

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003-1374

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
C 23 F 13/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



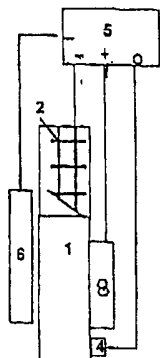
ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17.10.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.10.2000 16.01.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/241232 2001/761388**
(33) Země priority: **US US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 6/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/US2001/032360**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/033148**

- (71) Přihlašovatel:
COR/SCI LLC, Beachwood, OH, US
- (72) Původce:
Lyublinski Efim Ya, Beachwood, OH, US
- (74) Zástupce:
Čermák Karel jr. JUDr. Ph.D., Národní 32, Praha 1,
11000

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Katodická ochrana oceli v železobetonu
elektroosmotickým zpracováním**

- (57) Anotace:
Kombinace elektroosmózy stejnosměrného proudu (EP) menšího než 1 mA/dm^3 s anodou (8) umístěnou v sousedství vnějšího povrchu železobetonu (1) smočenou v podstatě neutrálním solným roztokem, efektivně snižuje koncentraci korozivních aniontů v betonu dokonce když je stejnosměrný proud v rozmezí 0,01 mA až méně než 1 mA při napětí menším než 100 V. Dále, při použití takového elektroosmotického zpracování jako prvního zpracování, brzy následovaném katodickou ochranou, je proudová hustota vloženého proudu CP potřebného pro katodickou ochranu snížena, a ve spojení s nízkými instalačními a provozními náklady nového systému, zlepšuje efektivnost konvenčního systému katodické ochrany, až 3 až 30 násobně. Oba procesy mohou být prováděny současně, aniž by jeden obvod interferoval s druhým.



CZ 2003 - 1374 A3

Katodická ochrana oceli v železobetonu elektroosmotickým zpracováním

Oblast techniky

Přihláška je založena na prioritě přihlášky US 60/241 232 podané dne 18. října 2000.

Dosavadní stav techniky

Jsou popsány periodické nebo kontinuální způsoby potlačování koroze oceli obsažené v betonových konstrukcích. Zařízení nezbytné pro provádění těchto způsobů může být zabudováno do konstrukce při stavbě nebo dodatečně zabudováno při rekonstrukci existujících konstrukcí. Systémy katodické ochrany se v oboru běžně používají, a je známo, že elektroosmóza změni koncentraci iontů v prostředí, podrobeném dostatečnému proudu pro vyvolání elektroosmotického efektu. „Elektroosmotickým efektem“ se rozumí pohyb iontů vody kolem povrchu pevných částic betonu v betonové konstrukci.

Přihláška je zaměřena na systém kombinující elektroosmotické odstraňování korozivních aniontů z betonu s katodickou ochranou kovových prvků zabudovaných v betonu, například v patách ocelových mostů a základnách komunikačních věží, konkrétněji na ochranu výztužných prvků označovaných jako „armatury“, v obvyklých železobetonových konstrukcích. Takovéto armatury se vyrábí z měkké oceli (označované také jako „černá ocel“), která obsahuje méně než 1 % uhlíku ve spojení s méně než 2 % legovacích prvků. Odstraňování iontů jako například chloridů popisuje Slater, J.E. v článku Electrochemical Removal of Chlorides from Concrete Bridge Desks, v „Materials Performance“, listopad

1976, str. 21-26. Mezi výztuže a elektrolyt na povrchu betonu bylo aplikováno elektrické pole, s výztužemi jako záporným pólem. Chloridové ionty migrují skrze beton a buď reagují s elektrolytem nebo jsou oxidovány na anodě na chlor, který se vyvíjí. Katodická ochrana se typicky provádí buď (a) s obětovanou anodou, nebo (b) vloženým proudem s (i) řízením potenciálu nebo (ii) řízením proudu, přičemž výztuže tvoří reaktivní katodu a anoda je v podstatě inertní. Kontaminace betonu má za následek reakci katody s kontaminanty, a nastává ovšem oxidace oceli.

Typické konstrukce ze železobetonu, například mosty, budovy včetně elektráren, námořní stavby jako jsou doky, a vozovky, které jsou nově postaveny, se nejvýhodněji hned katodicky chrání pomocí vloženého proudu. Avšak starší, vnitřně vyztužené a/nebo předpjaté betonové konstrukce, které již jsou poškozeny v důsledku chemické reakce s kyselými složkami okolní atmosféry, nemohou být adekvátně chráněny bez podniknutí kroků pro eliminaci zdroje problému zapříčiňujícího poškození. Problém ochrany starších železobetonových konstrukcí je značně odlišný od katodické ochrany nově zabudovaných armatur jiných kovových prvků v betonové konstrukci.

Ačkoliv elektroosmotické odstraňování korozivních aniontů ze staršího kontaminovaného betonu, a katodická ochrana buď s obětovanou anodou nebo vloženým proudem se rutinně provádí, nikdy nebyl uvažován efekt použití nejprve elektroosmotického proudu pro zbavení betonu korozivních iontů a následné ochrany výztužných prvků v betonu zbaveném aniontů vloženým katodickým proudem. Nebylo uvažováno ani použití nejprve elektroosmotického proudu pro zbavení betonu korozivních iontů a potom, bez odpojení elektroosmotického proudu, současné ochrany výztužných prvků vloženým katodickým proudem.

Zlepšení základního Slaterova způsobu je popsáno mezi jiným v patentech US 4 823 803, US 4 865 702, US 5 141 607. Elektroosmotický proud se používá také pro porézni beton nebo materiál zdiva, pro dopravu vody ven z materiálu pro minimalizaci poškození vlhkostí. Typické pro technologii týkající se vlhkosti v takovýchto materiálech je, například jak je uvedeno v patentu US 6 126 802, že tento proces se zastaví účinkem ustavení potenciálu elektrod. Podmínky, za kterých se na zpracováváný materiál aplikuje stejnosměrný proud, a zřejmě menší rozdíly ve složení a podmínky, za kterých se materiál zpracovává, mají nadměrný vliv na výsledky zpracování. Tyto dokumenty neuvádějí, že pro elektroosmotické odstraňování korozivních aniontů výztužné prvky nemusí být katodou, a že elektroosmotický proud efektivně snižuje obsah aniontů v betonu i když je elektrolytem solný roztok s neutrálním pH (pH 7-8); ani neuvádějí, že když výztužné prvky v betonu nejsou použity jako katoda, je spotřeba stejnosměrného proudu relativně mnohem nižší; ani že když se odstraní ionty z kontaminovného betonu, není třeba odebírat vzorky z jádra betonu nebo analyzovat elektrolyt pro analýzu obsahu zbývajících korozivních iontů v betonu; kromě toho, není pozorováno vytváření potenciálu na elektrodách a není třeba pulzace.

System je určen pro kontrolu koroze železobetonu, který je kontaminován atmosférickými polutanty jako jsou oxidy síry, oxidy dusíku, sirovodík, a solemi pro ošetřování silnic, jako jsou chlorid sodný a chlorid draselný, které všechny pronikají betonovou konstrukcí a napadají ocelové armatury. Vynález kombinuje buď (a) elektroosmotické zpracování s katodickou ochranou za použití obětované anody, nebo (b) elektroosmotické zpracování s katodickou ochranou za použití vloženého proudu. Elektroosmotické zpracování odstraňuje ionty škodlivé vůči oceli a snižuje korozivnost prostředí obklopujícího ocel.

Protože elektroosmóza snižuje koncentraci iontů v betonovém prostředí a zvyšuje tak odpor betonu, bylo by logické předpokládat, že za těchto podmínek proud potřebný pro udržení katodické ochrany bude vyšší; popřípadě že vodivost bude tak nízká, že proudová hustota katodického proudu bude neekonomická a proud bude třeba přerušit. Nebylo tedy zřejmé, že podrobení železobetonu elektroosmotickému zpracování by mohlo napomáhat snížení energie potřebné pro udržování odpovídající protikorozi ochrany armatur.

Jako základna pro porovnání efektu kombinace způsobů, ve kterých jsou různé podmínky, se používá jako společný parametr efektivnost způsobu. „Efektivnost“ je pokládána za nulovou, jestliže způsob neposkytuje žádnou ochranu; efektivnost je definována jako množství kovu, které nebylo ztraceno díky ochraně, dělené množstvím kovu, které by bylo ztraceno bez ochrany, nebo jako

$$\frac{\text{(rychlost koroze bez ochrany)}}{\text{(rychlost koroze s ochranou)}}$$

děleno (rychlost koroze bez ochrany).

V následujícím popisu jsou použity následující termíny:

„ E_c “ znamená korozní potenciál armatury. E_c se měří pomocí referenční elektrody umístěné v kontaktu s obvodovým povrchem vzorku betonu. Zapisuje se jako negativní vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě.

„ E_p “ znamená potenciál, při kterém se přivádí efektivní vložený proud pro katodickou ochranu.

„ CD “ je proudová hustota, tj. proud dělený plochou armatury ve styku s betonem.

„ CP “ je vložený proud pro katodickou ochranu, různé vložené proudy jsou rozlišeny označením.

„ EP “ označuje stejnosměrný proud pro elektroosmotické zpracování, které odstraňuje anionty kontaminantů z betonu.

„EL“ znamená agresivní, v podstatě pH neutrální solný roztok, který slouží jako elektrolyt, v němž jsou vzorky ponořeny.

Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že kombinace elektroosmózy pomocí stejnosměrného proudu (EP) 1 mA/dm^3 (miliampéru na 1000 cm^3 betonu), s výhodou $0,2 \text{ mA/dm}^3$, aplikovaného při napětí bezpečném pro lidi, s anodou umístěnou v sousedství vnějšího povrchu betonu smočenou v podstatě neutrálním solným roztokem, efektivně snižuje koncentraci korozivních aniontů v betonu dokonce když je stejnosměrný proud v rozmezí $0,01 \text{ mA}$ až méně než 1 mA při napětí menším než 100 V , s výhodou menším než 70 V . Dále, při použití takového elektroosmotického zpracování jako prvního zpracování dokud proud indikuje odstraňování škodlivých aniontů, a brzy, během méně než šesti měsíců, po tomto prvním zpracování následující katodickou ochranou, s výhodou vloženým katodickým proudem (CP) při srovnatelně nízkém napětí, je proudová hustota vloženého proudu CP potřebného pro katodickou ochranu neočekávaně snížena. Toto snížení požadované proudové hustoty vloženého proudu CP, spojené s nízkými instalačními a provozními náklady nového systému, zlepšuje efektivnost konvenčního systému katodické ochrany, ať již pomocí vloženého proudu nebo s obětovanými anodami, až 3 až 30 násobně. Kromě toho, ačkoliv elektroosmotické zpracování může být prováděno za použití výztužných prvků v betonu jako katody, je výhodné použít katodu vně betonové konstrukce; tato „vnější“ katoda pro elektroosmotický proud (EP) není výztužným prvkem v betonu.

Hlavním cílem vynálezu je poskytnout elektroosmotické zpracování v kombinaci s katodickým systémem ochrany pro umožnění udržení starší betonové konstrukce kontaminované

ionty v podstatě bez koroze, za použití pouhého zlomku proudu, kterého by bylo potřeba pro udržení stejné úrovně ochrany v konvenčním systému katodické ochrany. Vyvolání nejprve elektro-migračního pohybu iontů kontaminantů ven z betonu, následné brzké zavedení katodická ochrany, a opakování této sekvence pokud je třeba, je efektivní. Neočekávaně ještě účinnější než sekvenční zpracování je současné elektroosmotické zpracování a katodická ochrana, přičemž jeden obvod je v provozu v podstatě bez interference s druhým.

Specifickým cílem vynálezu je poskytnout způsob sekvenční ochrany, s oddělenými obvody pro elektroosmózu a katodickou ochranu, pro konstrukce těžce poškozené zubem času v kyselé atmosféře. Elektroosmotické zpracování se zahájí, když je odpor vůči stejnosměrnému EP proudu dostatečně nízký pro umožnění protékání proudu asi $1000 \mu\text{A}/\text{dm}^3$ při 36 V. EP se odpojí, když proud poklesne na asi $200 \mu\text{A}/\text{dm}^3$, což indikuje, že koncentrace iontů poklesla na přijatelně nízkou úroveň. Vložený katodický proud se zapojí při bezpečné úrovni napětí nižší než 100 V pro udržování potenciálu E_p na požadované úrovni, zpravidla v rozmezí asi o 150 mV až o méně než 300 mV vyšší (číselně, bráno jako negativní vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě) než je korozní potenciál armatur. CP se udržuje, dokud proudová hustota nevzroste nad úroveň, která je pokládána za ekonomickou; pracuje se zpravidla s proudovou hustotou CP ne vyšší než $200 \text{ mA}/\text{m}^2$. CP se odpojí, když přestane být ekonomický, a pak se znovu aktivuje obvod pro elektroosmotické zpracování, dokud není odstraněno dost iontů, aby se opět stala ekonomickou katodická ochrana s vloženým proudem CP samotným. Tato střídavá sekvence se může opakovat tak často, jak je třeba pro udržení koroze kovu na tolerovatelném minimu po neomezenou dobu. Koncentrace solí v betonu se zjišťuje prostřednictvím měření

proudové hustoty potřebné při zvoleném bezpečném napětí, a není třeba žádná analýza pro zjištění obsahu iontů zbývajících v betonu. Řízení systému se provádí pomocí programovatelných řídicích prostředků spojených se zdrojem proudu.

Alternativně může být elektroosmotické zpracování a katodické ochrana betonové konstrukce kontaminované chloridy a sírany zahájena v podstatě současně prostřednictvím uspořádání dvou oddělených elektrických obvodů, které pracují současně s oddělenými anodami a katodami, dokud se úrovně elektroosmotického proudu a vloženého katodického proudu nestanou příliš vysokými, než aby byly ekonomické. Potom je pro odpovídající katodickou ochranu nezbytná jen katodická ochrana za použití buď obětované anody, nebo vloženého proudu s nižší proudovou hustotou.

Přehled obrázků na výkresech

Výše uvedené a další cíle a výhody vynálezu jsou nejlépe vysvětleny v následujícím podrobném popisu za pomoci schematických vyobrazení výhodných provedení vynálezu. Na obrázcích, kde stejné vztahové značky označují stejné prvky, představuje:

obr. 1(a) schematické znázornění konvenčního systému katodické ochrany s vloženým proudem, kde je použita referenční elektroda pro měření potenciálu armatury,

obr. 1(b) schematické znázornění konvenčního systému katodické ochrany s obětovanou anodou zapuštěnou v zemi vně betonové konstrukce,

obr. 1(c) schematické znázornění konvenčního systému katodické ochrany s více obětovanými anodami

uloženými v betonové konstrukci,

obr. 2 schematické znázornění nádoby, ve které byly prováděny experimenty se vzorky betonu vyztuženého armaturami,

obr. 3(a) schematické znázornění systému katodické ochrany s vloženým proudem, kde je v podstatě inertní, nerozpustná anoda použita ke dvojímu účelu, pro poskytnutí potřebného obvodu pro katodickou ochranu, a také pro poskytnutí potřebného obvodu pro elektroosmotické zpracování betonu,

obr. 3(b) schematické znázornění systému katodické ochrany s obětovanou anodou, kde je rozpustná anoda použita ke dvojímu účelu, pro poskytnutí potřebného obvodu pro katodickou ochranu, a také pro poskytnutí potřebného obvodu pro elektroosmotické zpracování betonu,

obr. 4(a) graf závislosti efektivnosti (%) jako funkce proudové hustoty v mA/m² (miliampérech/metr čtvereční), s počátkem bez vloženého proudu, za použití konvenčního vloženého katodického proudu na vzorcích železobetonu ponořených ve v podstatě pH neutrálním roztoku,

obr. 4(b) graf závislosti rychlosti koroze (μm/rok) jako funkce proudové hustoty v mA/m² (miliampérech/metr čtvereční) za použití konvenčního vloženého katodického proudu na vzorcích železobetonu ponořených ve v podstatě pH neutrálním roztoku.

Příklady provedení vynálezu

Když se kyselina, zásada nebo sůl rozpustí ve vodě nebo

jiném disociačním rozpouštědle, část molekul rozpuštěné látky se rozpadne na ionty, a to kladně nabité kationty a ekvivalentní počet záporně nabitých aniontů. V čerstvě nalitém stavu obsahuje vlhký beton většinou ionty Ca^{2+} a OH^- . Ve starší betonové konstrukci okyselené typickými kontaminanty z prostředí jsou anionty kontaminantů především SO_4^{2-} nebo SO_3^{2-} , CO_3^{2-} a Cl^- ; anionty OH^- , jsou-li přítomny, ani kationty Ca^+ nebo H^+ nejsou škodlivé. Protože při elektroosmotickém zpracování stejnosměrným proudem za každý ekvivalent aniontů odstraněných z betonu opustí anodu ekvivalent příznivě působících kationtů, je stejnosměrný proud účinný pro „vyčištění“ těžce kontaminovaného betonu.

Pro odstranění korozivních látek jako chloridů, síranů a siřičitanů z hmoty železobetonu se tedy použije katodická ochrana vloženým proudem spolu s elektroosmotickým zpracováním, přičemž se nejprve použije zvnějšku aplikovaný proud mezi vnější katodou a vnější anodou pro elektroosmotické zpracování betonu; s výhodou při napětí, které je bezpečné a přípustné, a s tak vysokým proudem, jakého je třeba při zvoleném napětí pro odpor betonu. Z bezpečnostních důvodů je zvolené napětí s výhodou neškodlivé lidem, s výhodou v rozmezí 10 až 70 V, s výhodou 30 až 50 V. Potřebný proud za typických podmínek je nízký, zpravidla menší než 1 mA, s výhodou 200 až 1000 $\mu\text{A}/\text{dm}^3$ betonu, v závislosti na stupni kontaminace; čím více kontaminován, tím vyšší proud. Když koncentrace škodlivých aniontů silně poklesne, proud typicky klesne pod 200 $\mu\text{A}/\text{dm}^3$.

Jako obětované anody byly použity tyče z hliníku nebo ze slitiny s vysokým obsahem hliníku nebo tyče z hořčíku nebo ze slitiny s vysokým obsahem hořčíku, zinku nebo slitiny s vysokým obsahem zinku, umístěné v blízkosti nebo zabudované do konstrukce v galvanickém spojení s ocelovými armaturami; nebo byly použity zinkem povlečené armatury;

v obou případech, požadovaná hmotnost anody je množství kovu, které časem přechází do roztoku, toto množství kovu představuje množství elektřiny procházející galvanickým obvodem a doba, po kterou je spotřebováván kov (Faradayův zákon). Protože ochrana je požadována pro dlouhou dobu, a rychlost spotřeby anody je, jakmile koroze začne, zpravidla dost vysoká, je požadovaná hmotnost obětované anody pro dlouhou dobu, řekněme 100 let, vysoká. Kromě toho, periodické nahrazování anod pro zajištění trvalé ochrany je přinejmenším nepohodlné a často neproveditelné. Proto bylo použití takovýchto obětovaných anod do značné míry opuštěno ve prospěch použití vnějších zdrojů proudu pro zajištění vloženého katodického proudu na korodující kov. Řízením vloženého proudu není životnost konstrukce omezena korozí její ocelové výztuže.

Při katodické ochraně se nechává protékat vložený proud přes anodu do elektrolytu a pak do armatur v konstrukci. Takováto ochrana s ocelovými armaturami jako katodou, jak se obvykle provádí, je drahá, vyžaduje mnohem vyšší proudovou hustotu pro získání uspokojivě nízké úrovně koroze, než jaká je potřeba pro získání stejné protikorozní ochrany s armaturami v prostředí, které bylo zbaveno korozivních iontů. Když je úroveň obsahu korozivních aniontů v betonu nízká, je proudová hustota vloženého proudu nízká, menší než asi 100 mA/m^2 ; když koncentrace korozivních iontů vzroste, proudová hustota vzroste; když dosáhne asi $200 \text{ } \mu\text{A/dm}^3$, vložený proud se přeruší a zapojí se elektroosmotický proud.

Na obr. 1(b) a 1(c) je znázorněna konvenční katodická ochrana s obětovanou anodou, kde armatury 2 jsou uloženy v betonovém sloupci 1 a obětovaná anoda 3 je na obr. 1(b) umístěna vně a na obr. (c) zapuštěna v betonu. Žádný z těchto systémů není, vzhledem k nízkému výkonu proudu, tak efektivní jako s vloženým proudem. Příčinou nízkého výkonu

je nízké napětí čili potenciálový rozdíl mezi obětovanou anodou a korodující ocelí v betonu v prostředí solného roztoku. Potenciál je zpravidla nižší než 1 volt a často je nižší než 0,5 voltu. Protože beton má vyšší měrný odpor než typická vlhká půda, až 100 000 ohm.cm, je odpor obvodu stovky až tisíce ohmů. Při vysokém měrném odporu je výkon proudu nízký.

V konvenčním systému s vloženým proudem, například znázorněném na obr. 1(a), armatury 2 uložené v betonovém sloupci 1 jsou připojeny jako katoda ke zdroji 5 proudu, ke kterému je připojena také vnější inertní anoda 6. Referenční elektroda 4 je umístěna na povrchu betonového sloupce.

Rychlost koroze bez proudu (bez ochrany) je asi 450 $\mu\text{m}/\text{rok}$; když je proudová hustota 200 mA/m^2 , je rychlost koroze asi 20 $\mu\text{m}/\text{rok}$, což je zanedbatelné. Pro získání efektivnosti asi 95 % je tedy požadovaná proudová hustota 200 $\mu\text{m}/\text{rok}$, přičemž efektivnost je definována jako rychlost koroze při určité proudové hustotě dělená rychlostí koroze bez proudu. Pro získání asi 80% efektivnosti je požadovaná proudová hustota asi 120 mA/mm^2 . Nový systém odstraňuje vysoké náklady takovéto konvenční ochrany.

Ačkoliv v kombinaci s vnější katodou může být použit systém s obětovanou anodou podle obr. 1(b), jak je znázorněno na obr. 3(b), není tak efektivní, jako systém s vloženým proudem. Na obr. 3(b) armatury 2 vyztužují betonový sloupec 1, a vnější anoda 3 je připojena k řídicímu systému 7; vnější katoda 6 je také připojena k řídicímu systému 7. Nízký výkon proudu činí systém méně efektivním, než systém s vloženým proudem.

Preferuje se tedy systém katodické ochrany, jak je znázorněn na obr. 1(a), kombinovaný s přídavnou katodou, jak je znázorněno na obr. 3(a). Pro zamezení zmatení nejsou na

obr. 3(a) a 3(b) znázorněny referenční elektrody.

Nový systém protikorozní ochrany se typicky používá pro starší konstrukce, které jsou těžce poškozené kyselými kontaminanty. Elektroosmotické zpracování se provádí dokud není koncentrace korozivních kontaminantů snížena na uspokojivou úroveň, jak indikuje pokles EP proud na proudovou hustotu menší než $200 \mu\text{A}$, s výhodou menší než $100 \mu\text{A}$; pak se proud odpojí. Brzy poté, s výhodou v průběhu méně než šesti měsíců, nejvýhodněji méně než jednoho měsíce, se uspořádá katodická ochrana vloženým proudem při proudové hustotě, která je pokládána za ekonomickou, a vložený proud se udržuje dokud nenastane škodlivý nárůst množství kontaminantů. Poté se elektroosmotické zpracování opakuje.

U nové konstrukce se nejvýhodněji provádí katodická ochrana vloženým proudem, dokud nenastane škodlivý nárůst množství kontaminantů. Brzy poté, s výhodou v průběhu méně než šesti měsíců, se zahájí elektroosmotické zpracování, dokud nepoklesne koncentrace korozivních kontaminantů na uspokojivou úroveň.

Nejvýhodněji se elektroosmotické zpracování a katodická ochrana provádí současně, a zahrnuje připojení první katody k prvnímu zdroji potenciálu, který je dostatečně elektronegativní pro zajištění elektroosmózy iontů uvnitř betonu, přičemž první katoda je uspořádána vně betonové konstrukce v její blízkosti; udržování elektroosmotického transportu iontů z betonu dokud vodivost betonu není tak nízká, že proudová hustota dosáhne 200 mA/m^2 nebo méně; připojení armatur ke zdroji elektronegativního potenciálu dostatečného pro zajištění dostatečného vloženého proudu pro potlačení katodického potenciálu uvedených armatur do předem stanoveném rozmezí; připojení zdroje potenciálu k anodě umístěné v blízkosti uvedených armatur; a udržování proudu ze zdroje elektronegativního potenciálu při potenciálu o asi

150 mV až méně než 300 mV číselně vyšším než je korozní potenciál prvku snímajícího tento korozní potenciál, dokud proudová hustota nevzroste na více než 100 mA/m². S výhodou se kontinuálně měří korozní potenciál na povrchu armatury vzhledem k referenční elektrodě na povrchu betonu.

Programovatelné řídicí prostředky spojené se zdrojem proudu monitorují a řídí snímací prvky uložené v betonu a/nebo na povrchu betonové konstrukce pro měření dat týkajících se korozního potenciálu armatur, pH betonu a koncentrace solí v různých místech uvnitř konstrukce.

System pro udržování betonové konstrukce vyztužené ocelovými armaturami v podstatě bez koroze armatur zahrnuje hmotu betonu, kde armatury jsou elektricky propojeny do sítě; vnější zdroj energie řízený programovatelnými řídicími prostředky, do kterých jsou přenášena data ze snímacích prostředků, připojených v sérii, přičemž programovatelné řídicí prostředky reagují na vnější zdroj energie a na snímací prostředky; prostředky pro anodické připojení potenciálu vnějšího zdroje energie k anodě umístěné v blízkosti uvedených armatur; prostředky pro katodické připojení první katody k vnějšímu zdroji energie, který poskytuje dostatečný proud pro ustavení elektroosmotického toku iontů ven z betonu; prostředky pro katodické připojení armatur k vnějšímu zdroji energie, který je dostatečně elektronegativní vzhledem k naměřenému stabilnímu potenciálu pro potlačení katodického potenciálu armatur na předem stanovené rozmezí; a prostředky pro udržování proudu ze zdroje elektronegativního potenciálu o asi 150 mV až méně než 300 mV číselně vyššího než je korozní potenciál prvku snímajícího tento korozní potenciál.

Při provozu v sekvenčním (prvním) modu s vloženým proudem CP funguje systém znázorněný na obr. 3(a) následovně.

Zdroj 5 proudu je připojen ke katodě 6 zapuštěné v zemi v blízkosti betonového sloupce 1, a také je připojen k nerozpustné anodě 8 nacházející s v sousedství betonu, nejvýhodněji ve styku s povrchem betonu. Dostatečný proud při 36 V je použit pro vyvolání elektrosmózy, která žene anionty Cl^- a jiné k anodě 8, zatímco kationty Na^+ a jiné migrují ke katodě 6. Měření pomocí referenční elektrody sleduje korozní potenciál (E_c) armatur v průběhu elektroosmotického zpracování a katodické ochrany.

Když je měrný odpor betonového sloupce dost vysoký, takže EP proud je poměrně nízký, asi 200 μA , s výhodou menší než 100 mA/m^2 , odpojí se katoda 6 od zdroje 5 proudu, takže se elektroosmóza přerušuje, a armatury 2 se připojí k zápornému výstupu zdroje 5 proudu. Časový úsek, po který je třeba každý krok provádět, silně závisí na okolí armatur v betonu a vlastnostech v podstatě pH neutrální půdy kolem sloupce.

Pro následný proces s obětovanou anodou se záporný výstup řídicího systému 7 připojí ke katodě 6 zapuštěné v zemi vedle betonového sloupce 1, s výhodou v kontaktu s jeho povrchem, a kladný výstup řídicího systému 7 se připojí k rozpustné obětované anodě 3. Dostatečný EP proud je použit pro vyvolání elektrosmózy, která žene anionty Cl^- a jiné k anodě 3, zatímco kationty Na^+ a jiné migrují ke katodě 6. Jako předešle, když je EP proud dost nízký, odpojí se. Armatury se pak připojí k zápornému výstupu řídicího systému 7 a uspořádá se katodická ochrana s obětovanou anodou 3. Tato sekvence může být opakována podle potřeby.

Za použití jak vloženého proudu CP, tak obětované anody je dosaženo stejné rychlosti koroze s proudovou hustotou menší než asi polovina proudové hustoty potřebné při konvenčním systému katodické ochrany, ať již s vloženým proudem nebo s obětovanou anodou.

Při provozu v současném (druhém) modu se v systémech ilustrovaných na obr. 3(a) a 3(b) udržuje elektroosmotický EP proud, zatímco obvod katodické ochrany tvoří galvanické propojení mezi armaturami a anodou. Když se použije vložený proud CP v kombinaci s EP, fungují ve v podstatě pH neutrálním společném médiu současně dva zvláštní obvody.

Číslované vzorky ze železobetonových válců o průměru 10 cm a výšce 15 cm byly připraveny za použití 300 kg portlandského cementu na krychlový metr betonu, přičemž ve středu každého válce byla podélně axiálně vložena rzi prostá tyč z uhlíkové oceli o průměru 1,5 cm a délce 25 cm. Každá tyč v každém vzorku byla před zabudováním zvážena. Do každého vzorku byla zabudována v blízkosti středové tyče pH elektroda pro monitorování pH jako funkce času. Po každém pokusu byla horní část každé armatury, která poskytovala elektrické připojení jako druhá katoda, odříznuta v podstatě v zákrytu s horní částí betonu pro minimalizaci chyby v důsledku koroze horní části, nepokryté betonem, vystavené přímo korozivním prvkům v klimatizované komoře.

Pro urychlení atmosférického poškození, u kterého by normálně bylo možno očekávat že nastane v průběhu desetiletí, byly všechny vzorky předem kondicionovány po dobu 30 dní v klimatizované komoře opatřené agresivní umělou atmosférou. Korozivní atmosféra v kondičionální komoře měla následující složení:

chloridy Cl^- :	1,5 g/m ² h (měřena na povrchu válce)
oxid siřičitý SO_2 :	30 mg/m ³
relativní vlhkost RV:	100 %
teplota v komoře:	55 °C

Korozivní ionty Cl^- se dodávají kontinuálním stříkáním roztoku NaCl do komory po dobu 30 dnů. Koncentrace NaCl na povrchu vzorku se měří čas od času, zpravidla každé 2 hodiny. Koncentrace iontů Cl^- se počítá vztažená na plochu

vzorku a udržuje se konstantní po dobu 30 dní. Koncentrace plynného oxidu siřičitého se udržuje konstantní po dobu 30 dní. Efekt stárnutí v kondicionační komoře je odhadnut měřením pH každého vzorku jako funkce času, přičemž pH vzorků v jednotlivých časových úsecích bylo v rozmezí uvedeném v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Den	1	10	20	30
pH	12,0-13,4	7,6-9,1	7,4-8,3	6,8-8,0

Vzorky pak byly testovány pro stanovení korozivního účinku EL, za specifických podmínek ochrany, ponořováním do tohoto elektrolytu.

Elektrolyt EL byl připraven rozpuštěním následujících solí v destilované vodě; jejich koncentrace byly 25 g/l NaCl, 2,5 g/l MgCl₂, 1,5 g/l CaCl₂, 3,4 g/l Na₂SO₄ a 0,1 g/l CaCO₃, pH bylo 7 až 8.

Na obr. 2 je znázorněna elektricky nevodivá plastová nádoba 10 naplněná elektrolytem EL, ve kterém je uprostřed umístěn železobetonový vzorek 12 s horní částí armatury 11 vyčnívající z horního povrchu vzorku. Armatura 11 funguje jako katoda (zde označovaná jako druhá katoda) a je připojena k zápornému výstupu N zdroje 13 proudu. Horní část armatury je v podstatě v zákrytu s horní částí betonu pro minimalizaci chyby v důsledku koroze horní části, nepokryté betonem, vystavené přímo korozivním prvkům v klimatizované komoře, přičemž horní část armatury je dostatečná pro zajištění elektrického připojení jako druhá katoda. Anody 14 a 14' jsou zavěšené v elektrolytu na obou stranách vzorku a jsou připojeny k odděleným kladným výstupům P, P' zdroje 13 proudu; první katoda 15 je také zavěšena v elektrolytu, oddálená od povrchu vzorku, a obdobně jako druhá katoda, je

také připojena k zápornému výstupu zdroje proudu. Každá dvojice výstupů dodává proud pro obvod sloužící jinému účelu, jeden pro katodickou ochranu a druhý pro elektroosmotické zpracování.

Podle prvního provedení vynálezu se obvody používají postupně, přičemž EP proud se použije pro snížení koncentrace korozivních iontů v betonu, odpojí se, a pak se provádí ochrana katodickým vloženým proudem, dokud proudová hustota nevzroste na neekonomickou úroveň; EP proud se pak zapojí. Referenční elektroda 16 je umístěna ve styku s obvodovým povrchem vzorku a připojena ke zdroji proudu pro měření korozního potenciálu E_c armatury. Po pouhých třech dnech se sotva naměří významný E_c , avšak po asi 10 dnech je asi 360 mV a zůstává v podstatě konstantní bez ohledu na to, ve kterém vzorku je armatura zabudována. E_c je udáván vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě.

V první řadě pokusů byl měřen korozivní účinek elektrolytu na vzorcích po 10, 140 a 180 dnech v nádobě 10, bez ochrany proti korozi elektrolytem, ve kterém byly vzorky ponořeny; E_c byl měřen každý den. Korozivní účinek byl měřen po vyjmutí vzorku na konci daného období, například po 10 dnech, po rozlámání vzorku pro vyjmutí armatury, a očištění armatury pro odstranění ulpívajícího betonu a rzi. Vyčištěná armatura pak byla zvážena a byla vypočtena hmotnostní ztráta. Při znalosti obvodové plochy čisté armatury a po připočtení její kruhové horní a spodní plochy o průměru 1,0 cm byla vypočtena hmotnostní ztráta na cm^2 . Pak, při hustotě oceli $7,9 \text{ g/cm}^3$, a při znalosti doby, po kterou koroze probíhala, byla vypočtena rychlost koroze a vyjádřena jako tloušťka ztraceného kovu v $\mu\text{m/rok}$.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2 - rychlost koroze bez ochrany

Den	$-E_c$ (mV)	Rychlost koroze ($\mu\text{m}/\text{rok}$)	Efektivnost
10	360	385	0
140	355	210	0
180	360	220	0

Jak bylo možno očekávat, rychlost koroze je mnohem vyšší po 10 dnech než po 140 dnech; rychlost koroze po 180 dnech není o mnoho vyšší než po 140 dnech. Zkoušky byly ukončeny po 180 dnech, přičemž rychlost koroze dosáhla v podstatě konstantní průměrné hodnoty asi 220 $\mu\text{m}/\text{rok}$.

Je uvedena nulová efektivnost, protože nebyla použita žádná protikorozní ochrana.

Ve druhé řadě pokusů, pro měření účinku elektroosmotického zpracování vyvolaného elektroosmotickým proudem, byl čerstvě kondicionovaný betonový vzorek umístěn do nádoby 10 a ponechán zde po dobu 10 dnů, v jejichž průběhu byl měřen každý den E_c . Po 10 dnech a spolehlivém měření E_c byl zapojen elektroosmotický EP proud pro odstranění tolika iontů z betonu, kolik bylo možno odstranit, přičemž bylo udržováno napětí 36 V a EP proud měl odpovídající měnící se hodnoty. Napětí, při kterém se provádí elektroosmotické zpracování, může být libovolně zvoleno, zde bylo 36 V, kteréžto napětí není nebezpečné lidem. Byly zaznamenávány účinky EP počínaje koncem prvního dne, kdy byl zapojen. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3 - rychlost koroze s proudem EP, bez katodické ochrany

Den	EP μA	$-E_c$ mV	rychlost koroze $\mu\text{m/rok}$	efektivnost %
1	700-800	320	165	25
5	300-400	320	105	52
10	100-200	280	70	68
180	50-100	320	45	79

Jak bylo možno očekávat, protože koncentrace solí je zpočátku vysoká, EP proud při 36 V je vysoký, 700-800 μA . Po 10 dnech bylo z betonu odstraněno dost korozivních iontů pro snížení EP proudu na 100-200 μA , přičemž rychlost koroze byla snížena na 70 $\mu\text{m/rok}$; a po 180 dnech byl EP proud při 36 V snížen na 100-200 μA , přičemž rychlost koroze byla snížena na 45 $\mu\text{m/rok}$. Je zřejmé, že za dobu 170 dní nebyla rychlost koroze snížena ani na polovinu, a další zlepšování rychlosti koroze je mnohem pomalejší než v prvním, 180-denním období. Za prvních 10 dnů však byl EP proud snížen asi na pětinu původního proudu (průměrný výchozí proud je 750 μA ; po 10 dnech je průměrný proud 150 μA).

Ve třetí řadě pokusů pro měření účinku samotné konvenční katodické ochrany po vyčištění pomocí EP byl každý čerstvě kondicionovaný betonový vzorek umístěn do nádoby 10 a ponechán zde po dobu 10 dnů, v jejichž průběhu byl měřen každý den E_c . Po 10 dnech byl zapojen vložený katodický proud CP při uvedeném E_p v milivoltech, záporném vzhledem k vodíkové elektrodě, pro katodickou ochranu armatury. Uvedené hodnoty E_c a E_p jsou hodnoty naměřené po 180 dnech. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4 - rychlost koroze s katodickou ochranou

Den	$-E_c$ (mV)	$-E_p$ (mV)	CD mA/m ²	rychlost koroze $\mu\text{m}/\text{rok}$	efektivnost %
180	355	385	20	167	28
180	335	390	40	132	40
180	350	415	60	94	57
180	340	465	120	41	81
180	355	520	200	11	95

Jak bylo možno očekávat, rychlost koroze po 180 dnech byla mnohem vyšší při nižší proudové hustotě než při vyšší proudové hustotě. Vložený katodický proud CP byl poté, co se zdvojnásobil (spotřeba proudu vzrostla faktorem 2). Tato úroveň zvýšení CP proudu byla zvolena na základě ekonomických úvah; kde je cena proudu nízká, může být zvolen faktor 3 nebo vyšší. Tento relativně vysoký (dvojnásobný) proud, který je ještě ekonomický, představuje proudovou hustotu 200 mA/m², při které je rychlost koroze 11 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Tato rychlost je akceptovatelná, neboť v reálném časovém měřítku odpovídá asi 50 rokům. Protože rychlost koroze po asi 180 dnech bez ochrany je 220 $\mu\text{m}/\text{rok}$, vypočtená efektivnost je $(220-11)/220=95\%$.

Pro ukázání účinku elektroosmotického zpracování po pouze krátkou dobu, dostatečnou pro odstranění části korozivních iontů, přičemž však v betonu zůstane dost iontů, aby byla následně katodická ochrana efektivní, byly provedeny čtyři řady pokusů. V těchto čtyřech řadách, pro měření účinku katodické ochrany po odstranění jen tolika iontů, kolik umožňuje 10 dní EP proudu, byl každý vzorek podroben elektroosmotickému proudu při 36 V jako vzorky ve druhé řadě pokusů.

Poté, co byly vzorky částečně zbaveny korozivních iontů během 10 dnů, byl EP odpojen, a vzorky byly podrobeny

vloženému proudu CP pro katodickou ochranu podobu 180 dní. Korozní potenciál E_c v průběhu obou těchto časových úseků byl měřen pomocí referenční elektrody. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5 - rychlost koroze s katodickou ochranou po 10 dnech EP

Den	$-E_c$ (mV)	$-E_p$ (mV)	CD mA/m ²	rychlost koroze μm/rok	efektivnost %
180	305	425	35	32	85
180	310	480	55	9	96

Je zřejmé, že s počátečním „vyčištěním“ předem kondicionovaného betonu od iontů elektroosmotickým zpracováním následná katodická ochrana na v podstatě stejné úrovni jako ve třetí řadě pokusů (viz tabulka 4) poskytuje v podstatě stejnou rychlost koroze, ale při mnohem menší proudové hustotě. Například, s katodickou ochranou v tabulce 4 při proudové hustotě 120 mA/m² je rychlost koroze 41 μm/rok; ale při počátečním „vyčištěním“ po dobu 10 dní a následném zavedení katodické ochrany vloženým proudem s proudovou hustotou jen 35 mA/m² je získána v podstatě stejná rychlost koroze 32 μm/rok. Jinak řečeno, při neočekávané úspoře provozních nákladů, v podstatě stejné úrovni ochrany je dosaženo s proudovou hustotou asi 3,5 krát menší než by byla potřebná jinak.

Výše uvedený způsob zpracování betonu zahrnuje přivedení v podstatě neutrálního elektrolytu na povrch konstrukce; přivádění prvního stejnosměrného proudu mezi ocelí v konstrukci a elektrodou umístěnou v sousedství vnějšího povrchu konstrukce pro vyvolání migrace iontů k elektrodě, dokud proud není v podstatě konstantní, odpojení prvního stejnosměrného proudu; přivádění vloženého katodického proudu dokud nevzroste na neekonomickou úroveň,

a opakování prvního kroku. Tato sekvence může být opakována po libovolně dlouhou dobu. Je zřejmé, že při použití cyklu zpracování začínajícího počátečním elektroosmotickým zpracováním po poměrně krátkou dobu, pokračujícího katodickou ochranou vloženým proudem dokud se proud nezdvoujnásobí, může být po neomezenou dobu udržována proudová hustota menší než 200 mA/m^2 .

Podle druhého provedení vynálezu mohou být proudy EP a CP použity současně. Ačkoliv proud protékající mezi jednou dvojicí elektrod může mít mírný účinek na proud protékající druhou dvojicí, jsou oba proudy v podstatě vzájemně nezávislé. Jako předtím, kontaminované vzorky se nejprve podrobí EP proudu při 36 V, dokud nedosáhne nízké úrovně indikující, že velká část korozivních iontů v betonu byla z betonu odstraněna. Potom, místo odpojení EP proudu před zapojením CP proudu (jako v prvním provedení), se CP proud zapojí, zatímco EP proud se ponechá zapojený. Jsou uvedena data pro CP přiváděný na dvou různých úrovních, přičemž EP byl $100 \mu\text{A}$ resp. $50 \mu\text{A}$. Jako předtím, E_c uvedený dále je měřen pomocí referenční elektrody na konci časového úseku 180 dní. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6 - rychlost koroze se současným EP a CP proudem

Den	EP μA	$-E_c$ (mV)	$-E_p$ (mV)	CD mA/m^2	rychlost koroze $\mu\text{m/rok}$	efektivnost %
180	100	360	470	22	32	85
180	100	360	530	36	10	95
180	50	305	420	30	24	89
180	50	310	470	40	7	97

Je zřejmé, že výše uvedené současné použití EP a CP proudu poskytuje v podstatě stejnou nebo nižší rychlost koroze, než jaká byla získána s postupnou aplikací a nižší proudovou hustotou.

Výše uvedený způsob zpracování ocelí vyztužené betonové konstrukce zahrnuje přivedení v podstatě neutrálního elektrolytu na povrch konstrukce, přivádění prvního stejnosměrného katodického proudu mezi ocelí v konstrukci a elektrodou umístěnou v sousedství vnějšího povrchu konstrukce pro vyvolání migrace iontů k elektrodě, a současné přivádění vloženého katodického proudu.

Tento systém zahrnuje hmotu betonu, kde armatury jsou elektricky propojeny; vnější zdroj energie řízený programovatelnými řídicími prostředky, do kterých jsou přenášena data ze snímacích prostředků, připojených v sérii. Programovatelné řídicí prostředky reagují na vnější zdroj energie a na snímací prostředky. Anoda vně konstrukce je umístěna v blízkosti oceli a připojena vnějšímu zdroji energie. První katoda je také připojena k vnějšímu zdroji energie, který poskytuje dostatečný proud pro migraci iontů a ustavuje elektroosmotický tok iontů ven z betonu. Ocel je katodicky připojena k vnějšímu zdroji energie, který je dostatečně elektronegativní vzhledem k naměřenému stabilnímu potenciálu pro potlačení katodického potenciálu oceli na předem stanovené rozmezí; a zdroj energie udržuje vložený proud z potenciálu o asi 50 mV až méně než 300 mV nižšího než je korozní potenciál ocelových prvků.

Překvapivý účinek zlepšení ekonomiky činnosti systému podle vynálezu je graficky znázorněn porovnáním nízké proudové hustoty, při které nový systém funguje pro dosažení vynikající ochrany, s konvenční katodickou ochranou, která musí být použita při vysoké proudové hustotě, která je neekonomická, pro dosažení srovnatelné ochrany. Jak je zřejmé z obr. 4(a), který znázorňuje efektivnost (%) jako funkci proudové hustoty uvedené v mA/m² (miliampérech/metr čtvereční) bez vloženého proudu, pro získání efektivnosti 81 (viz tabulka 4) byla potřebná proudová hustota 120 mA/m².

Jak je zřejmé z obr. 4(b), rychlost koroze jako funkce téže proudové hustoty 120 mA/m^2 byla 41 mm/rok . Jak je zřejmé z tabulky 6, srovnatelné rychlosti koroze byly získány při mnohem nižších proudových hustotách.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování ocelí vyztužené betonové konstrukce, zahrnující

(a) přivedení v podstatě neutrálního elektrolytu na povrch konstrukce,

(b) přivádění prvního stejnosměrného proudu mezi ocelí v konstrukci a elektrodou umístěnou v sousedství vnějšího povrchu konstrukce pro vyvolání migrace iontů k elektrodě, dokud proud není v podstatě konstantní,

(c) odpojení prvního stejnosměrného proudu,

(d) přivádění vloženého katodického proudu dokud nevzroste na neekonomickou úroveň, a

(e) opakování kroku (a).

2. Způsob podle nároku 1, zahrnující kontinuální měření korozního potenciálu povrchu armatur vzhledem k referenční elektrodě.

3. Způsob podle nároku 1, při kterém se vložený proud přivádí, dokud proudová hustota nevzroste nad 100 mA/m^2 .

4. Způsob zpracování ocelí vyztužené betonové konstrukce, zahrnující

přivedení v podstatě neutrálního elektrolytu na povrch konstrukce,

přivádění prvního stejnosměrného katodického proudu mezi ocelí v konstrukci a elektrodou umístěnou v sousedství vnějšího povrchu konstrukce pro vyvolání migrace iontů k elektrodě, a současné přivádění vloženého katodického proudu.

5. Systém pro udržování betonové konstrukce vyztužené

ocelovými prvky v podstatě bez koroze těchto prvků, zahrnující

hmotu betonu, kde armatury jsou elektricky propojeny;

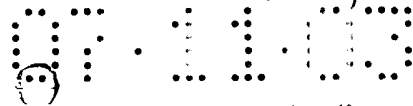
vnější zdroj energie řízený programovatelnými řídicími prostředky, do kterých jsou přenášena data ze snímacích prostředků, připojených v sérii, přičemž programovatelné řídicí prostředky reagují na vnější zdroj energie a na snímací prostředky;

prostředky pro anodické připojení potenciálu vnějšího zdroje energie k anodě umístěné v blízkosti ocelových prvků;

prostředky pro katodické připojení první katody k vnějšímu zdroji energie, který poskytuje dostatečný proud pro ustavení elektroosmotického toku iontů ven z betonu;

prostředky pro katodické připojení ocelových prvků k vnějšímu zdroji energie, který je dostatečně elektronegativní vzhledem k naměřenému stabilnímu potenciálu pro potlačení katodického potenciálu oceli na předem stanovené rozmezí;

a prostředky pro udržování proudu ze zdroje elektronegativního potenciálu o asi 50 mV až méně než 300 mV nižšího než je korozní potenciál ocelových prvků.



WO 02/33148

PCT/US01/32360

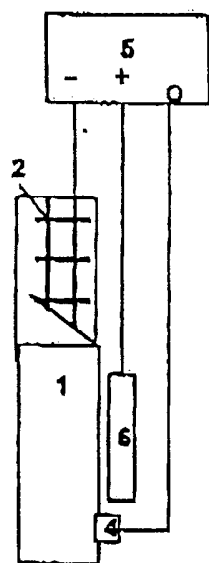


FIG. 1(a)

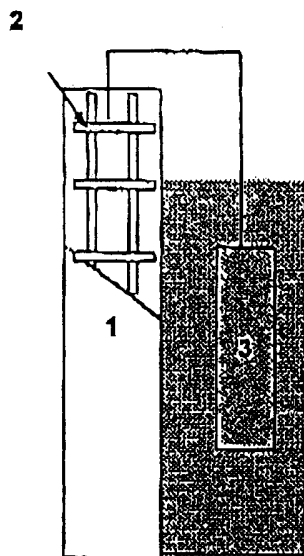


FIG. 1(b)

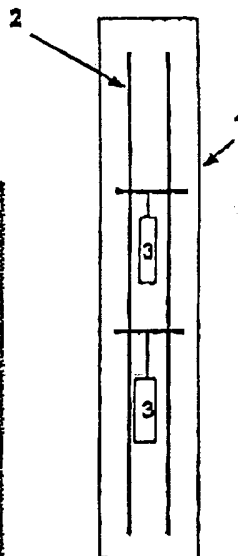


FIG. 1(c)

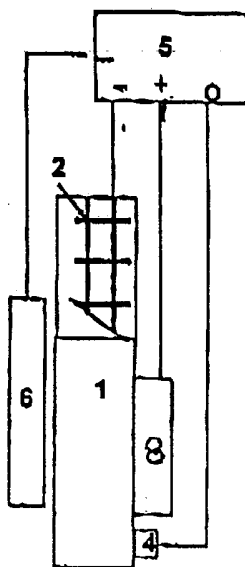


FIG. 3(a)

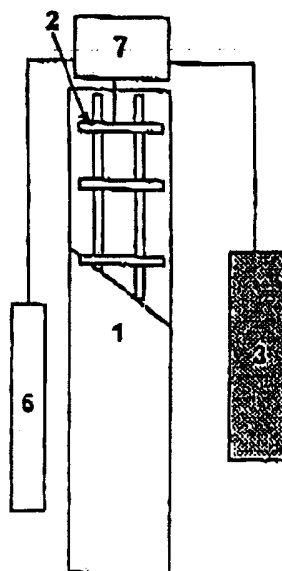
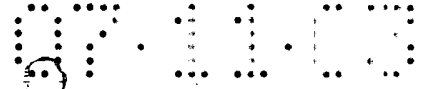


FIG. 3(h)



WO 02/33148

2/3

PCT/US01/32360

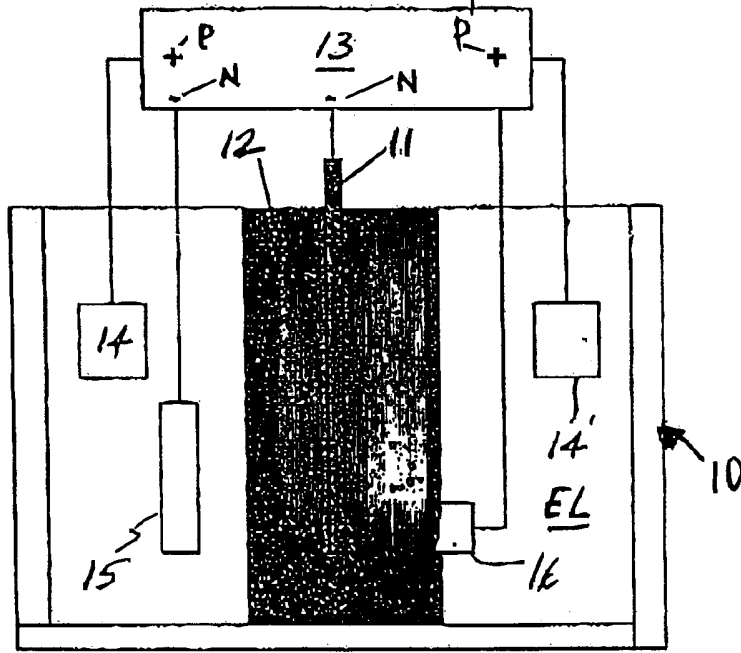
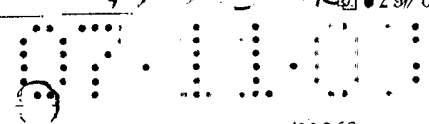


FIG. 2



PCT/US01/32360

WO 02/33148

3/3

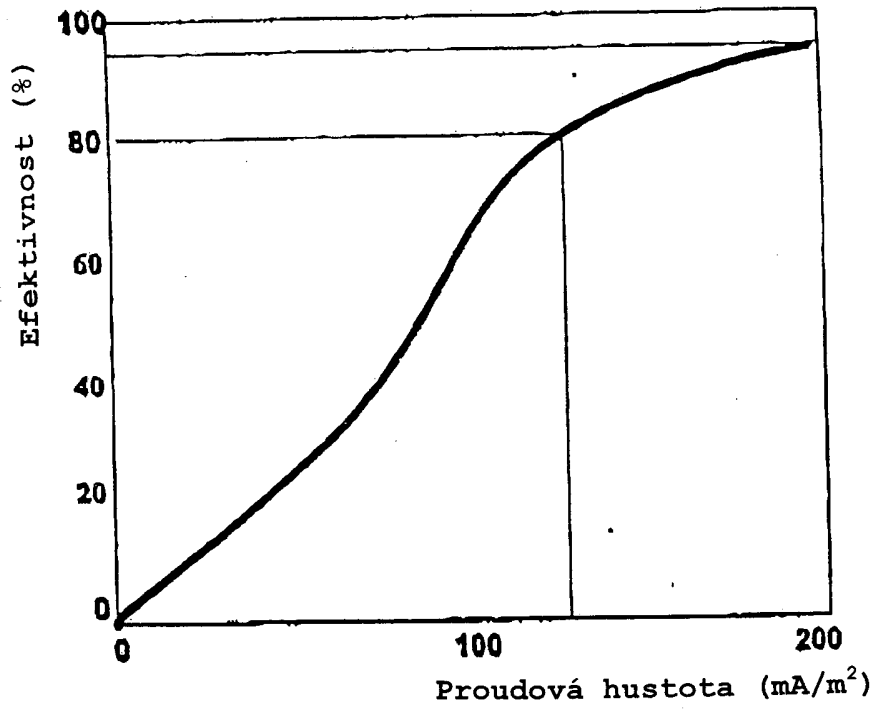


FIG. 4(a)

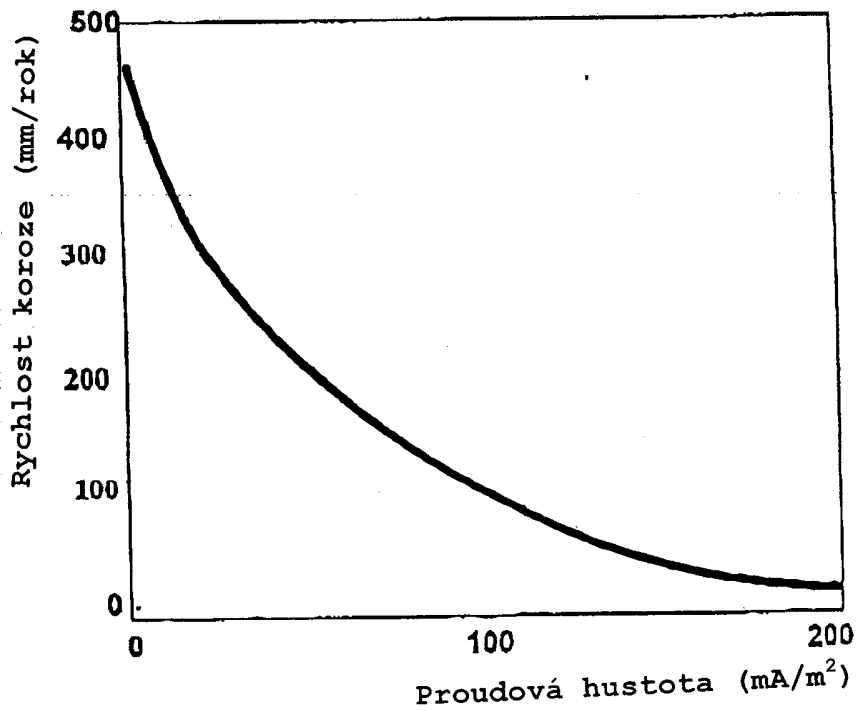


FIG. 4(b)