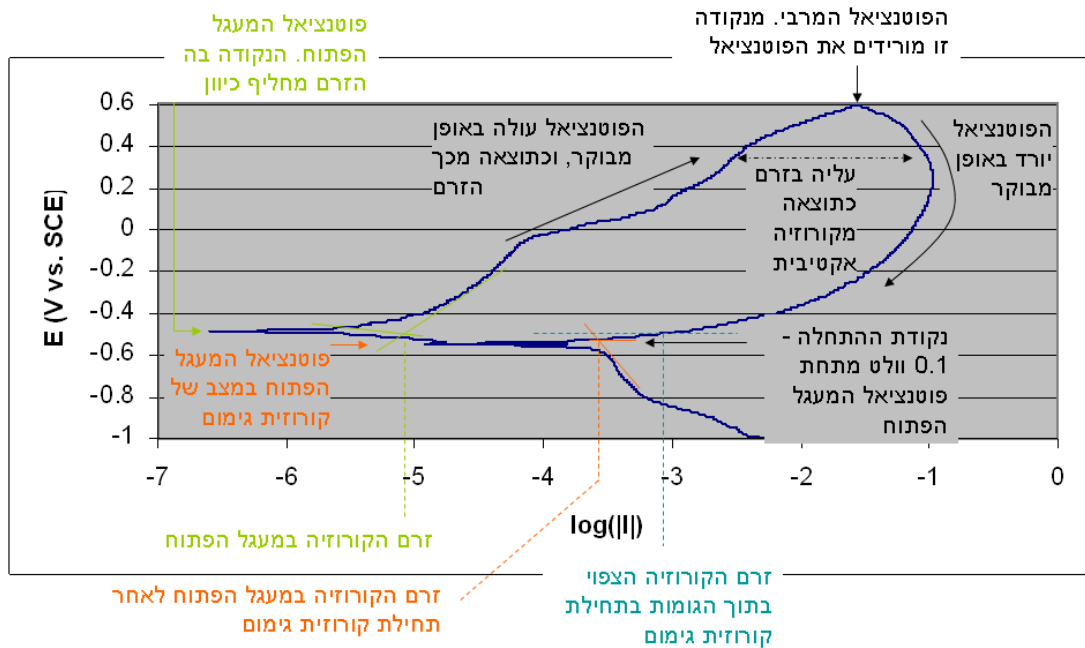
כדי להימנע מקורוזית גימום, הוחלט לעבור לבדיקות אלקטרו כימיות ללא השריה ממושכת בתמיסת מלח. השיטה שנבחרה היא מדידה של הזרם המתקבל בשינוי פוטנציאל אלקטרוכימי של הפלדה מפוטנציאל שהוא מעט נמוך מהפוטנציאל החופשי, לפוטנציאל שהוא גבוה בהרבה, וחזרה. בהנחה שהפוטנציאל הגבוה גורם ליצירת קורוזיה אקטיבית בכל פני השטח של האלקטרודה, הזרם המתקבל בפוטנציאל שהיה הפוטנציאל החופשי (open circuit potential - OCP) של האלקטרודה בשלב החזרה הוא הזרם המתאים לזרם הדרוש בתוך חריר לתחילת קורוזיה אקטיבית (Davidov 2008). ככול שזרם זה גבוה יותר, כך הפסיבציה טובה יותר. מתוך הקשרים הידועים בין pH, עומק חרירים, וערך הסף של כלורידים לתחילת קורוזיה (Kenny 1976, 2012, Galvele), יהיה ניתן להשתמש בתוצאה המתקבלת ממדידה זו כדי לשער מה תהיה השפעת ריכוז הסיליקה, וה-pH על ערך הסף של כלורידים לתחילת קורוזיה.

בשינוי פוטנציאל מחזורי משנים באופן מבוקר את הפוטנציאל האלקטרוכימי של האלקטרודה הנבדקת (WE), כנגד הפוטנציאל של אלקטרודת רפרנס (RE). כדי ליצור שינוי פוטנציאל מועבר זרם חשמלי בין האלקטרודה הנבדקת לאלקטרודה נגדית אינרטי (CE) (ציור 3). הזרם המתקבל עבור כל הפרש פוטנציאלים נמדד כאשר מעלים את הפוטנציאל וכאשר מורידים אותו.

את התוצאות נהוג להציג על גרף של פוטנציאל כנגד הלוגריתם של הזרם בערכו המוחלט (מכיוון שהשינויים הם בסדרי גודל, ובכדי להציג זרם שלילי). הצטלבות הקווים המקרבים את השיפועים באזור בו הזרם מחליף את כיוונו מציינת את זרם הקורוזיה הצפוי במעגל הפתוח בפוטנציאל זה. צפיפות הזרם המתקבלת בפוטנציאל המעגל הפתוח, לאחר תחילת קורוזיית גימום (הזרם חלקי השטח שעבר קורוזיית גימום) מהווה מדד לצפיפות הזרם בזמן היווצרות קורוזיית גימום במעגל פתוח (ללא האילוץ של שינוי הפוטנציאל). (Davidov 2008, ציור 4)



ציור 3 – מערך הניסוי



ציור 4 – הצגה וניתוח של תוצאות שינוי פוטנציאל מחזורי

אלקטרודות עשויות מפלדת זיון רגילה (WE) הושרו לפני הבדיקה בתמיסת פורות מדומה (13), ריכוזי סיליקט ע"פ טבלה 6) ונבדקו. כאשר בוצע ניסוי ללא תוספת כלוריד, התקבלה הגדלה של שכבת הפסיביציה (שניתן לזהות אותה ע"פ ירידה בזרם עבור כל פוטנציאל נתון). בעקבות התוצאות הללו, שונה הניסוי על-ידי הוספת נתרן כלורי (NaCl) על מנת לקבל מעבר לקורוזיה אקטיבית כאשר מגיעים לפוטנציאל מירבי. נעשו מספר חזרות כדי למצוא את ריכוז הנתרן הכלורי הנדרש. ריכוזי ה-NaCl ששימשו לקבלת התוצאות הסופיות מופיעות בטבלה 6.

טבלה 6 – ריכוזי NaCl הסופיים, ששימשו בתמיסות הנקבים המדומות

ריכוז סיליקט [ppm (Si)]	ריכוז NaCl [% w/w]
0	10
10	10
100	15
1000	20

הפוטנציאל התחילי היה 0.1 וולט מתחת לפוטנציאל המעגל הפתוח (הפוטנציאל האלקטרוכימי של האלקטרודה הנבדקת כאשר לא מפעילים עליה אילוץ של זרם או פוטנציאל). מערך זה הפוטנציאל הועלה עד ל-0.6 וולט יחסית לאלקטרודת קלומל רוויה (SCE), והורד עד אשר הניסוי הופסק כאשר כיוון הזרם התהפך בצורה ועלה לפחות בשני סדרי גודל מעל לזרם המינימלי שהתקבל (כאשר הזרם כמעט אפסי, בסדר גודל של ננו אמפר, שגיאת המדידה לא מאפשרת לקבוע בוודאות מה כיוון הזרם). פוטנציאל מקסימלי של 0.6 וולט יחסית ל-SCE נבחר כדי למנוע היווצרות בועות גז על פני האלקטרודות. קצב השינוי של הפוטנציאל האלקטרוכימי היה 10 מילי-וולט לשניה בצעדים של 5 מילי-וולט.

תוכנית ניסויים

המחקר מורכב משני חלקים: חלק ראשון – מציאת טווח ההרכבים של תמיסת הנקבים בתערובות צמנטיות שונות והשפעת הרכב הצמנט על הרכב תמיסת הנקבים. חלק שני – מציאת הקשר בין הרכב תמיסת הנקבים לבין הפסיבציה של פלדת הזיון. חלוקה של המחקר בצורה זו דרושה על-מנת לבדוד את משתני המחקר, ולקצר את זמן המחקר. מחקרים של קורוזיה בדוגמאות בטון אורכים מספר שנים ומושפעים ממספר גורמים בלתי מבוקרים הפוגעים באיכות ואמינות התוצאות.

חלק ראשון

חלק זה מבוצע בשני שלבים: הכנת מדגמי בטון ואנליזה של תמיסת הנקבים.

בשלב הראשון, הוכנו עיסות ביחס מים לצמנט קבוע, כמות צמנט קבועה (CEM I), ויחס תוסף פוצלני (מיקרו-סיליקה או אפר פחם) לצמנט משתנה. מיקרו-סיליקה נבחרה כמודל לחומרים פוצלנים, ולכן יחס המיקרו-סיליקה לצמנט מגיע עד ל-0.4, שהוא מעל למקובל עבור מיקרו-סיליקה, אבל בגבול העליון של המקובל עבור אפר פחם.

חלק שני

הוכנו אלקטרודות מפלדת זיון כדי ללמוד על התנהגות הפלדה בתמיסות המדמות מי נקבים.

ההתנהגות האלקטרוכימית של האלקטרודות נלמדה בריכוזי סיליקט שונים ב- pH 13.

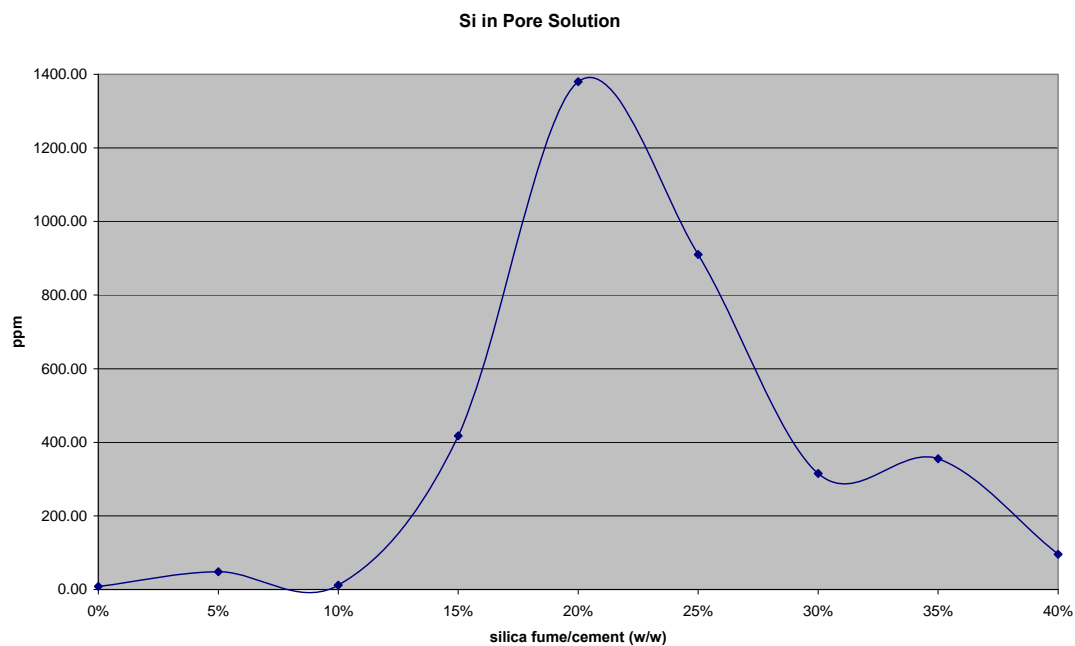
תוצאות ודיון

מיצוי בטונים

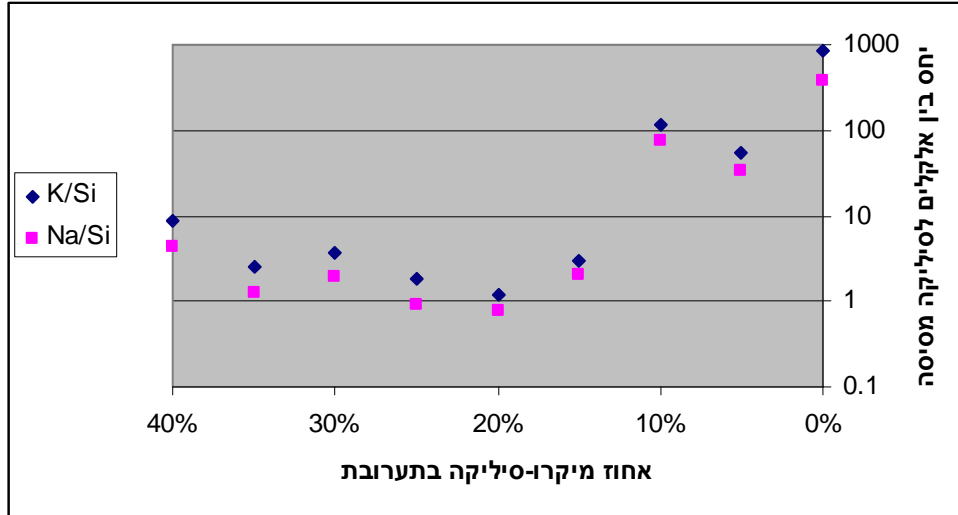
תערובות עם מיקרו-סיליקה

הרכב התערובות וההרכב הכימי של מי הנקבים מופיעים בטבלה 4 ובטבלה 7, בהתאם. ה-pH של המיצויים נע בין 11.44 ל-13.55. ערכים אלו מתאימים למקובל בספרות [Xu and Stark 2005, Asavapisit et al. 1997]. לא ניתן לראות קשר ישיר בין הרכב התערובת לבין ה-pH שלה. מכיוון שה-pH נמדד בתמיסה מהולה וחושב לתמיסה המקורית, יתכן שהמצאות חומצות רב-פרוטיות בתמיסה הטתה את תוצאות המדידה. כדי להגיע לקביעה מדויקת יותר של ה-pH, יש צורך במדידה ישירה (בעיית טכנית, עקב נפח הדוגמאות), או שימוש בחישוב מורכב יותר הלוקח בחשבון את הבאפר המסופק ע"י יוני הסיליקט (בהנחה שיון הסיליקט הוא נותן הבאפר העיקרי, מכיוון שריכוז קרבונט לא נמדד).

ריכוז הסיליקה בדגם ללא מיקרו-סיליקה דומה לזה המדווח בספרות [Rothstein et al. 2002], אבל ריכוזי הסיליקה בדגמים המכילים מיקרו-סיליקה גדולים עשרות מונים. ריכוזי הסיליקט אינו מראה מגמה קבועה עם השינוי בהרכב התערובת. נראה כאילו מתקבל מקסימום של הריכוז עבור 20% סיליקה ממשקל הצמנט (ציור 5). מהנתונים הקיימים, עולה, שלתערובת, שמכילות 15% מיקרו-סיליקה או יותר, יש יחס קבוע בין ריכוזי האלקלים (נתרן ואשלגן) לבין ריכוזי הסיליקה המסיסה (ציור 6).



ציור 5 – ריכוזי הסיליקה המסיסה, כתלות בריכוזי המיקרו-סיליקה בעיסה הצמנטית



ציור 6 - היחס בין ריכוזי האלקלים לריכוזי הסיליקה המסיסה כנגד אחוז המיקרו-סיליקה בתערובת.

ריכוזי האלומיניום, ברזל, ומגנזיום נמוכים מכדי שניתן יהיה להתייחס אליהם. ריכוזי הסידן גבוהים בהרבה מסף המדידה, אבל ריכוזי הסידן נמוך כמעט פי 40 מריכוזי הסידן בתמיסת סיד רוויה. גם ה-pH המתקבל בחלק מהדוגמאות נמוך מה-pH הצפוי בתמיסת סיד רוויה. תוצאה זו מראה שהסידן המסיס נמצא בשיווי-משקל עם מוצקים שאינם פורטלנדיט (סיד כבוי). בעבודה קודמת [Kenny 2012] לא נמצאו בעיסה צמנטית של CEM I גבישים של פורטלנדיט. יש בכך לחזק את ההנחה שמי הפורות אינם נמצאים בשיווי-משקל עם פורטלנדיט.

באשר לריכוזי האלקלים, הסידן והסיליקט, לשמירה על שיווי משקל בין תמיסה למוצק, היינו מצפים שעליה בריכוז אחד מהיונים תגרום לירידה בריכוזי היונים האחרים. תוצאה כזו בשיווי משקל אפשרית רק אם נוצרות פאזות שונות בריכוזים שונים. או, יותר סביר, שהמערכת לא הגיעה לשיווי משקל.

טבלה 7 – הרכב כימי של מי הנקבים בתערובות המכילות מיקרו-סיליקה

Si (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	pH	דוגמה
8.26	3074	0.19	6910	0.65	13.75	6.03	13.55	SF 0
48.31	1638	0.00	2626	0.05	48.82	0.50	13.13	SF5
11.64	868	0.47	1353	0.29	60.43	0.75	12.86	SF10
417.37	830	0.03	1259	0.18	37.13	0.42	11.44	SF15
1379.68	1040	0.12	1638	0.09	57.40	0.94	12.50	SF 20
910.25	847	0.02	1681	0.09	30.74	0.12	11.76	SF 25
315.28	596	0.10	1137	0.33	99.73	1.21	12.64	SF30
355.34	448	0.16	897	0.31	79.98	0.59	11.92	SF35
95.65	414	0.01	817	0.83	26.54	1.06	12.41	SF 40

ניתן להניח שתמיסת הנקבים נמצאת בשיווי משקל עם המוצק השוקע ממנה. במקרה כזה, מכפלת הריכוזים, כאשר כל ריכוז מועלה בחזקה מתאימה, תיתן קבוע, הקרוי קבוע המסיסות ומסומן בסימון k_{sp} . במקום להשתמש בריכוזים עצמם מקובל להשתמש במינוס לוג הערך (ריכוז או קבוע), ולסמן אותו עם האות p. לדוגמה:

$$pk_{sp} = -\log_{10}(k_{sp})$$

אין צורך להשתמש בכל הריכוזים שנמדדו לצורך מציאת קבוע שווי משקל. ריכוזי האלומיניום, ברזל, ומגנזיום נמוכים ביותר ואף השונות שלהם בין הדוגמאות נמוכה. לכן מספיק לצורך העניין להתייחס לריכוזי הסידן, האלקלים והסיליקה. מינוס הלוג של הריכוזים המשמעותיים מופיע בטבלה 8.

טבלה 8 – מינוס לוג הריכוזים המשמעותיים לצורך מציאת קבוע מסיסות

סימון	pH	pCa	pK	pNa	pSi
SF0	13.55	3.46	0.75	0.87	3.53
SF5	13.13	2.91	1.17	1.14	2.76
SF10	12.86	2.82	1.46	1.42	3.38
SF15	11.44	3.03	1.49	1.44	1.82
SF20	12.50	2.84	1.37	1.34	1.30
SF25	11.76	3.11	1.36	1.43	1.48
SF30	12.64	2.60	1.53	1.58	1.94
SF35	11.92	2.70	1.63	1.71	1.89
SF40	12.41	3.18	1.68	1.74	2.46
SF5 במים	12.8	1.90	1.87	1.89	4.51

את המקדמים (החזקות) וקבוע השווי משקל ניתן למצוא ע"י רגרסיה ליניארית. המשוואה המתקבלת:

$$pk_{sp} = 2.67 \cdot pCa + 8.20 \cdot pK - 6.87 \cdot pNa - 0.51 \cdot pSi + pH = 21.13$$

הסטייה של הדוגמאות השונות שמוצו ע"י סחיטה מקבוע זה היא כ- 2.56%, שהם 0.54 ביחידות של pK_{sp} . סטייה זו היא בסדר גודל של השגיאה שנמצאה בבדיקת ה-pH של התמיסה. המיצוי

של SF5 במים חורג מכלל זה. כאשר מסכמים את מכפלת הלוגריתמים שלו לפי הנוסחה למעלה מתקבל 17.87.

ניתן להסיק מהתוצאות הנ"ל מספר דברים:

1. יונים שהסימן לפני המקדם שלהם זהה מופיעים בתמיסה ובמוצק אחד על חשבון השני. לפיכך:

א. סידן ואשלגן באים זה על חשבון זה.

ב. הידרוקסיד, סיליקט, ונתרן באים זה על חשבון זה.

2. תוספת של יונים שהמקדם שלהם בעלי סימן שונה לא תביא לשיקוע.

3. המיצוי המימי אינו בשיווי משקל, או ששיווי המשקל להמסה שונה משיווי המשקל לשיקוע.

סביר להניח שמדובר למעשה במספר מוצקים, כאשר השווי משקל מתקבל עבור קשה התמס מבנייהם, ואילו עבור המיצוי המימי מתקבל ששווי משקל המתאים למוצקים קלי תמס. יש בכך להסביר את העדרם של גבישי סיד בתצפית שנעשתה על עיסה צמנטית, בעוד ידוע כי במי אשפרה מתקבל סיד. הסיד יכול לשיקוע רק כמוצר שניוני לאחר המסת המוצק הראשוני ששקע בעיסה הצמנטית.

לא ניתן להתבסס על מיצוי מימי לקביעת הרכב תמיסת פורות בלתי מופרת. יתכן שההרכב של תמיסת פורות של בטון שעבר מחזורי הרטבה ויבוש שונה מהותית.

תערובות עם אפר פחם

הרכב התערובות וההרכב הכימי של מי הנקבים מופיעים בטבלה 5 ובטבלה 9, בהתאמה. ריכוזי הסיליקה המסיסה בדוגמאות אלה נמוכים משמעותית מהריכוזים בבטונים המכילים מיקרו-סיליקה ודומים לריכוזי הסיליקה המסיסה בטון ללא מוספים פוצולנים (SF0, טבלה 7). גם ה-pH של תערובות אלו דומה ל-pH של תערובות ללא מוספים פוצולנים. הירידה ב-pH אינה משמעותית שכן היא בסדר גודל של שגיאת המדידה. ריכוזי האלקלים (K ו-Na) יורדים עם העליה בתוספת אפר הפחם.

תוצאות הריכוזים מתאימות למשוואת שיווי המשקל המופיעה למעלה, עם סטייה קלה כלפי מטה, 1.3 ביחידות של pK_{sp} (כ-6%). ידוע כי אפר פחם עובר הידרציה בקצב איטי יותר ממיקרו-סיליקה (כ-30% מאפר הפחם מגיב ב-180 הימים הראשונים, בעוד מרבית המיקרו סיליקה מגיבה כבר בשבוע הראשון, לפי Massazza 1998), בנוסף, תכולת הסיליקה באפר הפחם היא כ-40%, לכן יתכן כי רק סדר גודל של 12% מאפר הפחם הגיבו במועד הבדיקה. כדי לבדוק אם לגיל התערובות המכילות אפר פחם, יש השפעה על ריכוזי הסיליקה המסיסה, צריך לחזור על המיצויים בגיל מאוחר יותר.

כמו כן, האקטיביות הפוצולנית הנמוכה של אפר הפחם עשויה להיות משמעותית. לכן מומלץ לחזור על הניסוי עם אפר פחם שונה. גם לטמפרטורת האשפחה בתחילת ההידרציה של צמנט מעורב באפר פחם השפעה משמעותית על ההידרציה של אפר הפחם [Wang et al. 2011]. לכן מומלץ לחזור על הניסוי גם עם אשפחה בטמפרטורות גבוהות יותר. לתוצאות אלו קיימת גם חשיבות לצורך פיתוחים עתידיים של צמנטים מעורבים בעלי תכולה נמוכה של קלינקר.

טבלה 9 – הרכב כימי של מי הנקבים בדוגמאות בטון עם אפר פחם

Si (mg/l)	S (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	pH	סימון
3.89	179.36	3382.39	0.03	6202.63	0.16	149.21	2.53	13.56	FA10
5.97	130.28	2984.24	0.00	5570.73	0.28	35.64	6.18	13.45	FA20
5.12	198.48	2761.20	0.00	5154.03	0.20	61.23	5.47	13.45	FA30
5.80	85.39	2600.61	0.01	4831.16	0.21	70.87	8.01	13.44	FA40

תיקוף

קיים חשש כי תוצאות המדידות של מיצוי מי הנקבים מוטות עקב קרבוניציה בזמן שעובר מתחילת הסחיטה, עד לאיסוף כל טיפות המים במזרק. כמו כן, מאחר שהדוגמה קטנה, ניתן למדוד את ה-pH רק לאחר מיהול הדוגמה. מאחר ויוני פחמה וסיליקט עשויים לשמש כבאפר, לא בהכרח ניתן להשתמש בפקטור המיהול בצורה אמינה לחישוב ה-pH בתמיסה שלא עברה מיהול. לצורך הערכה של השגיאות הנובעות משיטת העבודה, הוכנה תמיסה בעלת הרכב ידוע הדומה לזה שנמצא בתמיסת הנקבים. התמיסה הותזה בטיפות קטנות ע"פ משטח פוליפרופילן ע"מ לדמות את החשיפה לתנאי הסביבה של התמיסות שמוצו ממי הנקבים. התמיסה נאספה בזמנים שונים לאחר ההתזה, בדומה לאיסוף התמיסה מהמכשיר למיצוי בטונים. המיהול וחישוב ה-pH נעשו בצורה זהה.

ה-pH המחושב מתוך המדידה של הדוגמאות המהולות והסטייה מה-pH שנמדד בתמיסה המקורית מופיעים בטבלה 10. הגורם היחידי שנמצא משפיע על השגיאה ב-pH המחושב הוא משך הזמן שטיפות התמיסה היו חשופות לאוויר. לנפח הדוגמה ויחס המיהול לא נמצאה השפעה על השגיאה. גודל השגיאה עד כדי 0.22 יחידות pH.

טבלה 10 – pH מחושב מתוך מדידה בדוגמאות שנלקחו בזמנים שונים.

זמן מהתזה (דקות)	pH מחושב	שגיאה
0	13.17	0.14
5	13.10	0.07
10	13.08	0.05
15	13.07	0.04
20	13.03	0.01
25	13.00	-0.02
30	12.80	-0.22
35	12.88	-0.14

בספרות ניתן למצוא דוגמאות למיצוי של בטון טחון לצורך אנליזה של מי הנקבים (Hong and Glasser 1999, Nielsen et al. 2005). על-מנת לבדוק האם ניתן להשתמש בשיטה זו, במקום בסחיטה ע"י המתקן היעודי, דוגמה SF5 עברה מיצוי בשתי דרכים: ע"י סחיטה וע"י טחינה לאבקה וערבוב עם מים ביחס משקלי של שני חלקים מים לחלק אבקה. ההנחה מאחורי שיטה זו היא שהתמיסה תגיע לשיווי משקל עם המוצקים. ה- pH של התמיסה מהמיצוי השני נמדד פעמיים, פעם לאחר שעתיים של נייעור ושוב כעבור יומיים. ה- pH שהתקבל במדידות השונות מפורט בטבלה 11. ה- pH שהתקבל ממיצוי ע"י הוספת מים נמוך מזה שהתקבל ממיצוי בסחיטה. אין הבדל מהותי ב- pH במיצוי ע"י הוספת מים לאחר שעתיים או יומיים.

טבלה 11 – pH כפי שנמדד בצורות מיצוי שונות

pH	מדידה
13.13	מחושב מתוך מיצוי בסחיטה
12.78	במיצוי ע"י הוספת מים, לאחר שעתיים נייעור
12.80	במיצוי ע"י הוספת מים, כעבור יומיים

ההרכב הכימי של התמיסות ממיצוי ע"י סחיטה או הוספת מים מופיע בטבלה 12. ניכר שריכוזי האלקלים והסיליקה גבוהים בהרבה במיצוי שנעשה בסחיטה, לעומת המיצוי שנעשה ע"י הוספת מים. מכאן, שמומסים אלו נמצאים בשווי משקל או בתהליך שיקוע של מוצקים קשי תמס. ריכוז הסידן במיצוי בסחיטה נמוך ביותר, בעוד בעבור המיצוי ע"י הוספת מים הוא מתקרב לריכוז צפוי

בשווי משקל עם סיד. ההבדל ב-pH אינו מסביר את ההבדל בריכוזים של הסידן, בהנחה שמדובר בשווי משקל עם סיד. הסבר אפשרי לכך הוא שלפני הוספת המים, ריכוז הסידן המומס מוגבל ע"י שווי משקל עם סיליקט, או אלקלי סיליקט.

ניתן לסכם, כי מיצוי ע"י הוספת מים אינו יכול לשמש לצורך בדיקת ריכוזי המומסים בתמיסת הנקבים.

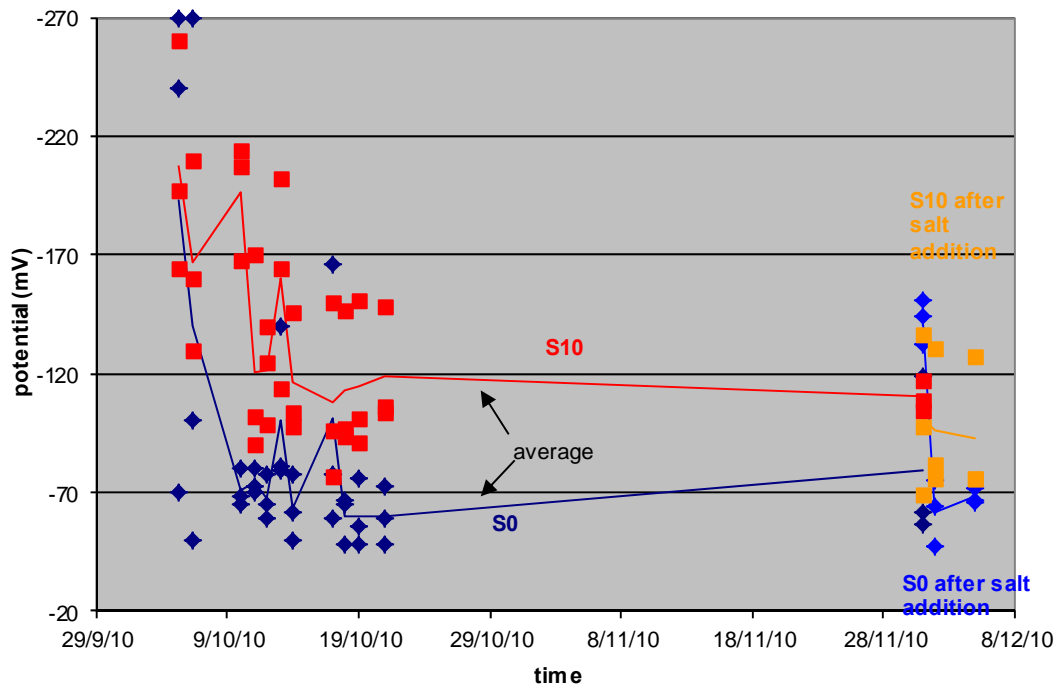
טבלה 12 – הרכב כימי של תמיסות מצורות מיצוי שונות

Si (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	Al (mg/l)	SF5
48.31	1638	0	2626	0.05	48.8	0.50	מיצוי בסחיטה
0.853	292	0	532	0.004	506.1	0.11	מיצוי ע"י הוספת מים

מדידות אלקטרו כימיות

שינוי של הפוטנציאל עם הזמן

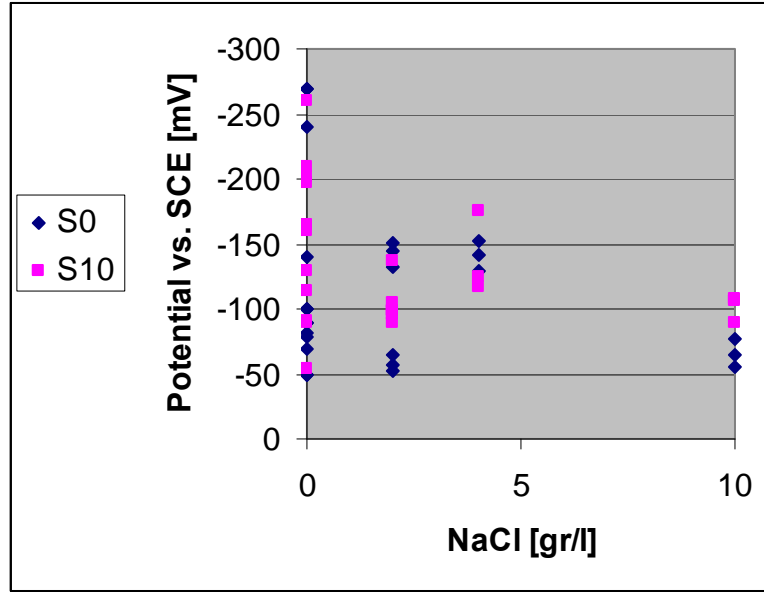
מעבר ליום הראשון לא נמצא שינוי תלוי זמן במדגמים שהיו בתמיסות עם סיליקט ללא מלח. למעשה יש שונות גדולה מאוד בתוצאות, בין הדגמים ובין מדידות בימים שונים (אך לא בין מדידות עוקבות באותו יום של אותו הדגם). לאחר הוספת המלח, יש נפילה בפוטנציאל וירידה בשונות, אבל יום לאחר מכן, הפוטנציאל של האלקטרודות בתמיסה ללא סיליקט חוזר לפוטנציאל הקודם, בעוד הפוטנציאל של האלקטרודות בתמיסה עם סיליקט עולה לפוטנציאל גבוה יותר מהפוטנציאל שהיה להן לפני הוספת המלח (ציור 7)



ציור 7 – שינוי פוטנציאלים של אלקטרודות טבולות בתמיסות עם הזמן

שינוי הפוטנציאל עם ריכוז הכלוריד במדידה לאורך זמן

השונות בפוטנציאל של האלקטרודות השונות נוטה לרדת ככול שריכוז הכלוריד עולה. לא ניתן להצביע על כל מגמה אחרת בריכוזי הכלוריד שנבדקו (ציור 8). עליית ריכוז הכלוריד ל- 20 גר/ליטר לא הביאה לשינוי נוסף בפוטנציאל עד להופעת קורוזיית סדק בין האלקטרודה לאפוקסי.

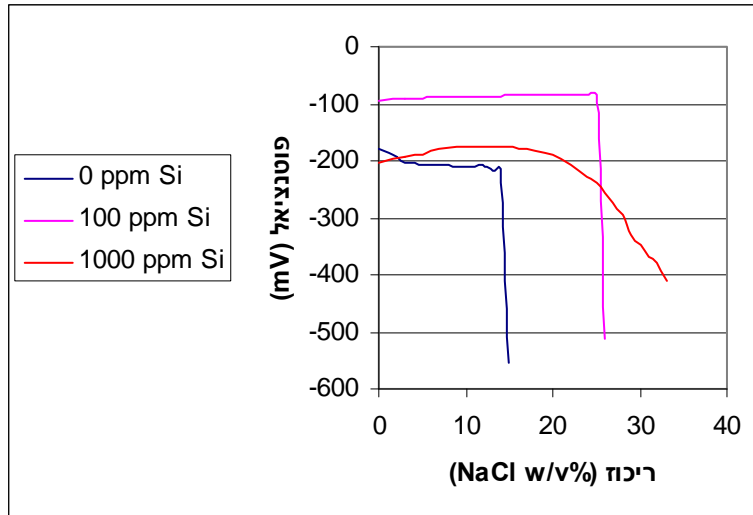


ציור 8 - פוטנציאל כנגד ריכוז כלוריד

שינוי הפוטנציאל עם ריכוז הכלוריד במדידה מהירה

עם הוספת הכלוריד, יש נטייה לפוטנציאל לעלות קלות (עד 20 mV בערך), ומעל לריכוז כלשהו לרדת בהדרגה, עד לפוטנציאל דומה לפוטנציאל ההתחלתי, ללא קשר לריכוז הכלוריד. לא נראה שניתן לאפיין את הרגישות לקורוזיה על ידי מדידת שינוי הפוטנציאל עם ריכוז הכלוריד.

בניסוי הראשון התקבלו נפילות פוטנציאל בתמיסות של אפס ומאה חל"מ סיליקט, בריכוזי סודיום כלוריד של 14 ו-25 אחוז סודיום כלוריד, בהתאמה (ציור 9). בנקודה זו נעצר הניסוי, והאלקטרודות נשטפו במים מזוקקים ויובשו. לאחר יום הופיעו תוצרי קורוזיה המעידים על קורוזיית נקיקים בין הפלדה לאפוקסי. בעקבות כך, בוצעה חזרה על הניסוי בשני ריכוזי הקיצון, 0 ו-1000 מיליגרם לליטר סיליקט כסיליקון, עם אלקטרודות חדשות שנבחרו בקפידה ע"מ להבטיח מינימום פגמים במגע בין האפוקסי לפלדה.

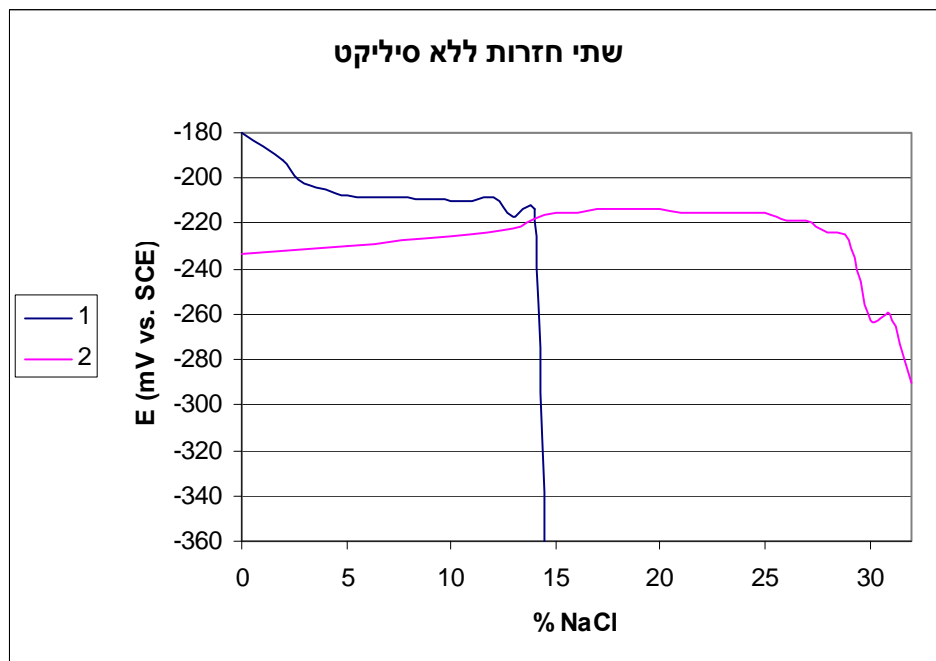


ציור 9 – ניסוי ראשון של שינוי פוטנציאל כפונקציה של ריכוז סודיום כלוריד.

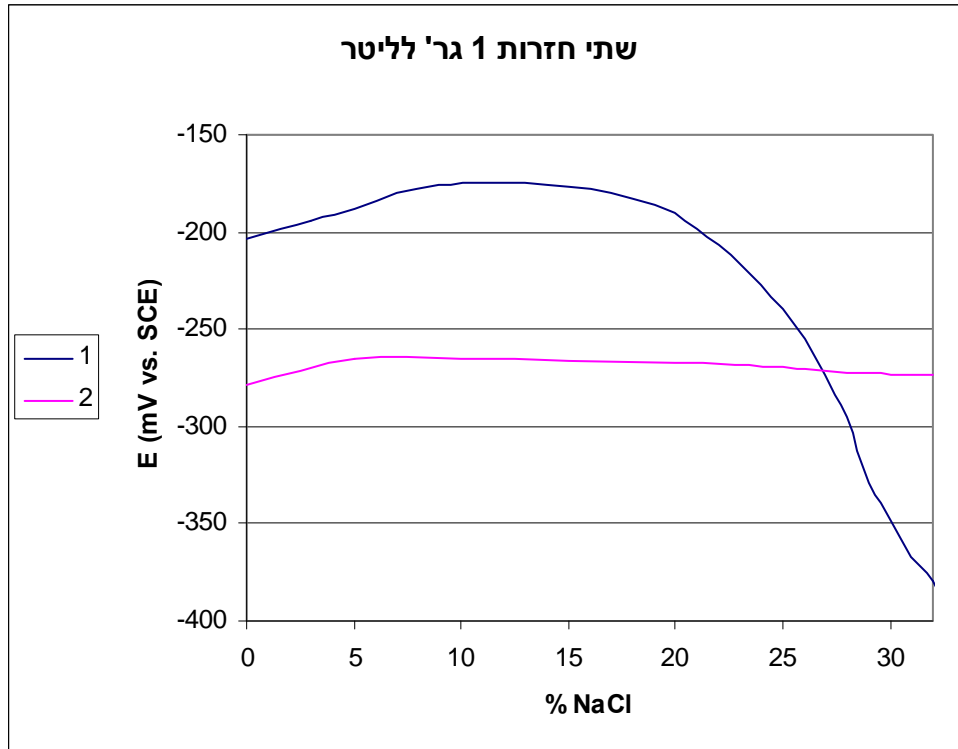
ניתן לראות שבחזרה השנייה לא היה שינוי משמעותי בפוטנציאל של האלקטרודות, כתוצאה משינוי ריכוז הכלוריד. (ציור 10, ציור 11)

שינוי הפוטנציאל לקראת סוף המדידה בתמיסה ללא סיליקט (ציור 12) יכול להיות מיוחס לתחילת קורוזיה בפגם הדבקה בין הפלדה לאפוקסי.

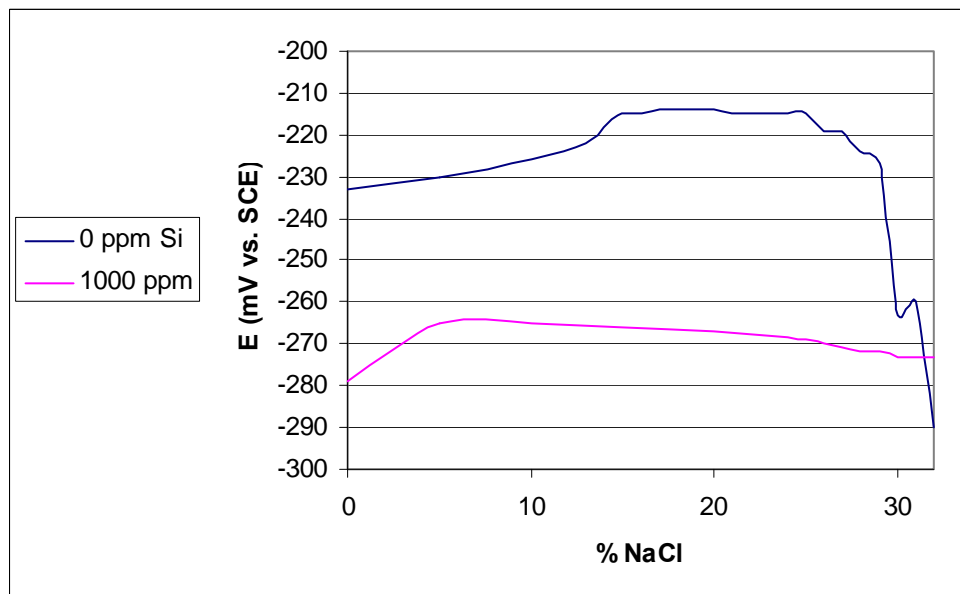
אפשר לסכם כי שכבת הפסיבציה על פלדה ב- pH 13, עמידה כנגד כלורידים. צורת הקורוזיה שהופיעה בדגמים מעידה על שינוי מקומי בתכונות התמיסה, כנראה כתוצאה מריכוז חמצן מומס נמוך יותר. להתחדשות שכבת הפסיבציה בנוכחות כלוריד וב- pH נמוך יותר, עשויה להיות חשיבות לעמידות כנגד קורוזיה מסוג זה. את התחדשות שכבת הפסיבציה ניתן לראות בבדיקה של מעקב אחר הזרם עם שינוי מאולץ של הפוטנציאל (Cyclic Voltametry).



ציור 10 – שתי חזרות של מדידת פוטנציאל כנגד ריכוז כלוריד מוסף, בתמיסה ללא סיליקט



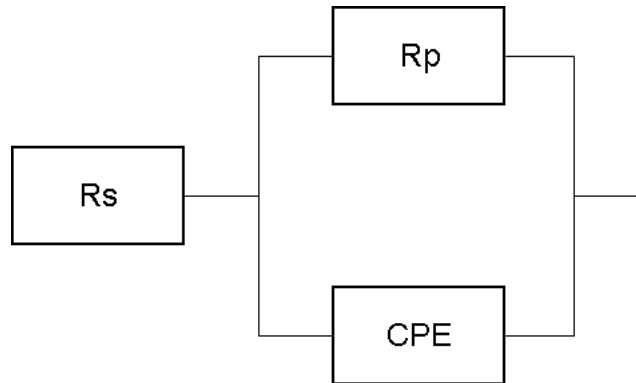
ציור 11 - שתי חזרות של מדידת פוטנציאל כנגד ריכוז כלוריד מוסף, בתמיסה עם 1000 חל"מ סיליקט



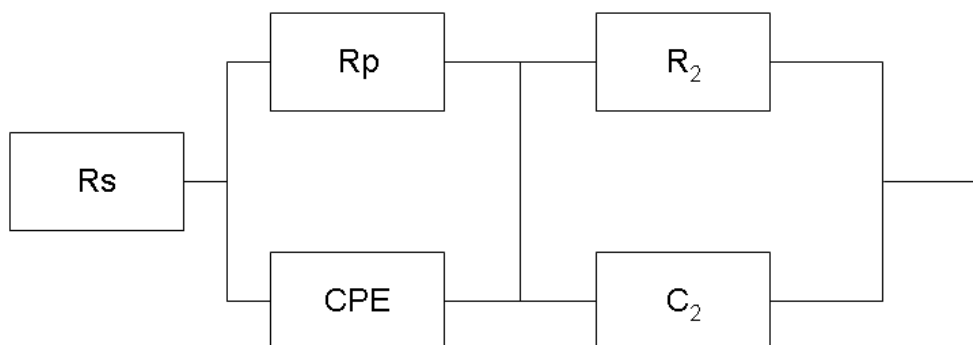
ציור 12 - תוצאות החזרה השנייה של מדידת פוטנציאל כנגד ריכוז כלוריד מוסף עבור הריכוזים 0 ו- 1000 חל"מ סיליקט כסיליקון.

מעגל אקוויולנטי

התוצאות מראות שהמעגל האקוויולנטי מכיל לפחות שני קבועי זמן. עם זאת, אין שום הבדל באיכות ההתאמה של מעגל $R_s, R_p || CPE$ (ציור 13) למעגל $R_s, R_p || CPE, R_2 || C_2$ (ציור 14). כל מעגל שאינו מכיל CPE נתן התאמה גרועה משמעותית, יחסית למעגלים אלו. למרות האמור לעיל, לא היה הבדל משמעותי בערכי R_p המתקבלים מהמעגלים השונים. מכאן ניתן להסיק, שגם אם המעגל האקוויולנטי אינו מיצג את תמונת המצב האלקטרוכימית בצורה מושלמת, המדידה של קצב R_p שהוא ההופכי לקצב הקורוזיה אמינה ביותר.



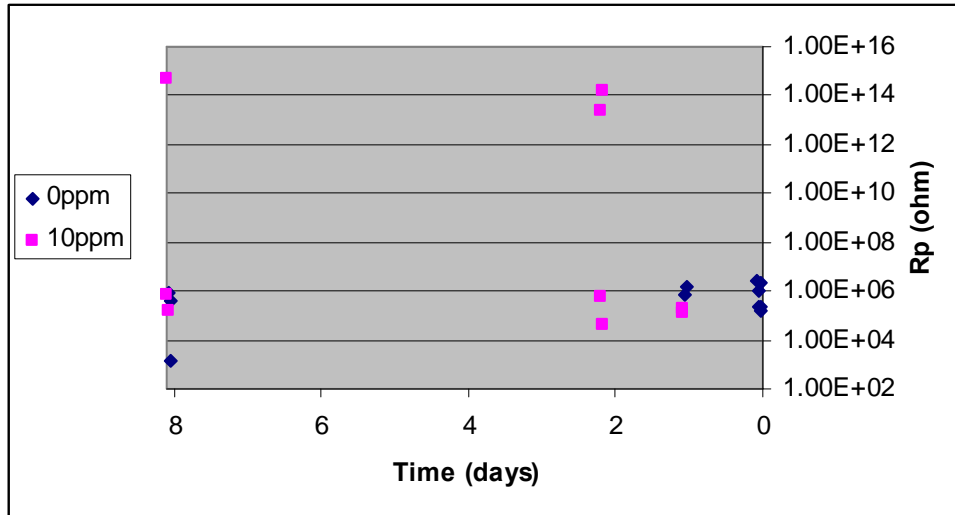
ציור 13 מעגל $R_s, R_p || CPE$



ציור 14 למעגל $R_s, R_p || CPE, R_2 || C_2$

שינוי של R_p עם הזמן

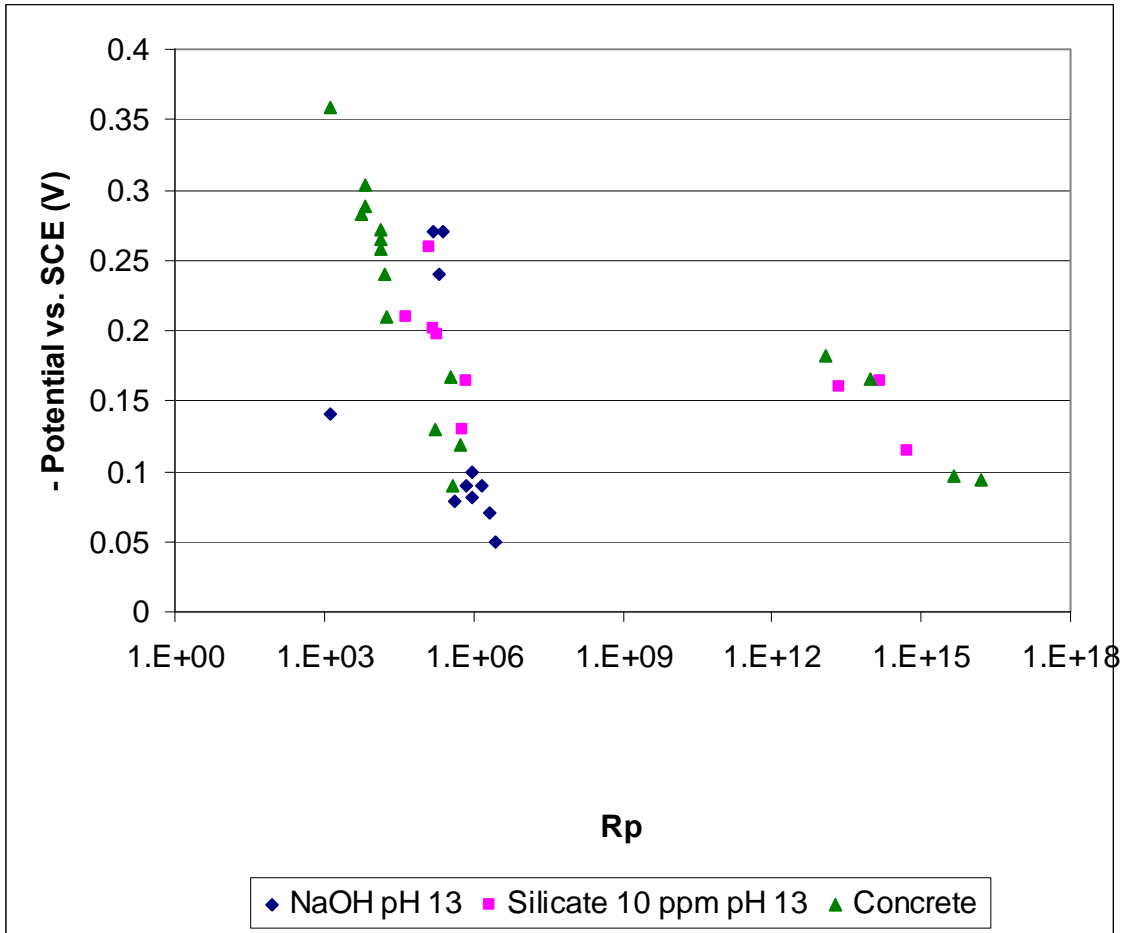
מעבר ליום הראשון לא נמצא שינוי תלוי זמן. למעשה יש שונות גדולה מאוד בתוצאות, בין הדגמים ובין מדידות בימים שונים (אך לא בין מדידות עוקבות באותו יום של אותו הדגם, ציור 15).



ציור 15 – שינוי Rp עם הזמן

קשר בין הפרמטרים הנמדדים, ויחוס לתוצאות בתערובות בטון ממחקר קודם

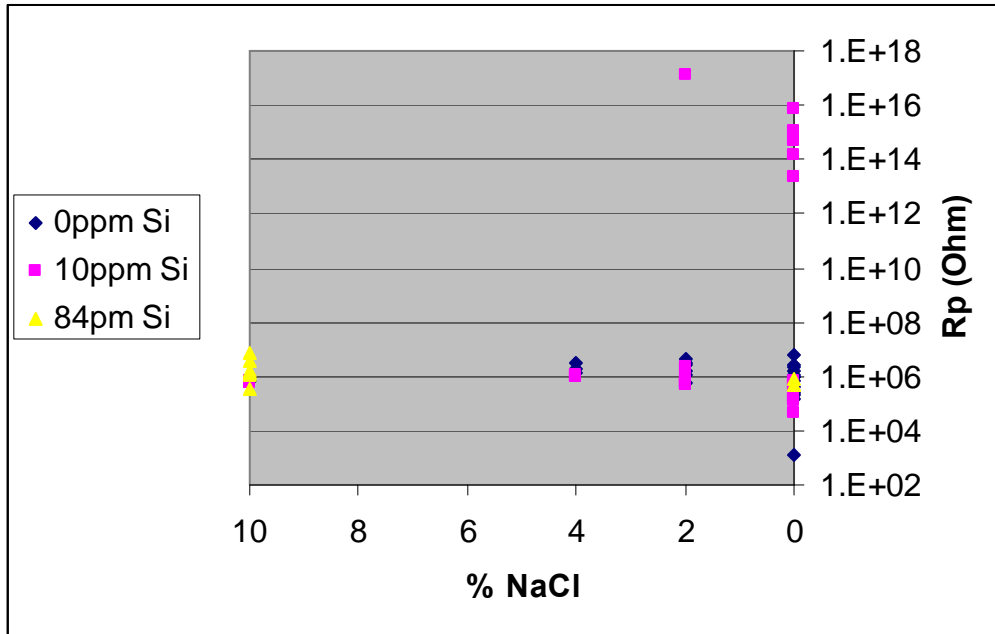
עבור הדגמים בתמיסה המכילה סיליקה בריכוז 10 חל"מ התקבלו קשרים דומים לאלו שהופיעו בדוגמאות בטון. דגמים שהיו בתמיסה ללא סיליקה, ורוב הדגמים שהיו בתמיסה עם סיליקה ורוב מדגמי הבטון התישבו על קו אחד (השמאלי) המתאר את הקשר בין Rp לבין הפוטנציאל האלקטרוכימי (ציור 16). במספר מצומצם של מדידות דגמים עם סיליקה או מדגמי בטון התוצאות התישבו על קו אחר, מימין לריכוז התוצאות הקודם, אך מרבית התוצאות היו על הקו השמאלי, שבו קצב הקורוזיה עבור פוטנציאל נתון גדול יותר.



ציור 16 – פוטנציאל אלקטרוכימי כנגד התנגדות פולריזציה של אלקטרודות בתמיסות ובבטון

השפעת ריכוז הכלוריד על ההתנגדות לפולריזציה

לא נצפה שינוי בהתנגדות לפולריזציה עד להופעת קורזיית סדקים בין האלקטרודות לאפוקסי (ציור 17).

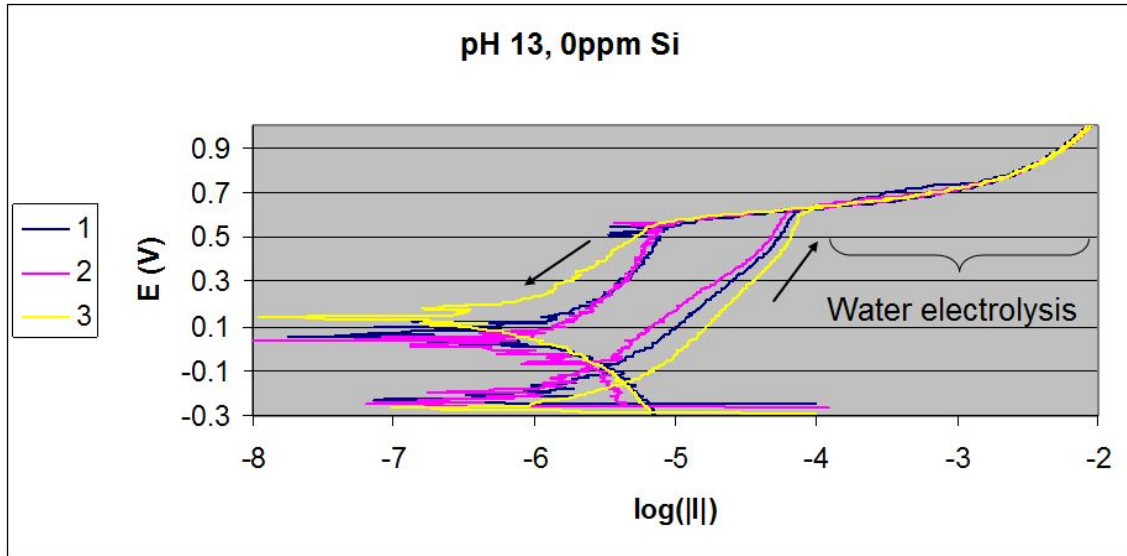


ציור 17 – השפעת ריכוז הכלוריד על ההתנגדות לפולריזציה

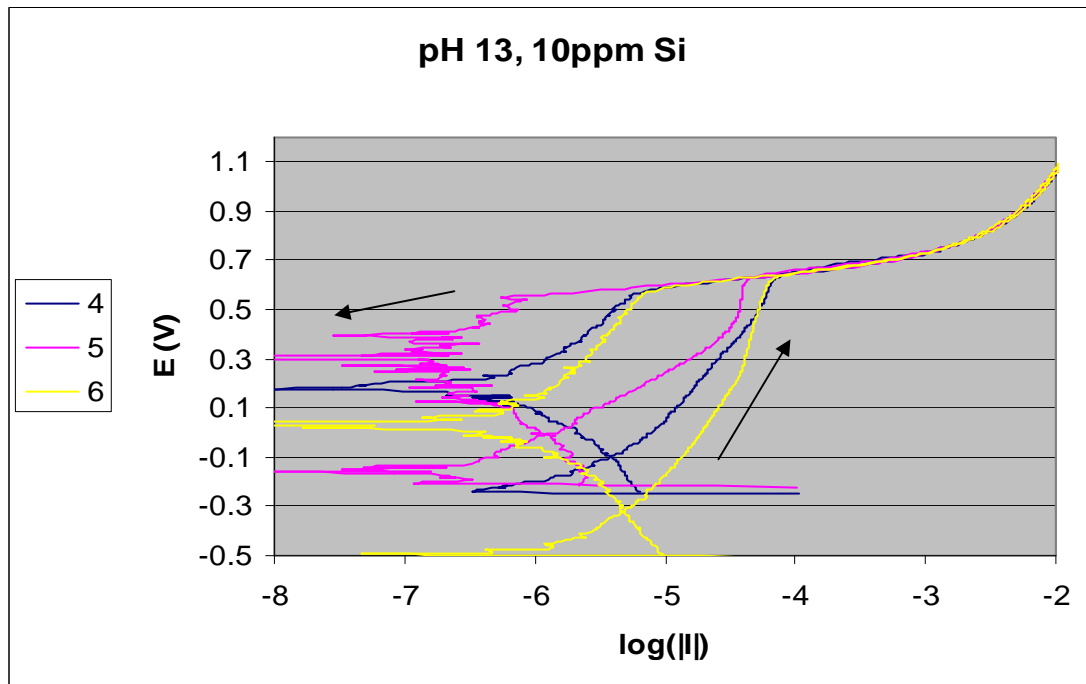
שינוי פוטנציאל מחזורי

ניסוי בתמיסה ללא כלורידים

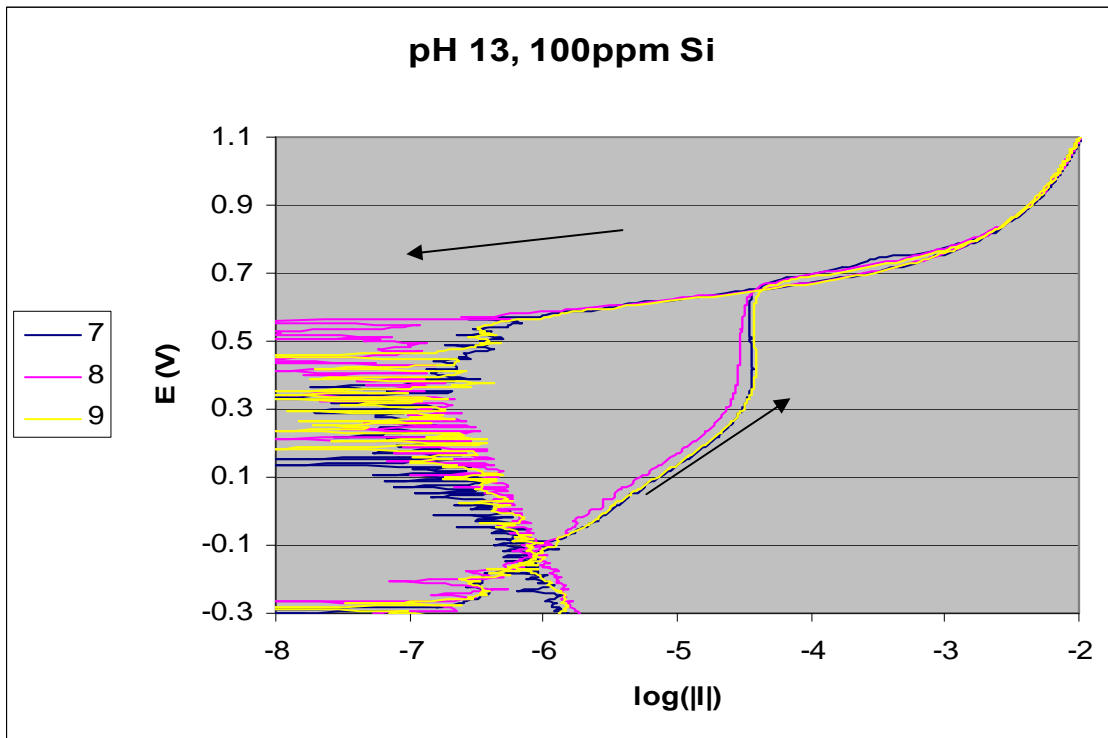
כאשר נעשה ניסוי ללא הוספת כלורידים, הזרם האנודי בענף היורד היה נמוך מהזרם בענף העולה עבור כל פוטנציאל. הפוטנציאל בו השתנה כיוון הזרם בענף היורד היה באופן עקבי גבוה מהפוטנציאל בו השתנה כיוון הזרם בענף העולה. בפוטנציאל גדול מ- 0.6 וולט, כנגד SCE, שני הענפים חופפים, דבר המצביע על תגובה הפיכה. בדיקה מעלה כי בפוטנציאל זה מתקבלת אלקטרוליזה של המים. בועות שנוצרות על-פני האלקטרודות עשויות לשנות את שטחן האפקטיבי, ולכן בניסויים הבאים הוחלט שלא לעלות על פוטנציאל של 0.6 וולט כנגד SCE.



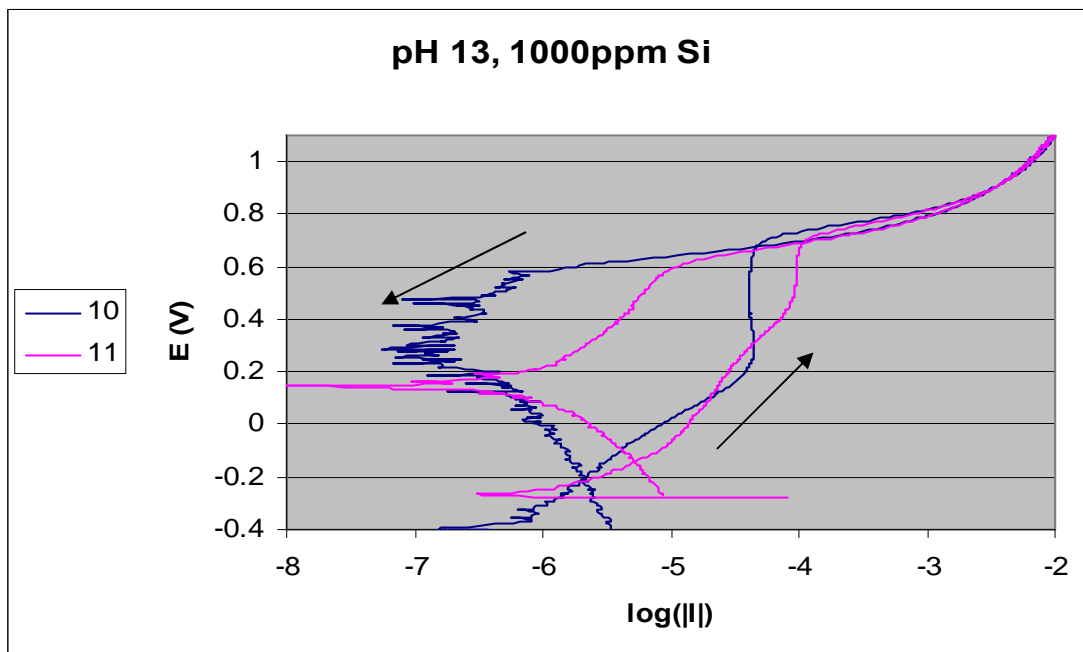
ציור 18 – גרף פוטנציאל כנגד זרם עבור דגמים בתמיסה ב- pH 13, ללא תוספת סיליקט



ציור 19 - - גרף פוטנציאל כנגד זרם עבור דגמים בתמיסה ב- pH 13, 10 חל"מ סיליקט
כסיליקון



ציור 20 - גרף פוטנציאל כנגד זרם עבור דגמים בתמיסה ב- pH 13, 100 חל"מ סיליקט
כסיליקון



ציור 21 - גרף פוטנציאל כנגד זרם עבור דגמים בתמיסה ב- pH 13, 1000 חל"מ סיליקט
כסיליקון

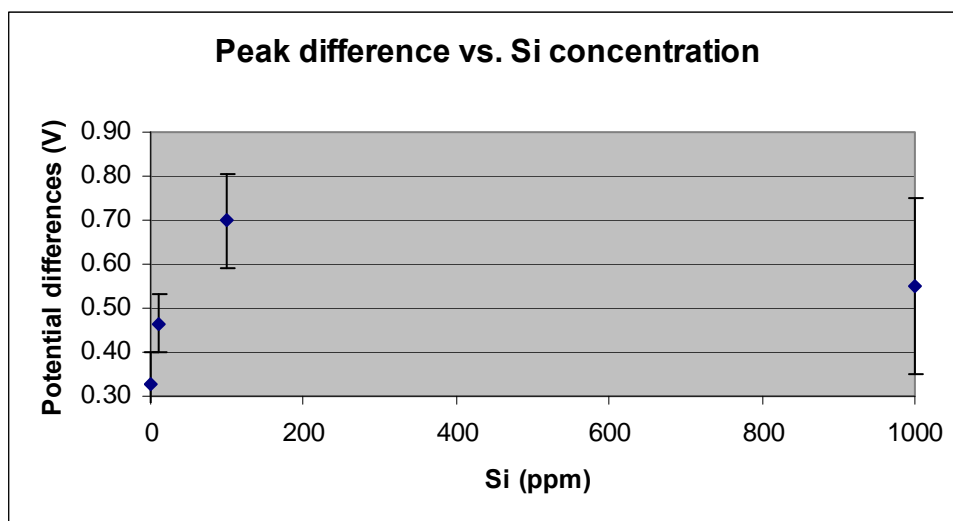
מידת החזרתיות בין הדגמים אינה קבועה. בעוד הדגמים שנבדקו בריכוזים של אפס ומאה חל"מ סיליקט מראים חזרתיות טובה (ציור 18 וציור 20), בתמיסת 10 חל"מ סיליקט התקבלו גרפים בעלי הסט פוטנציאל של הפיקים בענפי העלייה והירידה (ציור 19). עם זאת, ההפרש הפיקים בענפי העלייה והירידה נותר כמעט קבוע (טבלה 13). בריכוז של 1000 חל"מ סיליקט (כסיליקון), לא התקבלה חזרתיות טובה (ציור 21). מאחר שנותרו רק שני דגמים לבדיקה בריכוז זה, לא ניתן לקבוע האם אחד מהדגמים חריג ומיהו.

כאשר בודקים את ההפרש בין הפיקים של שני הענפים עבור הריכוזים השונים, ניכרת מגמה של גידול ההפרש עם העלייה בריכוז הסיליקט (טבלה 13 וציור 22). עקב פיזור התוצאות עבור ריכוז של גרם לליטר סיליקט כסיליקון, ההבדל בין התוצאה שהתקבלה עבור 1000 ו-100 חל"מ סיליקט כסיליקון חסרת משמעות. קבלת הפרש חיובי גדול בין הפיקים האלו וירידת הזרם משמעותם עליה בהתנגדות שכבת התחמוצות שעל הפלדה למעבר זרם, ומכאן שיפור בעמידות כנגד קורוזיה. יש לזכור כי מדובר במצב בו אין כלורידים במערכת.

טבלה 13 – הפרשים בין הפיק בענף היורד לפיק בענף העולה עבור ריכוזי סיליקט שונים

בתמיסה בעלת pH 13

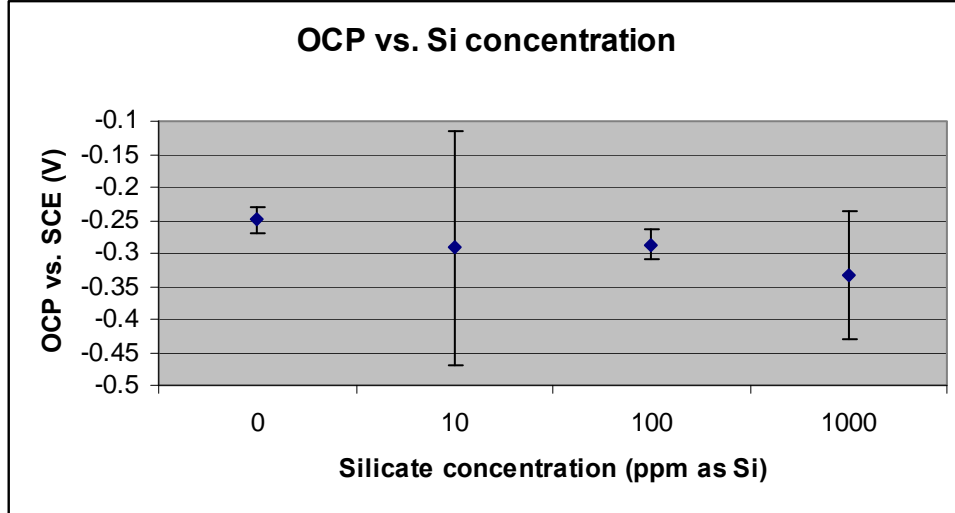
ריכוז סיליקט (חל"מ כסיליקון)	הפרש ממוצע בין פיקים (V)	פיזור התוצאות
0	0.33	0.07
10	0.47	0.07
100	0.70	0.11
1000	0.55	0.20



ציור 22 – הפרשים בין הפיק בענף היורד לפיק בענף העולה עבור ריכוזי סיליקט שונים בתמיסה

בעלת pH 13

פוטנציאל המעגל הפתוח (OCP) נוטה להיות נמוך יותר ככול שריכוז הסיליקט גבוה יותר (ציור 23). עם זאת, עקב השונות הרבה, נטייה זו אינה מובהקת. ניתן להסיק מכך שאין בהכרח קשר בין מדידת פוטנציאל נמוך לבין סיכון לקורוזיה, כאשר משווים בטונים בעלי הרכב תערובת צמנטית שונה.

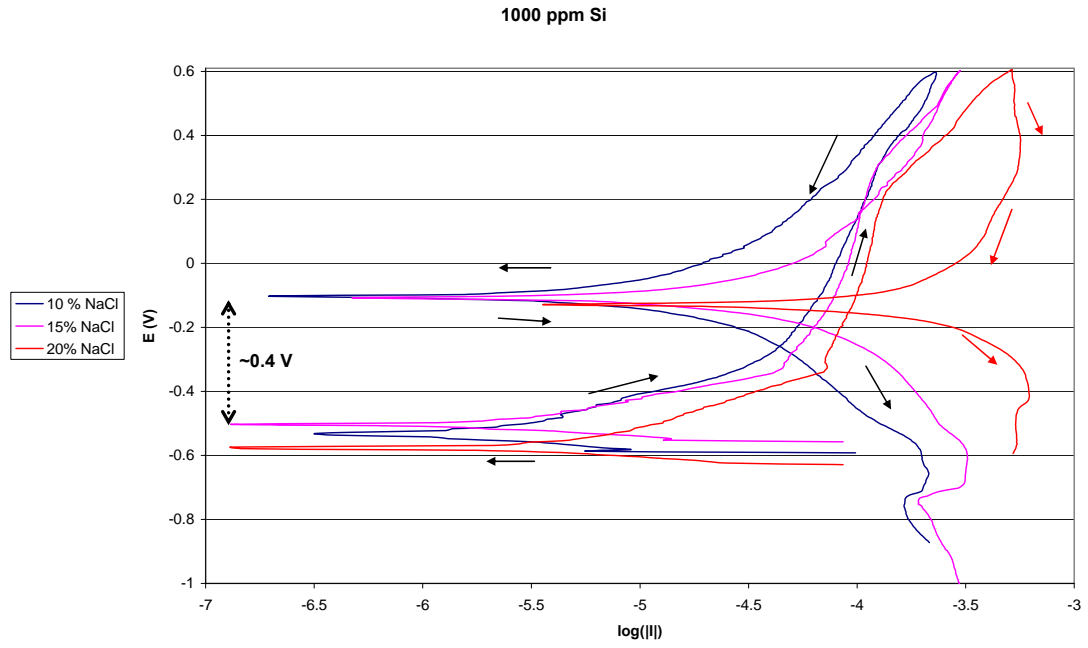


ציור 23 – פוטנציאל במעגל פתוח של פלדת זיון בתמיסות בעלות ריכוזי סיליקט שונים

השפעת שינוי ריכוז הכלורידים בתמיסה

דוגמה להשפעת ריכוז הכלוריד מופיעה בציור 24. ניתן לראות שבתוספת של 10% NaCl בלבד, הזרם בענף היורד קטן מהזרם בענף העולה (הקו היורד נמצא משמאל לקו העולה). המשמעות של זה היא ששינוי הפוטנציאל הביא לבנייה של שכבת תחמוצות עבה יותר, ללא יצירה של קורוזית גימום. רק בריכוז של 20% התקבלה עליה מובהקת בזרם גם בענף היורד (הקו האדום בחלקו היורד נמצא ימינה מחלקו העולה). הזרם ממשיך לעלות גם לאחר הורדת הפוטנציאל, שמעידה על היווצרות קורוזית גימום על פני המתכת.

זרם הקורוזיה בסוף הניסוי היה גבוה מזרם הקורוזיה בתחילת הניסוי. כמו כן ניכר קשר ברור בין זרם הקורוזיה במצב הפסיבי לריכוז הכלוריד. ככול שריכוז הכלוריד גבוה יותר, כך זרם הקורוזיה גבוה יותר, אף כי הוא נותר בתחום הפסיבי (ציור 25 וטבלה 14)

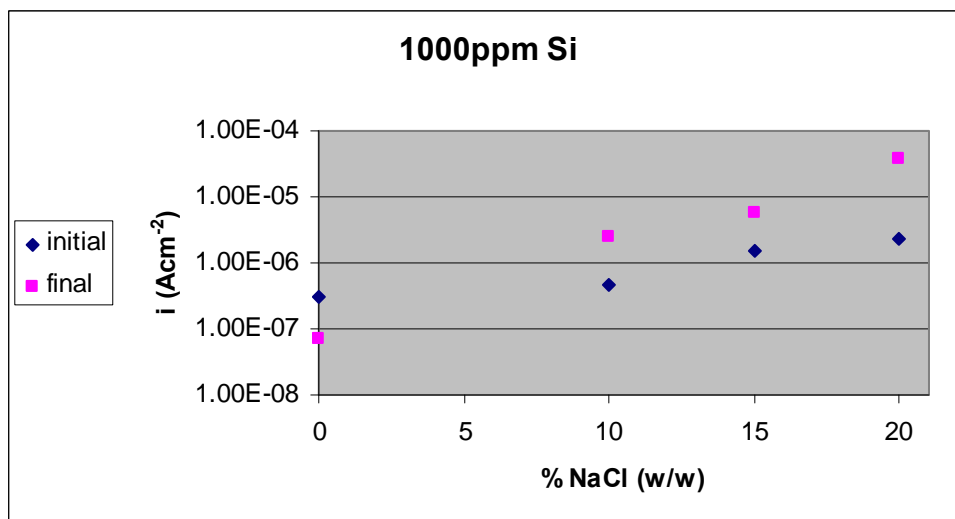


ציור 24 – התנהגות אלקטרודה מפלדת זיון בתמיסה בעלת pH 13, ריכוז סיליקט של 1000

חל"מ (כסיליקון), וריכוזים שונים של NaCl

טבלה 14 – פוטנציאלים (E) זרם קורוזיה (i) בתחילת (1) וסיום (2) המדידות על דגמים בריכוז סיליקט של 1 גר' לליטר (כסיליקון), בריכוזי כלוריד שונים

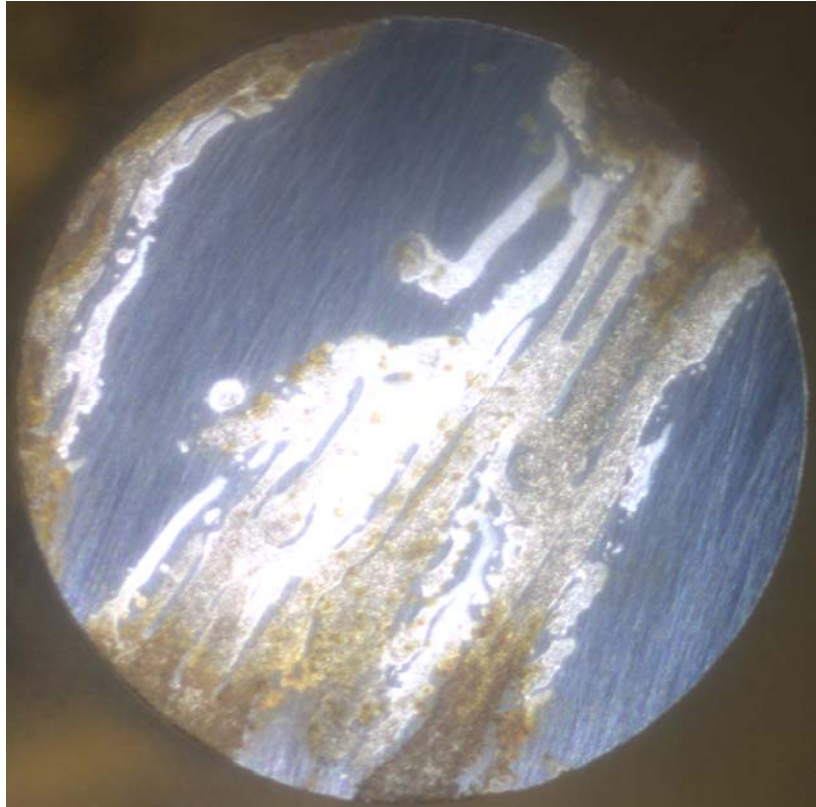
	% NaCl units	0	10	15	20
$E_{(1)}$ פוטנציאל	V vs SCE	-0.264	-0.532	-0.502	-0.574
$E_{(2)}$ פוטנציאל	V vs SCE	0.191	-0.107	-0.107	-0.129
זרם $i_{(1)}$	A/cm ²	3.04E-07	4.63E-07	1.57E-06	2.32E-06
זרם $i_{(2)}$	A/cm ²	6.88E-08	2.42E-06	5.64E-06	3.84E-05



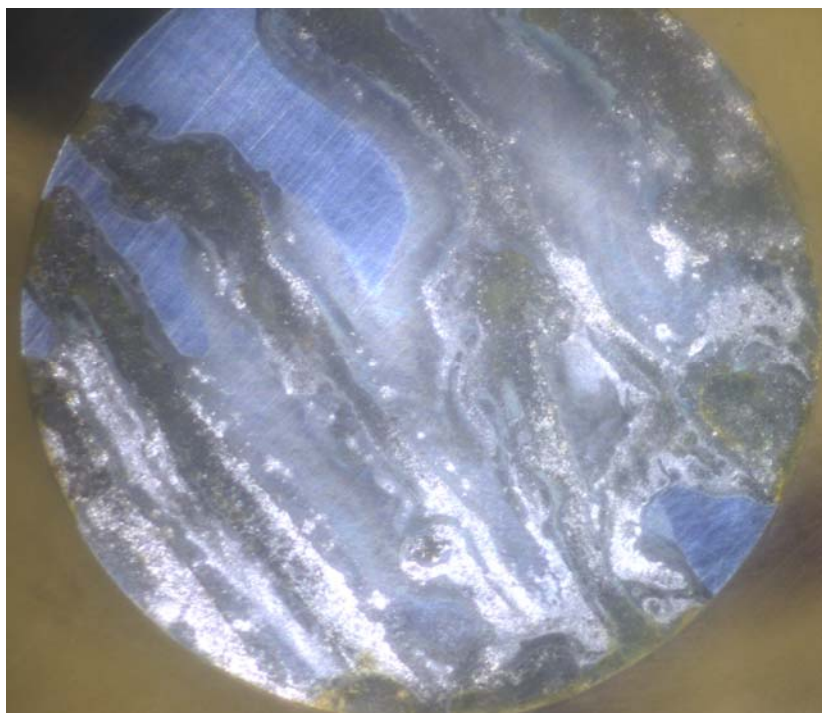
ציור 25 – זרם הקורוזיה בתחילת ובסוף הניסוי, עבור דגמים דגמים בריכוז סיליקט של 1000 חל"מ (כסיליקון), בריכוזי כלוריד שונים

תוצאות עם קורוזיה אקטיבית

בסיום המדידה, על הדגמים שנבדקו בריכוז סיליקט של 0 חל"מ ו- 10 חל"מ, ובריכוז NaCl של 10%, נצפו תוצרי קורוזיה בצורת פסים בצבע שחור, ובעלי אוריינטציה אנכית ברורה (ציור 26 וציור 27 בהתאמה).

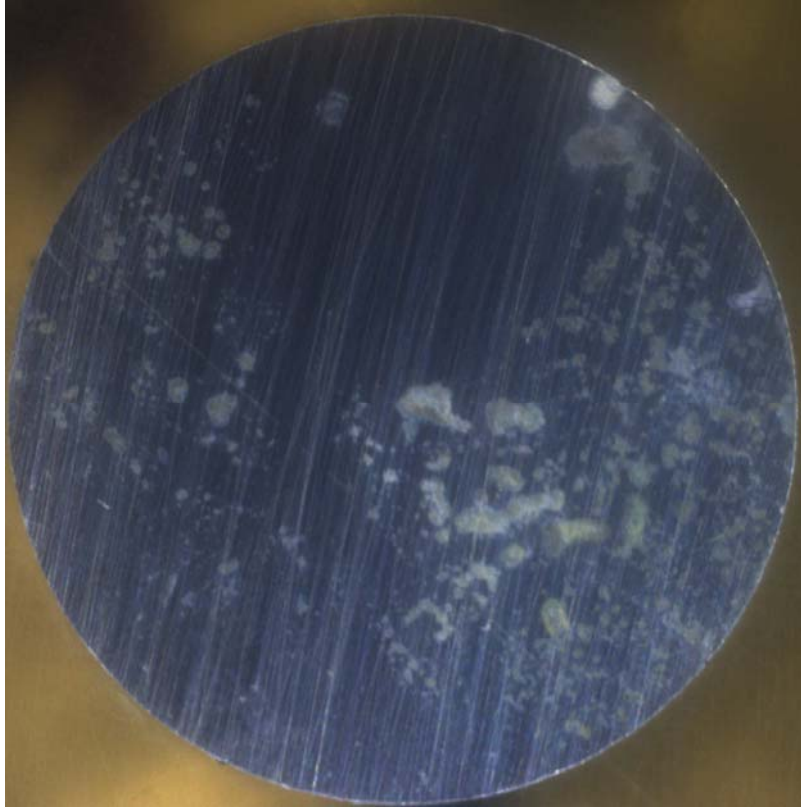


ציור 26 – דגם לאחר ניסוי בתמיסה בריכוז 0 חל"מ סיליקט



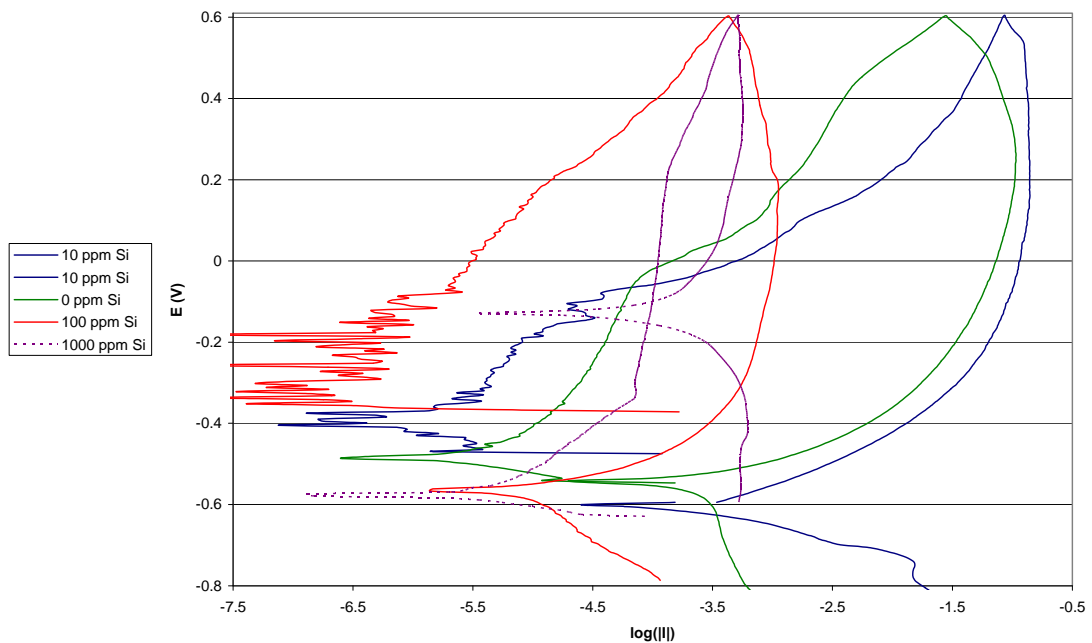
ציור 27 – דגם לאחר ניסוי בתמיסה בריכוז 10 חל"מ סיליקט

על פני השטח של הדגם שהיה בתמיסה בריכוז 100 חל"מ לא ניתן היה לראות פגעי קורוזיה מידית לאחר סיום המדידה, אבל לאחר מספר דקות ניתן היה להבחין בתוצרי קורוזיה כתומים על פני השטח (ציור 28).



ציור 28 - דגם לאחר ניסוי בתמיסה בריכוז 100 חל"מ סיליקט

על הדגם שהיה בתמיסה עם ריכוז סיליקט של 1000 חל"מ לא הופיעו כל סימנים נראים לעין. מעיון בציור 29 ניתן לראות גם שהזרמים במדידות בריכוזי הסיליקה הנמוכים היו גבוהים בסדרי גודל מהזרמים שהתקבלו במדידות בריכוזי סיליקה גבוהים.



ציור 29 – תוצאות מדידות שינוי פוטנציאל מחזורי עבור ריכוזי סיליקה מסוים שונים

ההפרשים בין הפיק בכיוון ההלוך לפיק בכיוון החוזר מהווים אינדיקציה לסכנה לקורוזיה. המיקום של הפיק בכיוון ההלוך (הגדלת הפוטנציאל) קשור לפוטנציאל במצב החופשי (Open OCP - Circuit Potential), ותלוי בגורמים כמו איכות פני השטח. מיקום הפיק בכיוון ההלוך קשור לפוטנציאל הרה-פסיבציה. ככול שהפיק בכיוון החוזר נמצא בפוטנציאל חיובי יותר, הסיכון לקורוזיה קטן יותר. כאשר פוטנציאל הרה-פסיבציה גדול מהפוטנציאל במצב החופשי, המתכת חסינה, לכאורה, מפני קורוזיה.

בתמיסה ללא סיליקט, פיק החוזר התקבל בפוטנציאל נמוך בכ- 0.1 וולט יחסית לפיק ההלוך. בריכוזי סיליקט של 10 ו-100 חל"מ, פיק החוזר התקבל בפוטנציאל הנמוך בכ- 0.2 וולט יחסית לפיק ההלוך. פיק החוזר בכל שלושת התמיסות הנ"ל התקבל בפוטנציאל דומה. בתמיסה בריכוז של 1000 חל"מ סיליקט, פיק החוזר התקבל בפוטנציאל גבוה בכ- 0.5 וולט יחסית לפיק ההלוך. המשמעות של זה היא כי כל עוד נשמר ריכוז גבוה של סיליקטים (כלומר 1000 חל"מ ע"פ התוצאות הקיימות), ו-pH גבוה, הפלדה חסינה מפני קורוזיה.

ניתוח כמותי

ע"פ דוידוב (Davidov 2008), ניתן למצוא את קצב הקורוזיה הדרוש לתחילת קורוזיה אקטיבית בתוך הגומות ($i_{\text{pit-initiation}}$) ע"י חלוקת הזרם המתקבל בענף היורד, בפוטנציאל השווה לפוטנציאל המעגל הפתוח (E_{ocp}) לפני תחילת הגימום, בשטח שעבר גימום. את זרם הקורוזיה במעגל הפתוח, לפני ואחרי תחילת הקורוזיה האקטיבית (E_{cor}), ניתן למצוא על ידי מציאת נקודת המפגש של המשיקים לגרף בטווח של 20 מיליוולט מעל ומתחת לפוטנציאל המתאים. בהנחה שהשטח שבו התחילה הקורוזיה דומה לשטח בו נצפתה קורוזיה בסוף הניסוי, ניתן למצוא את השטח מתוך ציורים ציור 26 עד ציור 28. התוצאות מוצגות בטבלה 15.

טבלה 15 – נתונים אלקטרוכימיים של הדמים בניסוי שינוי פוטנציאל מחזורי

פרמטר	0ppm (Si)	10ppm (Si)	100ppm (Si)	יחידות
E_{ocp}	-0.486	-0.405	-0.337	V vs SCE
I_{passive}	1.26E-06	3.84E-08	3.12E-16	A
$I_{\text{pit-initiation}}$	1.18E-03	1.23E-02	4.68E-04	A
Total area	0.785	0.785	0.785	cm ²
Corroded area	0.536	0.725	0.169	cm ²
E_{cor}	-0.541	-0.600	-0.567	V vs SCE
I_{act}	1.06E-04	2.01E-04	3.44E-06	A
i_{act}	1.97E-04	2.78E-04	2.03E-05	A/ cm ²
i_{passive}	1.60E-06	4.89E-08	3.97E-16	A/ cm ²
$i_{\text{pit-initiation}}$	2.19E-03	1.70E-02	2.77E-03	A/ cm ²

מסקנות

עבור ריכוז סיליקט קבוע של 1000 חל"מ (כסיליקון), נמצא שעליה בריכוז הכלוריד מביאה לעליה בקצב הקורוזיה במצב הפסיבי. יש בכך לאשש את הסברה כי תרומת הכלורידים להתפתחות קורוזיה אקטיבית נובעת מעליה בקצב הקורוזיה, במצב הפסיבי, עוד בטרם התפתחה קורוזיה אקטיבית. עליה זו בקצב הקורוזיה היא תוצאה של עליה במוליכות החשמלית של שכבת הפסיבציה (Ahn et al. 2005).

מדידת השטח שעבר קורוזיה מתוך התמונות אינה מדויקת. כמו כן, כאשר הקורוזיה כמעט על כל השטח כפי שהתקבל בדגם שהיה בתמיסה בריכוז 10 חל"מ סיליקט (כסיליקון) (ציור 27), לא ברור האם עדיין ניתן להתייחס לכך כאל קורוזיית גימום. אם נתעלם מסטייה זו, ניתן לראות כי אין הבדל משמעותי בזרם הקורוזיה בעת יצירת הגומות הראשונות, בריכוז סיליקט של 0 ו-10 חל"מ, והוא עומד על כשני מילי-אמפר לסמ"ר (טבלה 15). גם קצב הקורוזיה במצב האקטיבי (i_{ac}) לא שונה באופן משמעותי בין התמיסות בריכוז סיליקט של 0 ו-10 חל"מ, ונותר בסדר גודל של 20 מילי-אמפר לסמ"ר (1 אמפר למטר מרובע). קצב קורוזיה כזה מאפשר קיטוב ריכוזים יציב, ששומר את ה-pH בתחתית הגומה מתחת ל-10, כאשר עומק הגומה כ-10 מיקרון. תוצאות אלו מתיישבות עם קצב הקורוזיה הצפוי המחושב ב (Kenny 2012, Kenny 2011, סעיף 7.3.4), שם נעשה שימוש במערכת צמנטית שבעבודה זו נמצא בה ריכוז סיליקט של 8.26 חל"מ.

עבור ריכוז סיליקט של 100 חל"מ, זרם הקורוזיה לאקטיבציה וזרם הקורוזיה האקטיבית נמוכים בסדר גודל. קצב קורוזיה כזה מאפשר קיטוב ריכוזים יציב, ששומר את ה-pH בתחתית הגומה מתחת ל-10, כאשר עומק הגומה כ-100 מיקרון. ריכוז סיליקט כזה מאפשר הגנה טובה יותר על הפלדה גם כאשר כיסוי העיסה הצמנטית על פלדת הזיון מכיל פגמים גדולים יחסית, כפי שמתקבל מתחת למוטות אופקיים. ריכוז כזה של סיליקט צפוי בתערובת מליטה הכוללת מעל ל-10% מיקרו-סיליקה, ממשקל הצמנט.

לעומת זאת, קצב הקורוזיה במצב פסיבי שונה בסדרי גודל ויורד משמעותי ככול שריכוז הסיליקה המסיסה גדל, מ- 10^{-6} ל- 10^{-16} אמפר לסמ"ר. זאת למרות שריכוז המלח בתמיסה עלה ממאה למאתיים גרם לליטר. ניתן להסיק מכך על היחס הדרוש בין השטח הקטודי לשטח האנודי הדרוש לתחילת קורוזיה, שנע מ- $1.37E3$ עבור תמיסה ללא סיליקט, ועד $6.98E12$ עבור תמיסה עם 100 חל"מ סיליקט. כמובן שבניסוי זה לא היה צורך ביחסי שטחים כאלו, מכיוון שהקטודה הייתה אלקטרודת הפלטינה.

ההבדלים בקצב הקורוזיה האקטיבית בתמיסות בעלות ריכוז סיליקט של 10 חל"מ ומטה לא משמעותיים. אם זאת, קצב הקורוזיה האקטיבי בתמיסה עם 100 חל"מ סיליקט נמוך בסדר גודל מזה שהתקבל בריכוזי סיליקט נמוכים יותר. קצב הקורוזיה האקטיבי בריכוז סיליקט גבוה של 1 גרי לליטר היא כה נמוך, שהוא הביא לפסיבציה ספונטנית ולא היה ניתן למדוד אותה בשיטה שהייתה בשימוש. מכאן ניתן לשער, שע"י הגדלת ריכוז הסיליקה המסיסה בתמיסת הנקבים, ניתן לא רק לדחות את מועד תחילת הקורוזיה האקטיבית על-ידי הגדלת העמידות לכלוריד, אלא גם להפחית את קצב הקורוזיה לאחר התחלתה.

ריכוזי הסיליקט שנמצאו בעיסות המכילות ריכוזים משתנים של מיקרו-סיליקה או אפר פחם נעים מיחידות בודדות של חל"מ עד למעל ל- 1000 חל"מ (כסיליקון). ריכוזי הסיליקט בתערובות המכילות מיקרו-סיליקה הגיע לשיאו (כ- 1400 חל"מ כסיליקון) ביחס מיקרו-סיליקה לצמנט של 20%, ולאחר מכן ירד עד לכ- 100 חל"מ (כסיליקון) כאשר יחס המיקרו-סיליקה לצמנט עלה ל- 40%. זאת לעומת ריכוזים של חל"מ בודדים אשר התקבלו בתערובת ללא תוספים ובתערובות המכילות אפר פחם.

ריכוז גבוה של סיליקט נותן הגנה לפלדה בסביבה בסיסית. הקשר בין אחוז המיקרו-סיליקה לריכוזי הסיליקט שנמצא בעבודה זו אינו חד-חד-ערכי. נראה שעל-מנת להבטיח ריכוזי סיליקט כזה שייתן הגנה משמעותית על פלדת הזיון יש צורך בתערובת מליטה המכילה מעל ל- 10% מיקרו-סיליקה. הריכוז הגבוה ביותר התקבל בתערובות המכילות כ- 20% מיקרו-סיליקה ממשקל הצמנט, תכולה הנחשבת יחסית לתכולה גבוהה בחיי היום-יום. הוספת אפר פחם לתערובת המליטה לא שינתה את ריכוזי הסיליקט בצורה משמעותית. תערובות מליטה כאלה עשויות להתאים לציפוי במריחה ע"ג הזיון, לפני יציקת בטון ויש לפתח שיטת יישום מיוחדת למטרה זו.

יתכן שניתן להגיע לריכוזי סיליקט כאלה בהרכבי תערובת מליטה שמתאימות גם לבטון. יש אינדיקציה בספרות (ואף הגיון כימי) שע"י שינוי האלקליות של הצמנט ניתן להגיע להגנה טובה על הפלדה גם עם מוספים פוצולנים אחרים (כאשר הכוונה היא להשתמש באפר פחם).

המלצות להמשך עבודה

יש לחזור על המדידות ע"מ לוודא חזרתיות של התוצאות.

יש לבצע מדידות בתחום הריכוזים שבין 100 ל- 1000 חל"מ סיליקט ע"מ ללמוד על השפעת ריכוזי הסיליקט בתחומים מעשיים מבחינת שליטה על כמות הסיליקט באמצעות חומרים פוצולניים דוגמת מיקרו-סיליקה.

יש להרחיב את המדידות לערכי pH נמוכים יותר (עד 10~) שעשויים להתקבל בבטון קשוי.

בהקשר של מיצוי בטונים, ריכוזי סיליקט של מאות חל"מ התקבל בתערובות המכילות אחוזי מיקרו-סיליקה גבוהים מהסביר לשימוש בבטון. שימוש באפר פחם באחוזים גבוהים לא הביא לריכוזי סיליקה מסיסה גבוהים. כדאי לבחון תערובות מורכבות יותר ושימוש במוספים, לדוגמה: תערובות המכילות גם אפר פחם וגם מיקרו-סיליקה, תערובות המכילות סיגים, הוספה של מי זכוכית או סודה קאוסטית לתערובת.

רשימת ספרות

למ"ס 2009 / הודעה לעיתונות 121/2009

- Ahn et al. 2005/ Journal of The Electrochemical Society, 152(11):B482-B490
- Asavapisit et al. 1997/ Cement and Concrete Research, 27, 1249-1260
- Davidov 2008/ Russian Journal of Electrochemistry, 44, 900-905
- Dreja and Poethkow 2007 / Pat. No. DE102006000691 (A1)
- Ferreira et al. 1998 / Corrosion, 54, 347-353
- Galvele 1976/ Journal of the Electrochemical Society , 123, 464-474
- Hong and Glasser 1999/ Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase.
Cement and Concrete Research 29 (1999) 1893-1903
- Izquierdo et al. 2004 / Electrochimica Acta 2731-2739
- Kawamura and Singhal 1998 / Proceeding of the international RILEM conference No. 35 The interfacial zone in cementitious composites, katz et al. editors, 179 – 186
- Kenny 2012 / The micro structure of concrete around embedded steel influence on the chloride threshold for chloride induced corrosion, research dissertation, Technion IIT
- Koch et al. 2001 / FHWA-RD-01-156
- Massazza 1998 / chap. 10 in Leas chemistry of cement and concrete, 4th ed., P.C. Hewlett editor, 471-601
- Muller and Amaral 1999 / Corrosion, 55(1)
- Nakajima et al. 2003 / Pat. No. JP2003160886 (A)
- Nielsen et al. 2005/ Phase equilibria of hydrated Portland cement. Cement and Concrete Research 35 (2005) 109-115
- Räsänen and Penttala 2004 / Cement and Concrete Research, 34, 813-820
- Rothstein et al. 2002/ Cement and Concrete Research, 32, 1663-1671
- Wang et al. 2011/ Journal of Materials Science, 46, 7279-7288
- Xu and Stark 2005/ Advances in Cement Research, 17, 1-8

ABSTRACT

Corrosion of steel reinforcement is the limiting factor of reinforced concrete structures durability, and therefore is a significant factor in the life cycle cost of buildings. Active corrosion of steel reinforcement occurs after exposure of the steel to chloride, or carbonation of the concrete. Field observations and laboratory studies indicated that the soluble silica content of the concrete may have an impact on the durability of the reinforcing steel against harmful agents. Soluble silica couples with oxidized iron to create an insoluble layer, which protects the steel, even in an acidic environment. This advantage, which is utilized in commercial corrosion inhibitors, can be utilized in concrete component without additional costs. Despite the indications mentioned, no work had been done to examine the effect of soluble silica concentration in concrete on the steel resistant against corrosion. This research aims are:

- a quantitative analysis of soluble silica concentrations during the concrete life cycle in different concrete mixes
- Test silica concentration effect on the steel passivation and chloride induced corrosion.

The first part of the study concrete mixtures with fixed water to cement ratio with varying additions of pozzolan additives: silica fume and fly ash. The hardened mixtures were squeezed later (more than three months) and their pore solution chemistry was analyzed.

In the second part of the study, the behavior of steel in solutions, which contain silicate at concentrations range, which overlaps with that found in pore solution, was examined. Behavior of the steel was tested by several different methods: tracking the open-circuit electrochemical potential over time, while the chloride concentration has changed over time, electrochemical impedance spectroscopy, and cyclic voltammetry.

The soluble silica concentration was found to vary up to three orders of magnitude, when pozzolans have been added to the mixes. The change is not constant. Lowest silica concentration was found with plain OPC, while the highest concentration obtained with silica fume content of 20% silica (of cement weight). The results obtained from reinforcing steel embedded in various solutions for a long time found to be biased by defects in the electrodes at the steel-epoxy interface where

II

crevice corrosion was initiated. In light of this, the final conclusions are based on a rapid change in concentration of chloride, and the cyclic voltametry.

The chloride concentration itself has minimal effect on the electrochemical potential of the steel. However, as the chloride concentration increases, the corrosion current increases (although it remains below the active current). This change of corrosion current may cause a polarization concentration, which decreases the pH in flaws over the steel surface. This decrease of pH tends to increase localized corrosion current, which follow by initiation of pitting corrosion.

At high silicate concentrations, the corrosion current at the passive state is significantly lower than that measured in low silicate concentration, and it ranges from 10^{-6} A/cm² for a solution without silicate to 10^{-16} A/cm² for a solution with a concentration of 100 ppm silicate (Si).

The corrosion current inside pits during the formation of the pits is about 10^{-3} - 10^{-2} A/cm², and the corrosion current inside the pits during active pitting is about 10^{-4} - 10^{-5} A/cm², independent of silica concentration. These results are consistent with other findings in the literature

.At the highest silicate concentration, 1000 ppm (Si), a spontaneous passivation occurred at NaCl concentration of 20% (w/w). For this reason it was not possible to produce quantitative data of corrosion current at pits initiation for this silicate concentration.



Founded by מיסודם של

MINISTRY OF CONSTRUCTION AND HOUSING משרד הבינוי והשיכון

TECHNION ISRAEL INSTITUTE OF TECHNOLOGY הטכניון – מכון טכנולוגי לישראל

Faculty of Civil & Environmental Engineering הפקולטה להנדסה אזרחית וסביבתית

NATIONAL המכון
BUILDING הלאומי
RESEARCH לחקר
INSTITUTE הבנייה

2013009

The soluble silicate concentration in concretes with and without pouzzolans admixtures, and its influence on steel passivation

Dr. Amit Kenny Assoc. Prof. Amnon Katz

Copyright © 2011 by A. Kenny and A. Katz the Ministry of Construction and
Housing and the Technion Research and Development Foundation, Ltd, Haifa

Haifa

December 2011