

Na prawach rękopisu

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT BUDOWNICTWA

Raport serii PRE, nr 3 / 2004

**PRZYDATNOŚĆ POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW
SIARKOWYCH DO OCHRONY PRZED KOROZJĄ
STALI ZBROJENIOWEJ I BETONU**

Rozprawa doktorska
Mariusz Książek

Promotor:
dr hab. inż. Jerzy Hoła, prof. nadzw. PWi.

Słowa kluczowe: polimerowe kompozyty siarkowe,
powierzchniowa ochrona przed korozją, stal zbrojeniowa, beton,

Wrocław, 2004 r.

*Wyrażam głęboką wdzięczność Panu
Profesorowi Zbigniewowi Świąckiemu,
mojemu nieżyjącemu opiekunowi naukowemu,
za inspirację naukową.*

*Serdecznie dziękuję Panu
dr hab. inż. Jerzemu Hole, prof. nadzw. PWr.,
mojemu obecnemu promotorowi, za okazaną
pomoc, cierpliwość i wyrozumiałość.*

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń.....	5
1. WPROWADZENIE W PROBLEMATYKĘ PRACY.....	6
2. CEL, ZAKRES I TEZY PRACY.....	9
2.1. Cel pracy.....	9
2.2. Zakres pracy.....	9
2.3. Tezy pracy.....	10
3. ANALIZA LITERATURY PRZEDMIOTU.....	11
3.1. Podstawowe informacje o polimerowych kompozytach siarkowych.....	11
3.2. Wybrane zastosowania polimerowych kompozytów siarkowych w budownictwie.....	14
3.3. Metody powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej.....	16
3.4. Przyczepność betonu do stali zbrojeniowej powierzchniowo zabezpieczonej przed korozją.....	18
3.5. Sposoby powierzchniowej ochrony przed korozją betonu.....	22
3.6. Uwagi odnośnie doboru warstw zabezpieczających powierzchnię betonu przed korozją.....	24
3.7. Metody badań i sposoby oceny odporności chemicznej materiałów kompozytowych stosowanych do ochrony przed korozją.....	25
3.8. Syntetyczny przegląd sposobów i metod oceny szczelności warstw zabezpieczających przed korozją.....	29
4. ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH I STOSOWANA W PRACY METODYKA.....	34
4.1. Podstawowe dane o składnikach użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych.....	36
4.2. Podstawowe informacje o stali zbrojeniowej i betonie użytych do badań.....	39
4.3. Badania doświadczalne.....	41
4.4. Metodyka badań.....	47
5. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH PRÓBNYCH POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW SIARKOWYCH.....	54
5.1. Zestawienie składów.....	54
5.2. Podstawowe warunki wytwarzania.....	57
5.3. Rezultaty badań niektórych własności.....	61
5.4. Wybór polimerowych kompozytów siarkowych do badań zasadniczych.....	67

6. WYNIKI BADAŃ ZASADNICZYCH WYBRANYCH POLIMEROWYCH

KOMPOZYTÓW SIARKOWYCH I ICH ANALIZA.....	70
6.1. Wyniki badań przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych.....	70
6.1.1. Przyczepność warstwy o różnej grubości do prętów zbrojeniowych rozciąganych i zginanych.....	70
6.1.2. Przyczepność styczna warstwy o określonej grubości do prętów zbrojeniowych.....	74
6.1.3. Przyczepność styczna kompozytów do prętów zbrojeniowych wypychanych...	77
6.1.4. Przyczepność styczna betonu do prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą kompozytów o określonej grubości.....	80
6.2. Wyniki badań przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i betonu.....	85
6.2.1. Przyczepność styczna do zaprawy cementowej normowej i betonu.....	85
6.2.2. Przyczepność styczna próbek z zaprawy cementowej normowej i z betonu połączonych warstwą kompozytu o określonej grubości.....	87
6.2.3. Przyczepność normalna warstwy o różnej grubości do zaprawy cementowej normowej i do betonu.....	89
6.3. Rezultaty badań polimerowych kompozytów siarkowych przechowywanych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie.....	93
6.3.1. Ubytek masy kompozytów.....	93
6.3.2. Ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich pokrytych warstwą kompozytów.....	95
6.3.3. Ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą kompozytów.....	103
6.4. Wyniki badań polaryzacyjnych krążków stalowych pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych.....	111
6.4.1. Rezultaty pomiaru gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego w funkcji grubości warstwy kompozytu.....	111
6.4.2. Rezultaty pomiaru gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego w funkcji czasu, przy stałej grubości warstwy kompozytu.....	114
6.5. Rezultaty badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych pokrytych polimerowymi kompozytami siarkowymi.....	116

7. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE.....	128
7.1. Podsumowanie.....	128
7.2. Wnioski ogólne.....	129
7.3. Wnioski szczegółowe.....	129
7.4. Proponowane kierunki dalszych badań.....	132
Literatura.....	133
ZAŁĄCZNIK.....	143

Wykaz ważniejszych oznaczeń

- E_{cm} – współczynnik sprężystości podłużnej polimerowego kompozytu siarkowego przy ściskaniu,
- E_{dm} – współczynnik sprężystości podłużnej polimerowego kompozytu siarkowego przy zginaniu,
- E_o – potencjał stacjonarny (korozyjny),
- H_t – szybkość korozji,
- I_o – natężenie prądu korozyjnego,
- f_{ym} – średnia wartość granicy plastyczności stali,
- f_c – wytrzymałość na ściskanie betonu,
- f_{cm} – wytrzymałość średnia na ściskanie betonu,
- f_{cmc} – wytrzymałość średnia na ściskanie polimerowego kompozytu siarkowego,
- f_{dm} – wytrzymałość średnia na zginanie polimerowego kompozytu siarkowego,
- $f_{ct,sp}$ – wytrzymałość średnia na rozciąganie podczas rozłupywania polimerowego kompozytu siarkowego,
- i_o – gęstość prądu korozyjnego,
- k – współczynnik kruchości,
- k_o – równoważnik elektrochemiczny żelaza, równy 1,042 g/Ah,
- n_{wm} – nasiąkliwość wagowa średnia,
- t – czas,
- ρ_{pm} – gęstość pozorna średnia,
- $\rho_{n,l}$ – gęstość nasypowa w stanie luźnym,
- $\rho_{n,z}$ – gęstość nasypowa w stanie zagęszczonym,
- ε_x – odkształcenie podłużne,
- ε_{xc} – odkształcenie podłużne przy ściskaniu,
- ε_{xd} – odkształcenie podłużne przy zginaniu,
- σ_a – naprężenie rozciągające,
- σ_{cm} – naprężenie ściskające średnie,
- σ_{dm} – naprężenie zginające średnie,
- σ_{pm} – naprężenie rozciągające średnie,
- σ_{wm} – przyczepność normalna średnia,
- τ_{wm} – przyczepność styczna średnia,
- ϕ – średnica pręta zbrojeniowego.

1. WPROWADZENIE W PROBLEMATYKĘ PRACY

Korozja stanowi istotny problem, zarówno z punktu widzenia społecznego, ekonomicznego, gospodarczego, technicznego jak i naukowego. Problemu tego, pomimo zrealizowania wielu badań i powstania znacznej liczby opracowań, nie udaje się w pełni wyeliminować. Szacuje się, że w krajach wysokorozwiniętych straty w wyniku korozji wynoszą rocznie około tysiąca dolarów, w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Natomiast w Polsce są one szacowane na poziomie 6 – 10% dochodu narodowego brutto [61, 65].

Korozja przyczynia się do obniżenia trwałości obiektów budowlanych, rozumianego jako zmniejszenie zdolności do spełniania wymaganych funkcji przez dany okres czasu pod wpływem danych czynników [85].

W budownictwie zjawisko korozji dotyczy praktycznie wszystkich materiałów budowlanych, nie tylko stali, betonu i żelbetu. Jest oczywiste, że żaden z materiałów budowlanych i wzniesionych z niego elementów i obiektów nie jest wieczny. Najogólniej mówiąc, sens walki z korozją sprowadza się do zapewnienia danemu materiałowi czy elementowi ochrony, przyczyniającej się w znacznym stopniu do istotnego wydłużenia okresu jego bezawaryjnej eksploatacji.

Degradacja żelbetu, który to materiał jest stosowany powszechnie do wznoszenia różnego rodzaju elementów i obiektów budowlanych, może być spowodowana korozją stali zbrojeniowej lub korozją betonu. Może ona być także spowodowana występowaniem obu rodzajów korozji równocześnie [56, 57, 117-119].

W przypadku stali zbrojeniowej środowiskiem korozyjnym jest właściwie beton. Znaczna porowatość betonu, a także rysy i ewentualne uszkodzenia betonowego otulenia, umożliwiają dyfuzję, absorpcję i adsorpcję gazów oraz dyfuzję rozpuszczonych w cieczy w porach substancji chemicznych do wnętrza betonu [60, 61, 65]. Ze środowiska zewnętrznego, otaczającego beton, dyfundują także do jego wnętrza różnego rodzaju agresywne substancje chemiczne, które bezpośrednio lub pośrednio powodują korozję stali zbrojeniowej. W przypadku żelbetu efektem końcowej fazy korozji stali zbrojeniowej jest zazwyczaj utrata przyczepności betonu do tej stali. Natomiast efektem wizualnym są wszelkiego rodzaju pęknięcia i inne uszkodzenia, w tym odspojenia i ubytki otulenia betonowego [61, 127-129, 131-133].

Korozja betonu może być wynikiem oddziaływania zewnętrznego, otaczającego ten materiał środowiska gazowego lub wodnego. Może ona być także spowodowana niewłaściwym doбором składników, w tym różnych dodatków i domieszek, z których

beton został wykonany. Ten drugi czynnik jest w znacznym stopniu możliwy do wyeliminowania w ramach tzw. ochrony materiałowo – strukturalnej betonu [4, 9, 25, 34, 52, 83, 86-88, 106, 119].

Działaniem znacznie ograniczającym lub całkowicie odcinającym możliwość dostępu oddziaływań otaczającego agresywnego środowiska gazowego lub wodnego od betonu i stali zbrojeniowej jest wykonywanie zabezpieczeń powierzchniowych, w postaci szczelnych warstw ochronnych. Zarówno w przypadku stali zbrojeniowej, jak i betonu, znanych jest wiele metod i sposobów realizacji takich zabezpieczeń [23, 25, 35, 41, 64, 106, 129], z wykorzystaniem do tego celu różnych materiałów [10, 27, 35, 42, 96, 110, 111]. Materiałami takimi są również kompozyty, czyli materiały zbudowane z co najmniej dwóch różnych składników, połączonych ze sobą na poziomie makroskopowych. Warunek ten spełniają polimerowe kompozyty siarkowe.

Podstawowymi składnikami polimerowych kompozytów siarkowych są spoiwo siarkowe, wypełniacze i dodatki. Warto podać, że najistotniejszymi cechami spoiwa siarkowego jest między innymi: odporność na działanie wielu agresywnych roztworów wodnych, bardzo niewielka nasiąkliwość wagowa, hydrofobowość powierzchni, stosunkowo duża adhezja styczna i normalna do powierzchni wielu materiałów, w tym do powierzchni metalicznych [4, 6, 62, 65-67, 80, 110, 111].

Znane są udane zastosowania polimerowych kompozytów siarkowych do różnych celów w budownictwie [4, 6, 18, 31-33, 80, 110, 111, 125].

Z dokonanego przeglądu literatury tematu nie wynika, aby prowadzone były badania i aplikacje tych kompozytów do powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu.

Należy w tym miejscu podać, że pomysłodawcą zastosowania polimerowych kompozytów siarkowych, do takiego celu, był nieżyjący już Profesor Zbigniew Święcki z Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej. Pomysł ten narodził się stosunkowo niedawno, po udanych zastosowaniach przez Profesora kompozytów siarkowych do ochrony przed korozją metalicznych biokompozytów, stosowanych jako implanty chirurgiczne [108-111].

Powyższe rozważania posłużyły do sformułowania celu pracy i postawienia też odnośnie próby wykazania przydatności polimerowych kompozytów siarkowych do powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu. Ustalono zakres pracy, który posłużył do jej logicznego ukierunkowania i ukształtowania.

Rozprawa niniejsza składa się z 7 rozdziałów. Rozdział 1 stanowi wprowadzenie w problematykę pracy.

W rozdziale 2 podany został cel i zakres, jaki obejmuje praca oraz sformułowane zostały trzy tezy.

Rozdział 3 zawiera analizę literatury przedmiotu. Zawarto w nim między innymi podstawowe informacje o polimerowych kompozytach siarkowych, przedstawiono wybrane zastosowania tych kompozytów w budownictwie, omówiono sposoby i metody powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu, ustosunkowano się do problemu przyczepność betonu do stali zbrojeniowej powierzchniowo zabezpieczonej przed korozją, omówiono metody badań i sposoby oceny odporności chemicznej materiałów kompozytowych stosowanych do tego celu, zamieszczono syntetyczny przegląd sposobów i metod oceny szczelności warstw zabezpieczających przed korozją.

Rozdział 4 pokazuje zakres własnych badań doświadczalnych oraz stosowaną w pracy metodykę. Podano w nim między innymi podstawowe dane o składnikach użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych, podstawowe informacje o stali zbrojeniowej i betonie użytych do badań, wyszczególniono zrealizowane badania doświadczalne w etapie wstępnym i w etapie zasadniczym, opisano metodykę badań.

W rozdziale 5 zamieszczono wyniki badań wstępnych próbnych polimerowych kompozytów siarkowych. Podano w nim zestawienie składów i podstawowe warunki wytwarzania oraz rezultaty badań niektórych własności. W zakończeniu tego rozdziału dokonano wyboru polimerowych kompozytów siarkowych do badań zasadniczych.

W rozdziale 6 zamieszczono wyniki badań zasadniczych wybranych polimerowych kompozytów siarkowych, wraz z ich analizą. Są to między innymi wyniki badań przyczepności tych kompozytów do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych oraz do zaprawy cementowej normowej i betonu, wyniki badań tych kompozytów zanurzonych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, a także rezultaty badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych, umieszczonych w modelowym roztworze odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego skażonego jonami chlorkowymi.

Rozdział 7 zawiera wnioski i uwagi końcowe, w tym podsumowanie, wnioski ogólne i szczegółowe oraz proponowane kierunki dalszych badań.

Po wykazie literatury, kończącym rozprawę, zamieszczono załącznik. Zawiera on tabelaryczne zestawienie, między innymi, szczegółowych rezultatów uzyskanych z badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych.

2. CEL, ZAKRES I TEZY PRACY

2.1. Cel pracy

Celem pracy jest próba wykazania przydatności polimerowych kompozytów siarkowych do powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu, przede wszystkim na podstawie badań przyczepności stycznej i normalnej tych kompozytów do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych oraz do zaprawy cementowej normowej i betonu, badań ubytku ich masy w wyniku przechowywania w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków, soli i w wodzie, oraz na podstawie badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych, umieszczonych w modelowym roztworze odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi. Ponadto celem jest uściślenie składu i warunków wytwarzania polimerowych kompozytów siarkowych przeznaczonych do takiego zastosowania.

2.2. Zakres pracy

Zakres, jaki obejmuje rozprawa doktorska związany jest z celem pracy i można go przedstawić w następujących punktach:

1. Dokonanie przeglądu literatury tematu, między innymi w zakresie wybranych zastosowań polimerowych kompozytów siarkowych w budownictwie, metod i sposobów powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu, a także metod i sposobów oceny szczelności warstw zabezpieczających te materiały przed korozją.
2. Sprecyzowanie zakresu badań własnych i stosowanej metodyki.
3. Przeprowadzenie badań wstępnych obejmujących ustalenie składów i warunków wytwarzania oraz zbadanie podstawowych własności fizycznych i mechanicznych wytworzonych próbných polimerowych kompozytów siarkowych.
4. Analiza uzyskanych rezultatów badań wstępnych i wytypowanie polimerowych kompozytów siarkowych, spośród próbných, do dalszych badań zasadniczych.
5. Przeprowadzenie badań zasadniczych dla wybranych, spośród wytworzonych próbných, polimerowych kompozytów siarkowych, w tym: zbadanie przyczepności do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych oraz do zaprawy cementowej normowej i betonu, określenie ubytków masy zarówno kompozytów jak i prętów zbrojeniowych oraz betonu zwykłego, pokrytych warstwą kompozytów i

przechowywanych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, wykonanie badań polaryzacyjnych dla prętów zbrojeniowych rozciąganych pokrytych warstwą kompozytów i porównawczych badań polaryzacyjnych dla prętów zbrojeniowych nie pokrytych taką warstwą.

6. Analiza uzyskanych rezultatów badań zasadniczych.
7. Podsumowanie, wyciągnięcie wniosków i podanie kierunków dalszych badań.

2.3. Tezy pracy

Dotychczasowe doświadczenia, przeprowadzone badania własne i przeanalizowane badania obce dotyczące składów i warunków wytwarzania oraz stosowania polimerowych kompozytów siarkowych, poparte przeglądem literatury tematu, pozwalają postawić następujące tezy:

1. Polimerowe kompozyty siarkowe o odpowiednio dobranym składzie i warunkach wytwarzania mogą być przydatne do powierzchniowego zabezpieczania przed korozją stali zbrojeniowej i betonu. Jednakże skuteczność takiego zabezpieczenia zależy od grubości warstwy kompozytu i rodzaju środowiska korozyjnego.
2. Warstwa polimerowego kompozytu siarkowego o określonej grubości nałożona na pręty zbrojeniowe gładkie i żebrowane o różnych średnicach nie obniża przyczepności stycznej betonu do tych prętów, w stosunku do tej, jaką posiadają pręty pozbawione takiej warstwy.
3. Przyczepność normalna polimerowych kompozytów siarkowych do betonu zależna jest od grubości warstwy kompozytu.

3. ANALIZA LITERATURY PRZEDMIOTU

3.1. Podstawowe informacje o polimerowych kompozytach siarkowych

Jak wynika z literatury, podstawowymi składnikami polimerowych kompozytów siarkowych są: spoiwo siarkowe, wypełniacze, oraz dodatki [4, 6, 39, 111, 137]. W kompozytach tych spoiwo siarkowe, stosowane zazwyczaj w ilości 50 – 70%, w stosunku do masy kompozytu, występuje w postaci spolimeryzowanej siarki elementarnej S_8 i stanowi matrycę. Wypełniacz stosowany jest w ilości 30 – 50% w stosunku do masy kompozytu i stanowi fazę rozproszoną. Rolą dodatków, stosowanych w ilości około 1 – 5%, w stosunku do masy kompozytu, jest na przykład absorbowanie wydzielającego się podczas polimeryzacji dwutlenku siarki i zapobieganie nadmiernej porowatości matrycy [4, 6, 8, 65, 80, 111]. Proporcje tych składników dobiera się eksperymentalnie, w zależności od przewidywanego zastosowania kompozytu.

Siarka elementarna S_8 występuje w kilku odmianach alotropowych. W temperaturze pokojowej trwałą jest odmiana rombową S_α . Jej gęstość pozorna zawiera się w przedziale 2,05 – 2,07 g/cm³. Topi się ona w temperaturze 111 – 113°C. Siarka rombową S_α przechodzi w odmianę jednoskośną S_β , w temperaturze 95,6°C. Jej gęstość pozorna wynosi wówczas około 1,96 g/cm³. Występuje ona w postaci długich igieł, które podczas studzenia rozsypują się na drobne kryształki siarki rombowej S_α [1, 7, 39, 40, 65, 81, 82, 95, 111, 120]. Ważne z punktu widzenia zastosowania siarki do wytwarzania kompozytów siarkowych jest jej zachowanie się w stanie stopionym. Między innymi z prac [30, 45, 63, 78, 97, 101, 111, 114, 121, 137] wynika, że:

- po przekroczeniu temperatury 115°C siarka stanowi bardzo ruchliwą ciecz, barwy jasnożółtej,
- w temperaturze 150 – 155°C stopiona siarka wykazuje minimalną lepkość,
- po przekroczeniu temperatury 160°C stopiona siarka zmienia barwę na brązową i zwiększa swoją lepkość,
- w temperaturze około 190°C stopiona siarka charakteryzuje się maksymalną lepkością,
- po przekroczeniu temperatury 250°C zaczyna zachodzić depolimeryzacja siarki, zaznaczająca się spadkiem lepkości,
- po osiągnięciu temperatury 400°C stopiona siarka jest bardzo płynna i charakteryzuje się małą lepkością,
- w temperaturze 444,6°C siarka zaczyna wrzeć.

Stopiona siarka ochłodzona gwałtownie posiada cechy elasto – plastyczne i barwę brązowo – żółtą. Jest wtedy mieszaniną dwóch form polimerycznych: S_λ koloru żółtego i S_μ koloru czerwono – brązowego. Można również uzyskać siarkę w stanie koloidalnym [111].

Najistotniejszymi cechami spoiwa siarkowego jest hydrofobowość jego powierzchni i bardzo niewielka nasiąkliwość wagowa [4, 6, 65, 80, 111].

Jeśli chodzi o wypełniacze, to stosowane są najczęściej mineralne, kwarcowe. Poprawiają one własności techniczne kompozytów siarkowych, w tym zwłaszcza powodują zmniejszenie skurczu podczas krzepnięcia oraz polepszają parametry wytrzymałościowe [4, 6, 65, 80, 111]. Z literatury wynika, że najczęściej stosowanymi wypełniaczami jest: mączka kwarcowa, andezytowa lub skaleniowa [4, 6, 80]. Można również stosować wypełniacze węglowe, na przykład mączkę z kalcynowanego koksu pakowego [4, 6, 65, 80]. Jako wypełniacze, mogą być również stosowane popioły lotne [6, 65, 80, 111].

Dodatkiem może być sadza techniczna, złożona z bardzo drobnych kryształów grafitu, o granulacji od 0,330 μm do 0,990 μm [65, 71]. Zwiększa ona jednorodność kompozytu, zapobiega opadaniu wypełniacza i poprawia zdolności przetwórcze kompozytu [65, 80]. Sadza techniczna zmniejsza ponadto napięcie powierzchniowe stopu siarkowego, poprawia zwilżalność ziaren wypełniacza, wpływa na zwiększenie szczelności oraz wytrzymałości na rozciąganie i na zginanie kompozytu, zwiększa także przyczepność kompozytu do powierzchni metalowych i betonowych [4, 6, 65, 80, 111].

Dodatkiem mogą być także plastyfikatory [4, 6, 80, 111]. Zwiększają one elastyczność kompozytu, zmniejszają kruchość i wrażliwość na zmiany temperatury, spełniają ponadto rolę inhibitora rekrytalizacji siarki i zmniejszają tendencję siarki do utleniania się podczas topienia i polimeryzacji [4, 6, 65, 80, 111]. Najczęściej stosowanymi plastyfikatorami są: tiokol, smoła pogazowa i olej antracenowy [65, 80].

Jak wynika z literatury [4, 6, 65, 80], przygotowanie polimerowego kompozytu siarkowego polega na ogrzaniu siarki do jej stopienia i doprowadzeniu jej do temperatury polimeryzacji. Do tak przygotowanego stopu siarkowego wprowadza się stopniowo wypełniacz i dodatki, utrzymując temperaturę polimeryzacji na stałym, niezmiennym poziomie. Wypełniacz powinien być wcześniej podgrzany. Zapobiega to gwałtownemu obniżeniu temperatury polimeryzacji kompozytu oraz eliminuje wprowadzenie wilgotnego wypełniacza [4, 6, 65, 80]. Po uzyskaniu jednolitej mieszaniny dodaje się w zależności od potrzeby plastyfikator i dalej utrzymuje się stałą, niezmienną temperaturę polimeryzacji.

W literaturze [4, 6, 65, 80, 111] zwraca się uwagę, że podczas wytwarzania polimerowych kompozytów siarkowych konieczne jest właściwe dozowanie składników, ścisła kontrola temperatury i dokładne mieszanie, wykluczające przegrzanie mieszaniny. W wytwarzaniu istotną rolę odgrywa urządzenie mieszające. Powinno ono być zaopatrzone w szczelną pokrywę z wmontowaną specjalną rurą, służącą do odprowadzania gazów. Podczas procesu wytwarzania wydziela się bowiem szkodliwy dla zdrowia ludzi dwutlenek siarki, w wyniku utleniania siarki przy jej topieniu i dalszym ogrzewaniu [4, 6, 65, 80].

Możliwa jest przemysłowa produkcja polimerowych kompozytów siarkowych. Wówczas łatwiejsze jest zapewnienie odpowiednich warunków umożliwiających zachowanie wymagań technologicznych i reżimu wytwarzania oraz bezpieczeństwo pracownikom. Kompozyty przygotowywane przemysłowo odlewa się w formach o kształcie prostopadłościanów i w tej postaci dostarcza się odbiorcom.

Jak wynika z prac [4, 6, 65, 80, 111], polimerowe kompozyty siarkowe stosuje się na gorąco, po ich stopieniu. Zaczynają one krzepnąć po ostudzeniu do temperatury około 115°C.

Istotne jest, że polimerowe kompozyty siarkowe nie wymagają dojrzewania. Właściwe swoje cechy osiągają po ostygnięciu i stwardnieniu. Odnaczają się one dobrymi właściwościami fizycznymi, mechanicznymi i wytrzymałościowymi, stosunkowo małą gęstością pozorną, bardzo małą nasiąkliwością wagową i dużą szczelnością. Odnaczają się także dobrą przyczepnością do powierzchni ceramicznych, stalowych, betonowych oraz dużą odpornością na starzenie [4, 6, 62, 65, 66, 67, 80, 111]. Można je przechowywać przez okres czasu liczony w latach, zarówno w niskich, jak i w wysokich temperaturach, można je używać wielokrotnie, po każdorazowym ponownym stopieniu [4, 65, 80]. Cena kompozytów siarkowych może być konkurencyjna w porównaniu do innych materiałów, zwłaszcza wtedy, gdy uzyska się je na przykład poprzez wykorzystanie odpadów siarkowych powstałych w procesach technologicznych odsiarczania paliw, spalin, itp. [4, 80].

W literaturze podkreśla się, że polimerowe kompozyty siarkowe cechuje duża odporność chemiczna na działanie większości kwasów, na działanie roztworów kwaśnych soli oraz rozcieńczonych alkaliów i wody [4, 6, 65, 80, 111]. Podkreśla się, że na niektóre kwasy nie są one jednak odporne. Nie są one także odporne na stężone alkalia. Wrażliwe są również na działanie rozpuszczalników organicznych i olejów [4, 6, 65, 80]. Brak jest w literaturze pełnych informacji odnośnie ubytku masy tych kompozytów w kontakcie z takimi roztworami, w powiązaniu z konkretnymi składami.

Wadą polimerowych kompozytów siarkowych jest ich stosunkowo duży skurcz podczas krzepnięcia, palność oraz ograniczona temperatura stosowania, związana z przemianami alotropowymi siarki [4, 80, 111].

Według opracowań różnych autorów [4, 6, 65, 80, 111], gęstość pozorna polimerowych kompozytów siarkowych może mieścić się w bardzo szerokim przedziale $1,2 - 2,59 \text{ g/cm}^3$, nasiąkliwość wagowa mieści się w wąskim przedziale $0 - 0,5\%$, skurcz podczas krzepnięcia mieści się w przedziale $4,5 - 7 \%$, współczynnik rozszerzalności cieplnej mieści się w przedziale $36 - 45 \cdot 10^{-6} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$, wytrzymałość na ściskanie mieści się w przedziale od $35 - 60 \text{ MPa}$, wytrzymałość na zginanie w przedziale $7 - 9 \text{ MPa}$, a wytrzymałość na rozciąganie podczas rozłupywania w przedziale od $3 - 6 \text{ MPa}$. Tak znaczne rozpiętości przedziałów poszczególnych wartości wymienionych wielkości mają związek z różnymi składami tych kompozytów. Składy te, jak już wcześniej wspomniano, dobiera się eksperymentalnie, w zależności od przewidywanego zastosowania polimerowych kompozytów siarkowych.

3.2. Wybrane zastosowania polimerowych kompozytów siarkowych w budownictwie

Jak podano w pracach [18, 31-33, 125], badania prowadzone w Amerykańskim Instytucie Siarki i w Amerykańskim Instytucie Betonu w Waszyngtonie, a także w Centrum Badawczym Metalurgii w Albany, w dużym stopniu sprecyzowały obszary potencjalnego zastosowania polimerowych kompozytów siarkowych. Wskazuje się między innymi na możliwości zastosowania ich do zabezpieczania brzegów kanałów irygacyjnych, dla potrzeb drogownictwa do wykonywania nawierzchni drogowych, do wykonywania posadzek w zakładach przemysłowych, do uszczelniania zbiorników na kwasy, do zabezpieczania żelbetowych fundamentów pod zbiorniki na agresywne ciecze, do izolacji antykorozyjnej kanałów ściekowych, itp.

Opracowana przez amerykańską firmę Chevron Chemical kompozycja siarkowa pod nazwą „Chevron”, charakteryzująca się odpornością chemiczną na działanie większości roztworów nieorganicznych kwasów i soli, została z powodzeniem zastosowana do zabezpieczenia brzegów kanałów irygacyjnych [18, 31-33, 125].

Z kolei Południowozachodni Instytut Badań w USA opracował dla potrzeb amerykańskiego drogownictwa rodzinę lepiszcz siarkowych zwanych „Sulphlex”. Lepiszcz te, w połączeniu z kruszywem drobnym i grubszym tworzą betony siarkowe, charakteryzujące się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi [18, 31-33]. Zostały one zastosowane do wykonania około 2000 mil nawierzchni drogowych w wielu stanach USA.

Udane zastosowanie polimerowego kompozytu siarkowego miało także miejsce w Braithwaite, w elektorafinacyjnych zakładach produkujących miedź, nikiel i kobalt, do naprawy posadzek cementowych. W zakładach tych wyremontowano powierzchnię około 3000 m² posadzki wykonanej z betonu cementowego, zniszczonej w wyniku działania roztworów kwasu siarkowego, siarczanów miedzi, niklu i amonu, poprzez nałożenie kilkucentymetrowej warstwy polimerowego kompozytu siarkowego odpornego chemicznie w stosunku do wymienionych środowisk [18, 31-33].

Podobne zastosowanie, do podanego wyżej, odnotowano w Kanadzie, gdzie opracowano rozwiązanie materiałowe kompozytu siarkowego o nazwie handlowej „Sudicrete”. Nazwę tę przyjęto od nazwy ośrodka sponsorującego badania siarki – Sulphur Development Institute of Canada (SUDIC). Podobne rozwiązanie materiałowe polimerowego kompozytu siarkowego, noszące nazwę handlową „Thermosulf”, zastosowano doświadczalnie do wykonania posadzek przemysłowych, eksploatowanych w warunkach dużych obciążeń mechanicznych i chemicznych w Wielkiej Brytanii [18, 31-33].

Kompozytami siarkowymi, a ściślej mówiąc betonami siarkowymi, zajmowano się także w byłym ZSRR. Prace badawcze prowadzono w Moskwie i we Lwowie. W Nowojaworowsku na Ukrainie uruchomiono natomiast eksperymentalną wytwórnę elementów prefabrykowanych z betonu siarkowego, do zastosowań w drogownictwie oraz w kolejnictwie. W tym ostatnim przypadku produkowanymi elementami były podkłady kolejowe [18, 125].

W kraju polimerowe kompozyty siarkowe zostały zastosowane między innymi do wykonania posadzek w kilku fabrykach włókienniczych [4, 6, 80]. Użyte też zostały do wypełnienia złączy rur kielichowych odprowadzających ścieki komunalne, do uszczelniania zbiorników na kwasy i wanień trawiennych, do zalewania kotew stalowych osadzonych w betonie [4, 6, 80].

Prowadzone były próby stosowania polimerowych kompozytów siarkowych, jako materiału: do wykonania posadzek bezspoinowych w galwanizerniach i elektrolizerniach [4, 125], do wykonania zbiorników przeznaczonych na odpady toksyczne i promieniotwórcze [6, 125], do wykonywania nawierzchni drogowych silnie obciążonych ruchem kołowym [80, 125], jak też do zescalania elementów budowlanych z azbestu i odpadów azbestowych [125], do wykonania podkładów kolejowych [4, 125], do wykonania fundamentów umocnień nabrzeży i konstrukcji morskich [6, 125], a także do uzupełniania ubytków konstrukcji betonowych powstałych w wyniku korozji [18, 80, 125].

Na stosunkowo szeroką skalę polimerowe kompozyty siarkowe zastosowane zostały w wielu zakładach przemysłowych Zagłębia Tarnobrzeskiego, do wypełniania spoin w posadzkach wykonanych z elementów ceramicznych. Zastosowano je także do zabezpieczenia żelbetowych fundamentów pod zbiorniki na agresywne ciecze oraz do izolacji antykorozyjnej kanałów ściekowych [4, 6, 80].

W przypadku odpadów zawierających metale ciężkie, takie jak: rtęć, kadm, chrom, sole baru, sole i związki uranu, plutonu, a także sole innych metali o charakterze bardzo silnie toksycznym, polimerowe kompozyty siarkowe stosuje się do ich unieszkodliwiania i stabilizacji [18, 125].

Dotychczasowe liczne próby stosowania polimerowych kompozytów siarkowych w Polsce mają związek między innymi z dostępnością do złóż siarki i relatywnie niskim kosztem wytworzenia tych kompozytów [18].

W zakończeniu tego punktu należy podać, że autorowi niniejszej pracy nie udało się znaleźć w literaturze informacji o prowadzonych badaniach i ewentualnych zastosowaniach polimerowych kompozytów siarkowych do powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu.

3.3. Metody powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej

Jak stwierdzono między innymi w [23, 25, 27, 35, 41, 42, 64, 96, 110, 111, 119, 129] stosowanie zbrojenia z efektywnym zabezpieczeniem w postaci warstw ochronnych chroni konstrukcję przed nadmiernymi skutkami korozji i przyczynia się do obniżenia kosztów jej utrzymania i napraw. Stwierdzenie to uzasadnia sens stosowania różnych metod zabezpieczania stali przed korozją.

W zabezpieczaniu przed korozją stali zbrojeniowej wyróżnia się metody bezpośrednie i pośrednie.

Jak wynika z literatury, do najczęściej stosowanych, bezpośrednich metod ochrony przed korozją stali zbrojeniowej zalicza się:

- wykonanie warstwy ochronnej z polimerowych kompozytów na powierzchni stali [3, 14, 25, 28, 29, 62, 64, 80, 96, 99, 102, 107, 115, 116, 118, 119],
- stosowanie domieszek inhibitujących korozję stali [2, 5, 11, 23, 25, 34, 53, 61, 68, 69, 70, 77, 80, 99, 103, 106, 134],
- ochrona katodowa [25, 34, 53, 61, 77, 80, 94, 102, 106, 112, 127],
- ochrona katodowa, metodą traconej elektrody [23, 25, 27, 55, 77, 80, 94, 99, 122],
- stosowanie stali z domieszkami metali szlachetnych [25, 106].

Jeśli chodzi o pośrednią ochronę stali zbrojeniowej przed korozją, to uzyskuje się ją przede wszystkim przez:

- ochronę materiałowo-strukturalną w odniesieniu do betonu [25, 48-50, 70, 77, 86, 106, 128],
- ochronę powierzchniową w odniesieniu do konstrukcji [34, 36, 64, 72, 73, 104, 106, 115, 116].

Stosowanie warstwy ochronnej z polimerowych kompozytów na powierzchni stali stanowi skuteczną, chociaż kosztowną, metodę zabezpieczania przed korozją stali zbrojeniowej [14, 25, 28, 62, 80, 99, 102]. Przykładowo, w przypadku skażenia betonu jonami chlorkowymi lub w przypadku kontaktu betonu z wodą morską, może być stosowana warstwa z epoksydu [25, 28, 29, 80, 96, 106, 107, 118, 119]. Skuteczność stosowania takich warstw zależy między innymi od ich przyczepności do stali zbrojeniowej. Głównymi czynnikami wpływającymi na przyczepność warstwy ochronnej do pręta zbrojeniowego są: grubość warstwy, szczelność warstwy, hydrofobowość powierzchni warstwy, rodzaj pręta i jego średnica, rodzaj obciążenia (monotoniczne, cykliczne), itp. [52, 83].

Stosowanie domieszek inhibitujących korozję, tzw. inhibitorów korozji stali, polega na pasywowaniu powierzchni stali zbrojeniowej. Domieszki te mogą być dodawane do mieszanki betonowej lub natryskiwane na powierzchnię elementu. Płynny inhibitor korozji wnika wówczas w strukturę betonu i docierając do zbrojenia, pasywuje jego powierzchnię [2, 5, 25, 68, 77, 80, 103, 106, 134].

Ochrona katodowa polega na wymuszonym przepływie prądu stałego przez pręty zbrojeniowe i elektrochemicznym zapobieganiu korozji stali. Proces ten obejmuje doprowadzenie prądu stałego do zbrojenia. Źródło prądu stałego jest włączone w obwód między chronionym zbrojeniem, a zainstalowaną anodą siatkową. Zasilanie elektryczne doprowadzone jest do systemu anodowego, który rozprowadza prąd elektryczny w otaczającym go betonie. Wówczas woda zawarta w betonie, pomiędzy anodą a zbrojeniem, działa jak elektrolit [25, 53, 80, 102, 106, 112, 127].

Z kolei ochrona katodowa metodą traconej elektrody, inaczej zwana metodą protektorową, polega na tym, że do pręta zbrojeniowego przyłącza się anodę z metalu mniej szlachetnego, na przykład z cynku. Anoda ta może być wykonana w postaci powłoki nałożonej na powierzchnię betonu. Może być też wykonana z elementu cynkowego, wbudowanego w beton. Stal zbrojeniowa jest wówczas chroniona przed korozją, wskutek „roztwarzania” anody cynkowej [23, 25, 27, 55, 77, 80, 99, 106, 122]. Anoda ulega przyspieszonej korozji (roztwarzaniu), zaś uwalniane podczas tego procesu elektrony

katodowo polaryzują stal zbrojeniową. Na skutek przepływu prądu polaryzacyjnego, między anodą i katodą następuje obniżenie potencjału elektrochemicznego stali, który staje się bardziej elektroujemny i korozja zbrojenia ulega spowolnieniu [27]. Układ taki nie wymaga dostarczania energii elektrycznej z zewnętrznego źródła prądu [25, 106].

Skuteczną, aczkolwiek bardzo kosztowną metodą eliminowania możliwości korozji stali zbrojeniowej jest stosowanie do jej produkcji domieszek metali szlachetnych. Przykładem może być stal nierdzewna, chromowo-niklowa (Cr/Ni) [25, 99, 106].

3.4. Przyczepność betonu do stali zbrojeniowej powierzchniowo zabezpieczonej przed korozją

Przyczepność betonu do stali zbrojeniowej powierzchniowo zabezpieczonej przed korozją jest jednym z istotnych problemów branych pod uwagę w konstrukcjach [10, 34, 43, 52, 68, 83, 96]. Jej znajomość pozwala formułować zależności opisujące zmiany sztywności elementów konstrukcyjnych, analizować proces rozwoju zarysowania, czy też określać niezbędne długości zakotwień. W szczególnych przypadkach przyczepność determinuje trwałość i bezpieczeństwo konstrukcji [43, 52, 83].

Podstawowymi czynnikami kształtującymi przyczepność betonu do stali zbrojeniowej, zabezpieczonej powierzchniowo przed korozją warstwą ochronną są: rodzaj i grubość warstwy, szczelność warstwy i hydrofobowość jej powierzchni, rodzaj prętów i ich średnice oraz rodzaj obciążenia elementu (monotoniczne, cykliczne) [52, 83, 96]. Istotne są także: tarcie stali o beton, wynikające z jego skurczu zaciskającego pręt w betonie, kotwienie mechaniczne, czyli opór przeciwko ścinaniu spowodowany nierównościami i profilowaniem powierzchni prętów zbrojeniowych oraz w pewnym stopniu przyczepność chemiczna [43, 96]. Oczywiście jest, że również w tym przypadku przyczepność betonu do prętów zbrojeniowych żebrowanych jest wyższa, niż do prętów zbrojeniowych gładkich. Wskutek nałożenia na powierzchnię stali warstwy ochronnej zmienia się chropowatość prętów zbrojeniowych i ich powierzchnia właściwa [83, 96]. Powoduje to zmianę przyczepności betonu do stali zbrojeniowej, w stosunku do stanu pierwotnego [43, 52, 83, 96].

Oceny wpływu warstw ochronnych na zmianę przyczepności betonu do stali zbrojeniowej można dokonać poprzez porównanie wartości przyczepności stycznej, bez wyodrębniania wpływu poszczególnych czynników. Współpracę stali zbrojeniowej i betonu wyraża się wówczas średnim naprężeniem przyczepności stycznej betonu do

zbrojenia τ_v w zależności od poślizgu pręta zbrojeniowego δ , co stanowi także podstawę ilościowej oceny przyczepności stycznej τ_v [43, 83, 96].

Wartości przyczepności stycznej τ_{vi} oblicza się z zależności (3.1) [96].

$$\tau_{vi} = \frac{N_{vi}}{5 \cdot \pi \cdot \phi^2} \quad (3.1)$$

gdzie:

τ_{vi} – przyczepność styczna,

N_{vi} – siła obciążająca próbki,

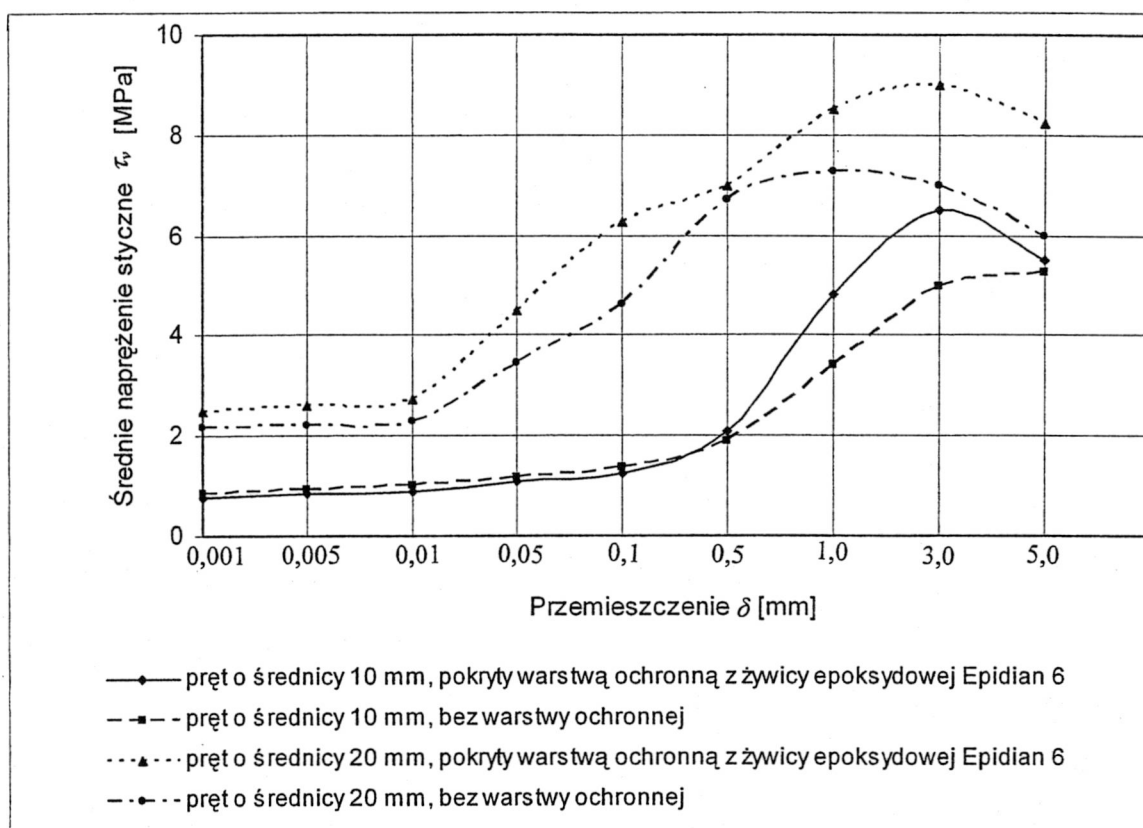
ϕ – średnica badanego pręta zbrojeniowego.

Jako kryterium zniszczenia przyczepności stycznej przyjmuje się wartość $\tau_{v;0,1}$. Jest to wartość naprężenia przyczepności stycznej przy poślizgu pręta zbrojeniowego $\delta = 0,1$ mm, rejestrowanego doświadczalnie za pomocą czujników zegarowych. Przyczepność styczna maksymalna $\tau_{v;max}$ jest graniczną wartością przyczepności stycznej, po której następuje stały jej spadek, aż do zaniku tej przyczepności pomiędzy stalą zbrojeniową a betonem [34, 52, 68, 96].

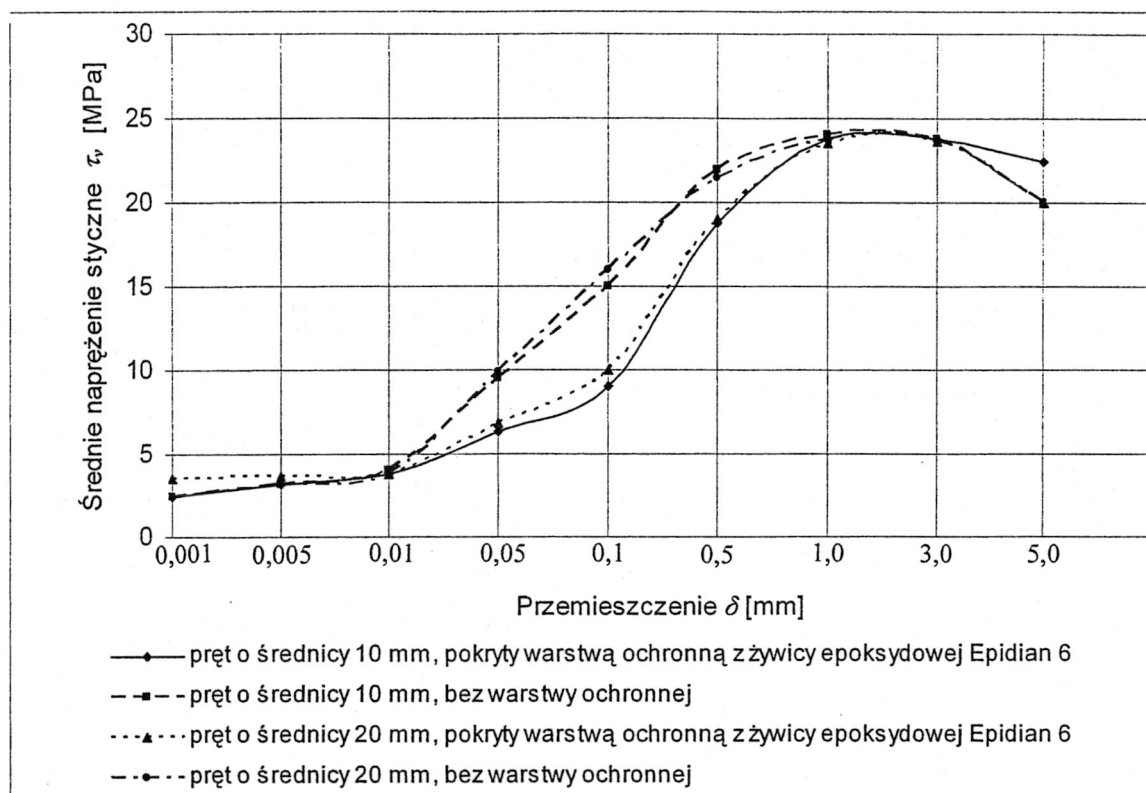
Nawiązując do cytowanej pracy [96], przedstawiono w niej ciekawe badania wpływu warstwy ochronnej, wykonanej z żywicy typu Epidian 6, na przyczepność betonu do stali zbrojeniowej. Celem badań było określenie ilościowych zmian przyczepności i współpracy betonu ze stalą zbrojeniową, chronioną warstwą zabezpieczającą ją przed korozją. Badania przeprowadzono metodą „pull-out” zgodnie z wytycznymi zawartymi w pracach [43, 68, 83, 96]. Do badań użyto pręty o średnicach nominalnych $\phi 10$ i $\phi 20$ mm, z dwóch rodzajów stali zbrojeniowej: St0S i 34GS (A-0, i A-III). Tym średnicom prętów przyporządkowano odpowiednio próbki sześciennie o boku: 10 i 20 cm, które wykonano z betonu B30. Z rezultatów tych badań, przedstawionych na rysunku 3.1 wynika, że w przypadku prętów zbrojeniowych ze stali St0S, średnia przyczepność styczna $\tau_{v;0,01}$ przy przemieszczeniu pręta $\delta = 0,01$ mm, nie zmalała znacząco wskutek obecności warstwy ochronnej dla prętów o średnicy 10 mm, natomiast dla prętów o średnicy 20 mm przyczepność ta jest większa wtedy, gdy pręt pokryty jest warstwą żywicy epoksydowej Epidian 6. Podobnie ma się rzecz przy przemieszczeniu pręta $\delta = 0,1$ mm. Z kolei w przypadku prętów zbrojeniowych ze stali 34GS, których rezultaty badań przedstawiono na rysunku 3.2, średnie wartości przyczepności stycznej τ_v przy przemieszczeniu pręta $\delta = 0,01$ mm są prawie jednakowe, niezależnie od ich średnic i od tego, czy pręty są pokryte

warstwą żywicy, czy są bez warstwy. Natomiast przy przemieszczeniu pręta $\delta = 0,1$ mm, dla prętów o średnicy 10 mm i 20 mm średnia przyczepność styczna jest większa, gdy pręty nie posiadają warstwy ochronnej.

Z analizy rezultatów badań pokazanych na rysunkach 3.1 i 3.2 wynika, że pręty zbrojeniowe gładkie, pokryte warstwą ochronną wykonaną z żywicy epoksydowej Epidian 6, posiadają generalnie wyższą przyczepność styczną w porównaniu z takimi samymi prętami bez warstwy, natomiast pręty zbrojeniowe żebrowane, pokryte taką warstwą, posiadają generalnie niższą przyczepność styczną w porównaniu z prętami niezabezpieczonymi.



Rys. 3.1. Przyczepność styczna τ_v w zależności od przemieszczenia δ prętów ze stali St0S, pokrytych i nie pokrytych warstwą z żywicy epoksydowej Epidian 6 [96].



Rys. 3.2. Przyczepność styczna τ_{vi} w zależności od przemieszczenia δ prętów ze stali 34GS, pokrytych i nie pokrytych warstwą z żywicy epoksydowej Epidian 6 [96].

Jak podano w pracach [34, 43, 52, 68, 83, 96], optymalna technologia nakładania warstw ochronnych na stal zbrojeniową, z ewentualną modyfikacją ich powierzchni, przyczynia się do zwiększenia przyczepności betonu do takich powierzchni.

Badania wpływu warstwy ochronnej na przyczepność betonu do stali zbrojeniowej prowadzili także Tresce i Jirsa [113]. Badali oni w tym celu belki ze zbrojeniem nie pokrytym i pokrytym warstwą żywicy epoksydowej o różnej grubości. Stwierdzili oni, że badane warstwy generalnie zmniejszają przyczepność betonu do stali zbrojeniowej o 15%.

Z kolei Cairns i Ramli [13], prowadzili badania wpływu geometrii żeber na przyczepność styczną betonu do prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą z żywicy epoksydowych. Badacze ci uzyskali rezultaty zbieżne z podanymi w pracy [113].

Natomiast Hady-Ghaffari i inni [46] stwierdzili, że przyczepność prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą wykonaną z kompozytów, wzrasta wraz ze wzrostem grubości otulenia prętów betonem. Stwierdzili ponadto, że z punktu widzenia przyczepności, brak wibrowania mieszanki betonowej jest bardziej istotny dla prętów powlekanych warstwą ochronną, niż bez tej warstwy [46].

Zagadnieniom związanym z badaniem przyczepności betonu do stali zbrojeniowej, poświęcone są także prace [28, 43, 52, 68, 83, 96].

Przykładowo, Jankowski i inni [52, 83], mierząc poślizg pręta zbrojeniowego δ wyciąganego z próbki betonowej, przy bardzo krótkim zakotwieniu, otrzymali następującą zależność służącą do obliczenia przyczepności stycznej (3.2):

$$\tau_b = \tau_b(\delta) \quad (3.2)$$

gdzie:

τ_b – przyczepność styczna,

δ – poślizg pręta zbrojeniowego.

Innym podejściem do problemu oceny przyczepności, którym zajmowali się ci sami badacze w pracach [52, 83], jest próba doświadczalnego określenia zależności funkcyjnej, pomiędzy poziomem obciążenia, położeniem przekroju względem rysy, a naprężeniami przyczepności stycznej, co ujmuje zależność (3.3):

$$\tau_b = \tau_b(x) \quad (3.3)$$

gdzie:

τ_b – przyczepność styczna,

$\tau_b(x)$ – przyczepność styczna w zależności od poziomu obciążenia i położenia przekroju względem rysy.

Z otrzymanych rezultatów badań przyczepności betonu do stali zbrojeniowej, zabezpieczonej powierzchniowo przed korozją warstwami ochronnymi, w mimośrodowo rozciąganych elementach żelbetowych stwierdzili, że wpływ warstw ochronnych na przyczepność betonu do stali zbrojeniowej podczas rozciągania jest mało istotny i co więcej, maleje on wraz ze wzrostem obciążenia [52, 83]. Przeprowadzenie takich badań było możliwe dzięki zastosowaniu do tego celu techniki elastooptycznej warstwy powierzchniowej i tensometrii oporowej, umożliwiającej szczegółową analizę zjawiska przyczepności betonu do stali zbrojeniowej pokrytej warstwą ochronną. Chodzi szczególnie o analizę ilościową i jakościową powstawania i rozwoju rys wewnętrznych, tworzenie się stożka naprężeń przy krawędzi rozciąganego elementu, czy też rozkład odkształceń w stali zbrojeniowej i w betonie zarówno w kierunku poprzecznym, jak i podłużnym elementu [52, 83].

3.5. Sposoby powierzchniowej ochrony przed korozją betonu

Zabezpieczenia przed korozją powierzchni betonu są stosowane przede wszystkim w środowiskach średnio i silnie agresywnych [16, 19, 20, 22, 25, 26, 41, 42, 56, 86, 89-92,

124, 126, 128, 136]. Ich celem jest zwiększenie odporności chemicznej betonu, polegające na ograniczeniu lub odcięciu dostępu czynników agresywnych do jego powierzchni.

W środowisku o średnim stopniu agresywności predysponowane są następujące zabezpieczenia:

- impregnacja, polegająca na natryskiwaniu na powierzchnię stwardniałego betonu środków o małej lepkości, lub działaniu na tę powierzchnię gazami, które wnikając w beton, powodują przypowierzchniową zmianę niektórych jego cech fizykochemicznych, można tu wymienić: hydrofobizację żywicami krzemooorganicznymi (silikonowanie), krzemianowanie szkłem wodnym, fluatowanie roztworami fluorokrzemianów metali, fluorowanie gazem fluorku krzemu SiF_4 , oddziaływanie dwutlenkiem węgla i neutralizację kwasami szczawiowym lub fosforowym [4, 25, 34, 106],
- powłoki malarskie, czyli niezbrojone warstwy z wyrobów malarskich ciekłych, upłynnionych lub sproszkowanych, наносzone na odpowiednio przygotowane podłoże betonowe za pomocą technik malarskich [4, 16, 106, 128],
- powłoki bitumiczne, czyli niezbrojone warstwy z wyrobów asfaltowych lub smołowych, w postaci lepików, roztworów, emulsji i mas nakładanych na zimno lub na gorąco, na odpowiednio przygotowane podłoże betonowe [4, 25, 34, 106, 128],
- różnego rodzaju obsypki z grys, tucznia, iłów, gliny, itp., ułożone tuż przy zabezpieczanej powierzchni i utrudniające dostęp szkodliwych czynników do betonu [4, 25, 106].

Z kolei w środowisku o silnym stopniu agresywności powinno stosować się:

- powłoki grubowarstwowe niezbrojone, między innymi z ciekłych wyrobów żywicznych lub z polimerowych kompozytów żywicznych [4, 25, 106],
- powłoki grubowarstwowe zbrojone, na przykład laminaty, wykonywane z ciekłych kompozycji żywic sztucznych lub z kompozycji asfaltowych oraz zbrojenia w postaci mat i tkanin z włókna szklanego bądź ciętego włókna szklanego [16, 25, 34],
- wykleiny w postaci warstw z wyrobów rolowych lub wiotkich arkuszy, łączonych szczelnie na złączach i układanych luzem, przyklejanych lub mocowanych punktowo do zabezpieczonej powierzchni betonu z odpowiednio uszczelnionymi miejscami mocowania [34, 106, 128],
- wyprawy wykonywane z kompozycji żywicznych, mineralnych lub mineralno-żywicznych o konsystencji plastycznej [16, 25, 106],

- wykładziny w postaci warstw z elementów wykładzinowych, zespolonych ze sobą i z chronioną powierzchnią betonu, wykonuje się je zazwyczaj z elementów ceramicznych, węglowych, bazaltowych, kamiennych i innych [25, 34, 128],
- wymurówki [16, 25, 106].

3.6. Uwagi odnośnie doboru warstw zabezpieczających powierzchnię betonu przed korozją

Jak podano w pracach [16, 19, 20, 22, 25, 26, 41, 42, 56, 86, 89-92, 124, 126, 128, 136], warstwy ochronne stosowane do zabezpieczeń powierzchniowych elementów z betonu muszą stanowić skuteczną barierę ochronną w środowiskach średnio i silnie agresywnych. Powinny one znacznie ograniczyć lub odciąć dostęp czynników agresywnych do powierzchni betonu, a także przenosić naprężenia powstałe w wyniku tworzenia się rys w betonie i zmian szerokości ich rozwarcia, w zależności od warunków pracy elementu. Wypełnienie tej funkcji wiąże się z uniemożliwieniem lub istotnym ograniczeniem przez nie dostępu czynników agresywnych ze środowiska zewnętrznego [41, 42].

Z prac [19, 41, 42] wynika, że warstwy ochronne stosowane w zabezpieczeniach powierzchniowych betonu można podzielić na trzy grupy materiałowe, a mianowicie:

- warstwy o dużej wytrzymałości na rozciąganie przy założeniu, że nie następuje odspojenie od betonu na krawędzi rys,
- warstwy o dużej wytrzymałości na rozciąganie przy założeniu, że może nastąpić odspojenie od betonu po obu stronach rysy,
- warstwy o małej wytrzymałości na rozciąganie, małym module sprężystości i dużej odkształcalności.

W odniesieniu do wyżej wymienionych grup materiałowych zaproponowano kryteria rysoodporności warstw ochronnych polimerowych i cementowo-polimerowych, poddanych działaniu obciążeń krótkotrwałych i długotrwałych [19, 25]. Kryteria te pozwalają ocenić zdolność warstwy ochronnej do przenoszenia rys powstałych w podłożu betonowym. Umożliwiają określenie wymaganej grubości i odkształcalności powłok, przy których nie powinno nastąpić przerwanie jej ciągłości zarówno podczas tworzenia się rys w betonie, jak i przyrostu ich rozwarcia w czasie użytkowania obiektu [19, 25, 41, 42].

Dobór warstwy do ochrony powierzchniowej betonu, tylko ze względu na zdolność do przenoszenia rys, może okazać się niewystarczający. Należy również brać pod uwagę możliwość dobrej współpracy takiej warstwy z betonem, przejawiającej się zgodnością

cech fizykomechanicznych [41, 42]. W zapewnieniu dobrej współpracy pomocna jest także zgodność chemiczna i elektrochemiczna warstwy ochronnej i betonu [19, 25]. Współpraca taka powinna zapewnić odpowiednią równowagę pomiędzy wzajemnym oddziaływaniem warstwy i betonu, a także równowagę między właściwościami samej warstwy, w aspekcie obciążeń stałych, użytkowych i temperaturowych.

Jak podano w [19, 25, 41, 42], kryteria rysoodporności, łącznie z warunkami zgodności cech fizykomechanicznych, tworzą układ nierówności, którego niewiadomymi są cechy fizykomechaniczne warstwy ochronnej. Rozwiązaniem układu nierówności są wielowymiarowe przestrzenie, które pozwalają uzyskać odpowiedź na pytanie, jakimi wartościami cech fizykomechanicznych powinna charakteryzować się warstwa ochronna, aby w przewidywanym czasie i w danych warunkach użytkowania zapewniła skuteczną ochronę betonu [19, 25, 41, 42].

3.7. Metody badań i sposoby oceny odporności chemicznej materiałów kompozytowych stosowanych do ochrony przed korozją

Jak wynika z literatury [6, 12, 14, 15, 21, 25, 35-37, 44, 60, 76, 84, 100, 105, 126], odporność chemiczna kompozytów zależy od ich struktury i mechanizmu korozji. Można powiedzieć, że jest to opór, jaki stawia dany materiał działaniu środowiska agresywnego. Im większy jest ten opór, tym wolniej zachodzi destrukcja kompozytu. Odporność chemiczna danego kompozytu użytego do wykonania warstwy ochronnej determinuje więc trwałość kompozytu [9, 10, 15, 23, 24, 35, 51, 100, 105, 126].

Zmiana własności kompozytów w wyniku oddziaływania środowiska agresywnego jest zjawiskiem złożonym. Jednakże podstawowe znaczenie mają następujące procesy:

- reakcje chemiczne między kompozytem a środowiskiem agresywnym, na powierzchni kompozytu [17, 35, 36, 58, 59],
- dyfuzja czynnika korodującego do wnętrza kompozytu i związane z tym procesy pęcznienia, ługowania niektórych składników [35, 100, 105],
- transport czynnika korodującego do wnętrza kompozytu, reakcje chemiczne wraz z dyfuzją produktów reakcji [35, 126].

Jeżeli czynnik korodujący oddziałuje chemicznie na kompozyt, to zachodzą w nim zmiany zależne od składu, stanu powierzchni, jego budowy wewnętrznej, itp. Wówczas wymienione wyżej procesy doprowadzają do zniszczenia kompozytu [35, 36].

Praktyczne zastosowanie w ochronie przed korozją mają te kompozyty, w których destrukcja chemiczna odgrywa rolę drugorzędną, a zagrożenie korozyjne polega przede

wszystkim na działaniu dyfuzyjnym. Dyfundujący do wnętrza kompozytu agresywny gaz lub roztwór, powoduje rozluźnienie struktury i osłabienie sił spójności między makrocząsteczkami polimeru. Wywołane tym procesem zmiany struktury, to na przykład pęcznienie. W miarę upływu czasu ilość defektów struktury wzrasta, powodując utratę cech wytrzymałościowych przez dany kompozyt i zwiększenie jego porowatość, a w konsekwencji zmniejszenie szczelności [35, 100, 105, 126].

Jak podano w pracy [35], odporność chemiczna kompozytu jest „cechą ukrytą”. Bada się ją poprzez cechę diagnostyczną. Wybrana do badania cecha diagnostyczna powinna spełniać określone kryteria, a mianowicie:

- posiadać ścisły związek z mechanizmem korozji, nie zakłócony innymi oddziaływaniami [35, 36],
- możliwie łatwo poddawać się pomiarom, a metody jej badania powinny charakteryzować się wysoką czułością i wysoką precyzją [35, 100],
- być jak najbardziej uniwersalną [35, 105],
- właściwie odzwierciedlać destrukcję materiału w warunkach naturalnych [35, 126].

Problem cechy diagnostycznej pojawia się w badaniach korozyjnych wielu materiałów. Praktycznie, w sposób precyzyjny, cecha ta jest określana jedynie w przypadku równomiernej powierzchniowej korozji metali, której szybkość można ściśle ocenić za pomocą zmian masy lub utraty grubości elementu [35].

W praktyce, metody badania i oceny odporności chemicznej materiałów kompozytowych stosowanych do ochrony przed korozją, można podzielić na:

- długotrwałe badania eksploatacyjne, polegające na próbnej eksploatacji zastosowanego zabezpieczenia w warunkach właściwego użytkowania [35, 60, 100],
- długotrwałe badania laboratoryjne, w których odtwarza się w warunkach umownych parametry procesu eksploatacji zastosowanego zabezpieczenia [35, 105],
- krótkotrwałe - przyspieszone badania laboratoryjne, które mają podstawowe znaczenie w ocenie odporności chemicznej polimerowych kompozytów [35, 126],
- krótkotrwałe - nieprzyspieszone badania laboratoryjne, w których skraca się tylko czas ekspozycji i usiłuje się zweryfikować zachowanie kompozytu na podstawie kilkutygodniowych obserwacji [35, 36].

W długotrwałych badaniach laboratoryjnych, miarą odporności chemicznej warstwy zabezpieczającej wykonanej z kompozytu jest stopień uszkodzenia jej struktury i zabezpieczonego elementu, w bardzo długich okresach czasu, w warunkach eksploatacyjnych odpowiadających rzeczywistym, z uwzględnieniem wszystkich parametrów charakteryzujących środowisko agresywne [58-60, 64, 74].

Natomiast w krótkotrwałych badaniach laboratoryjnych, miarą odporności chemicznej warstwy zabezpieczającej wykonanej z kompozytu jest stopień uszkodzenia jej struktury. Stopień ten jest oceniany na podstawie zmian cech kompozytu, po upływie określonego, stałego czasu ekspozycji. Im mniejsze są zmiany badanej cechy, tym wyższą ocenę odporności chemicznej uzyskuje kompozyt [35, 36, 67, 100]. W zależności od wielkości zmian mierzonej cechy po określonym czasie badania, zalicza się badany kompozyt do jednej z klas odporności chemicznej [35, 76].

Mankamentem omawianych metod badania i oceny odporności chemicznej kompozytów jest to, że cechy kompozytu, badane dla oceny postępów korozji mają charakter zmiennych losowych [35, 36, 60, 100, 105, 126]. Wyraża się to przede wszystkim w powszechnie przyjętym, procentowym określeniu wartości maksymalnych, rozgraniczając materiał na odporny i nieodporny.

Znana jest także metoda statystyczna badania i oceny odporności chemicznej kompozytu [35]. W metodzie tej cechą kompozytu poddaną badaniu jest trwałość, której miarą jest czas potrzebny do osiągnięcia określonego stopnia destrukcji kompozytu. Stopień ten jest ściśle określony dla wszystkich badanych kompozytów jednakowo. Oznacza się bowiem zmienny czas ekspozycji korozyjnej potrzebny do wywołania pierwszych istotnych objawów korozji, zdefiniowanych dla każdego badanego kompozytu w sposób jednakowy [14, 21, 24, 44, 51]. Metoda statystyczna charakteryzuje się tym, że:

- oceny odporności chemicznej nie są umowne, posiadają wyraźny sens fizyczny, a w konsekwencji umożliwiają porównanie odporności chemicznej różnych kompozytów [35, 67, 80, 84, 100, 107],
- cechy materiału, podlegające badaniu dla oceny postępów korozji, traktowane są zgodnie z ich naturą, jako zmienne losowe, a przy ustalaniu wartości krytycznych tych cech uwzględniane są kryteria statystyczne [35, 105, 106, 126].

Jak podano w pracach [35, 36], w praktycznych badaniach odporności chemicznej według metody statystycznej można wyróżnić pięć etapów, a mianowicie: przyjęcie cechy diagnostycznej oraz metody badania tej cechy, wykonanie próbek z badanego kompozytu, badanie próbek kontrolnych i określenie prawdopodobieństwa cechy diagnostycznej w tej grupie, ustalenie wartości krytycznych cechy diagnostycznej, empiryczne wyznaczenie najkrótszego czasu ekspozycji, który jest miarą trwałości badanego materiału w określonym środowisku.

Z literatury wynika, że w przypadku kompozytów bardzo odpornych chemicznie, czas trwania badania może się tak dalece wydłużyć, że badanie odporności chemicznej traci sens. Dla uniknięcia takich sytuacji wykorzystuje się badania przyspieszone.

W metodzie tej skrócenie czasu badania osiąga się przez zwiększenie szybkości korozji, na przykład poprzez podwyższenie temperatury medium agresywnego lub podwyższenie stężenia roztworu agresywnego, w których przechowywane są kompozyty [35, 36, 60, 100, 105, 107, 116, 123]. Przykładowo, na drodze rozważań teoretycznych, sprawdzonych i zweryfikowanych doświadczalnie, w pracy [35], otrzymano zależność (3.4) pomiędzy najkrótszym czasem ekspozycji a temperaturą medium agresywnego:

$$\ln t^x = a + b \cdot \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

gdzie:

t^x – najkrótszy czas ekspozycji,

a, b – wartości wyznaczone w oparciu o dane doświadczalne,

T – temperatura medium agresywnego.

W obiektywnym i uniwersalnym sposobie oceny odporności chemicznej przez oznaczenie najkrótszego czasu ekspozycji t^x , powstaje zasadniczy problem przejścia od tego sposobu do określenia klas odporności chemicznej kompozytu, czyli przejścia od wartości t^x do wartości granicznych poszczególnych stopni odporności korozyjnej kompozytu. Każdej klasie odporności chemicznej należy więc przypisać odpowiednie wartości t^x [35, 36, 60, 100, 105, 126]. Na drodze doświadczalnej ustalone i zweryfikowane zostały wartości graniczne, tworzące skalę odporności chemicznej kompozytu, co ilustruje przykładowo tabela 3.1 [35].

Tabela 3.1. Skala odporności chemicznej kompozytu [35].

Stopnie odporności kompozytu	t^x
nieodporny	dni
mało odporny	tygodnie
umiarkowanie odporny	miesiące
odporny	więcej niż kilka miesięcy

W analogiczny sposób można wartość t^x przetransponować na stopień agresywności środowiska, co przykładowo pokazuje tabela 3.2 [35].

Tabela 3.2. Stopnie agresywności środowiska [35].

Stopnie agresywności środowiska	t^x
silnie agresywne	dni lub krócej
średnio agresywne	tygodnie
słabo agresywne	miesiące
nieagresywne	więcej niż kilka miesięcy

Oprócz odporności chemicznej, podstawową cechą kompozytów jest także ich szczelność [35, 36]. Im szczelniejszy jest kompozyt, a więc im trudniej czynnik agresywny wnika w strukturę materiału, tym większa jest jego odporność chemiczna [35, 60, 100, 105, 126]. Jak podkreślono w pracach [35, 36], szczelność warstwy ochronnej jest zarówno cechą eksploatacyjną, współdecydującą o skuteczności ochrony, jest również czułą i precyzyjną cechą diagnostyczną odporności chemicznej.

3.8. Syntetyczny przegląd sposobów i metod oceny szczelności warstw zabezpieczających przed korozją

Obecnie stosowanych jest wiele sposobów oceny szczelności warstw ochronnych, wykonanych na powierzchni stali zbrojeniowej [3, 38, 53-55, 61, 62, 75, 79, 93, 94, 98, 102, 118, 119, 127, 129, 130, 134, 135]. Najprostsze z nich, to:

- jakościowa ocena wizualna, polegająca na ocenie widocznych zmianach miejsc skorodowanych,
- ilościowa ocena wizualna, polegająca na ocenie obszarów zniszczeń miejsc skorodowanych,
- test grawimetryczny, polegający na wyznaczeniu wartości średniej gęstości prądu korozyjnego miejsc skorodowanych,
- mapa potencjałowa, polegająca na ocenie prawdopodobieństwa wystąpienia korozji.

Spośród metod pomiaru szczelności warstw ochronnych wykonanych na powierzchni stali zbrojeniowej, wyróżniają się metody elektrochemiczne. Można zaliczyć do nich między innymi:

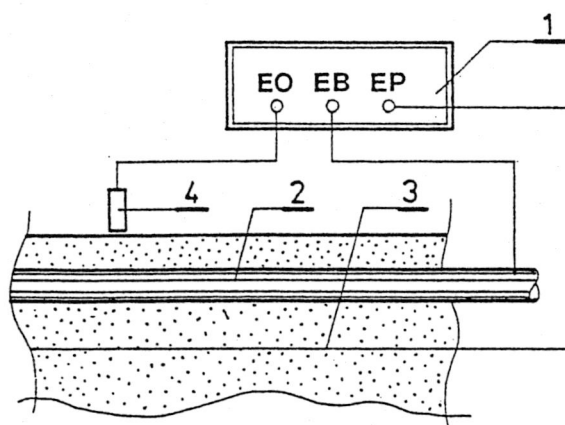
- metodę polaryzacji liniowej (LPM) [61, 64, 79, 135],
- metodę pomiaru rezystywności otulenia betonowego [61, 64, 102, 133],
- metodę impulsu galwanostaticznego [61, 69, 133],
- metodę spektroskopii impedancyjnej (EIS) [61, 64, 75, 98, 102],
- metodę kulostatyczną [38, 61, 64, 69, 133],
- metodę szumu elektrochemicznego [38, 61, 64, 69, 133],
- metodę analizy harmonicznej [61, 64, 75, 98, 102].

Wymienione metody są zalecane, przez amerykańską normę ASTM, w diagnostyce stali zbrojeniowej w konstrukcjach żelbetowych [61].

Metoda polaryzacji liniowej (LPM) jest jedną z lepszych i skuteczniejszych metod badawczych, pozwalających ocenić szybkość korozji stali zbrojeniowej pokrytej warstwą ochronną, w środowisku cieczy porowej. Daje ona stosunkowo szybkie i w

wystarczającym stopniu zadawałające rezultaty, stąd jest stosowana częściej, w porównaniu z innymi metodami elektrochemicznymi [61]. Polega ona na ocenie szybkości korozji stali zbrojeniowej, pokrytej różnymi warstwami ochronnymi, na podstawie pomiaru natężenia prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego.

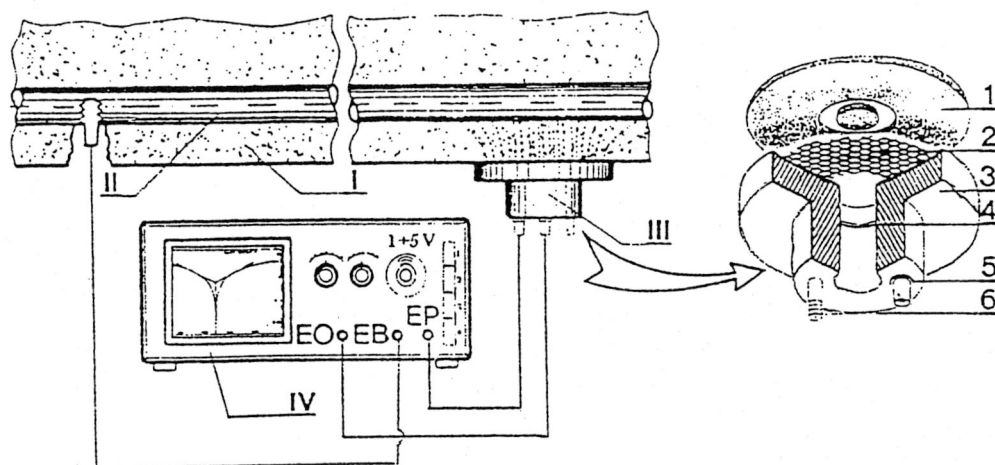
W metodzie tej badania stali zbrojeniowej, pokrytej warstwą ochronną i usytuowanej pod otuliną betonową, wymagają użycia trzech elektrod: elektrody odniesienia, elektrody badanej i elektrody pomocniczej, co ilustruje przykładowo rysunek 3.3 [61]. Potencjał elektrody badanej jest mierzony względem elektrody odniesienia, przy czym elektroda badana jest polaryzowana prądem pochodzącym z zewnętrznego źródła, podłączonego do elektrody pomocniczej [61, 64, 79, 135].



Rys. 3.3. Przykładowy układ do badań polaryzacyjnych stali zbrojeniowej: 1- potencjostat, 2- elektroda badana (pręt zbrojeniowy), 3- elektroda pomocnicza (drut palladowy), 4- elektroda odniesienia (elektroda kalomelowa) [61].

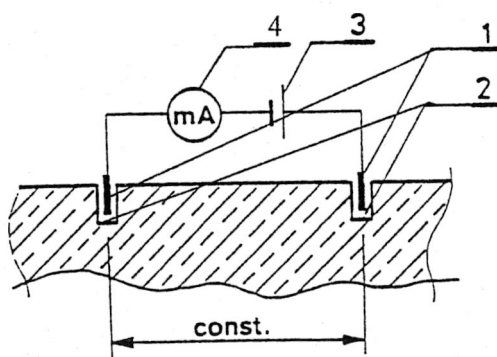
Z kolei, w przypadku prętów zbrojeniowych, pokrytych warstwą ochronną, bez otulenia betonowego, pręty umieszcza się w bezpośrednim kontakcie z agresywnym środowiskiem cieczy porowej, spełniającej rolę elektrolitu.

Natomiast w przypadku elementów żelbetowych, zarówno elektroda odniesienia, jak i elektroda pomocnicza muszą posiadać kontakt ze zwilżoną powierzchnią elementu. W badaniach takich można wykorzystać specjalną zintegrowaną przestawną głowicę dwuelektrodową, co pokazano przykładowo na rysunku 3.4 [61, 64, 79, 135].



Rys. 3.4. Układ do badań polaryzacyjnych elementów żelbetowych, z zastosowaniem przestawnej głowicy dwuelektrodowej: I- otulina betonowa, II- pręt zbrojeniowy pokryty warstwą ochronną, III- głowica pomiarowa, IV- potencjostat, 1- gąbka z tworzywa sztucznego, 2- siatka pierścieniowa ze stali nierdzewnej pełniąca funkcję elektrody pomocniczej, 3- obudowa elektrody pomocniczej, 4- stalowy pierścień mocujący obudowę elektrody pomocniczej, 5- gniazdo konektorowe, 6- króciec do włączania płynu kondukcyjnego [61].

Metoda pomiaru rezystywności otulenia betonowego polega na pomiarze prądu przepływającego między dwiema elektrodami umieszczonymi w gniazdach wywierconych w tym otuleniu, tak jak pokazano to na rysunku 3.5. Odległość między elektrodami jest stała, natomiast przepływający prąd generuje bateria. Umieszczenie elektrod w wywierconych gniazdach umożliwia włączenie do obwodu elektrycznego wewnętrznych stref otulenia betonowego oraz zminimalizowanie wpływu skarbonatyzowanej lub zanieczyszczonej powierzchni zewnętrznej. Pomiar oporności warunkuje w pewnym sensie stan wilgotności otulenia betonowego, który ma istotny wpływ na przewodność jonową cieczy porowej betonu, a tym samym na funkcjonowanie lokalnego ogniw korozyjnego [61, 64, 102, 133].



Rys. 3.5. Schemat pomiaru rezystywności otulenia betonowego: 1- elektrody do pomiaru przepływającego prądu, 2- gniazda pomiarowe wywiercone w otuleniu betonowym, 3- bateria generująca prąd, 4- miliamperomierz [61].

Metoda impulsu galwanostatycznego jest nieniszczącą metodą uzyskiwania informacji o stanie zagrożenia korozyjnego prętów zbrojeniowych, pokrytych warstwą ochronną, poprzez wykonanie pojedynczego pomiaru. Dzięki tej metodzie można wyznaczyć rezystywność betonu oraz stopień zniszczenia korozyjnego prętów zbrojeniowych. Pomiary metodą impulsu galwanostatycznego polegają na działaniu krótkotrwałym impulsem prądu anodowego na pręt zbrojeniowy w betonie [61, 69, 133]. Przy stałej grubości warstwy ochronnej i stałej grubości otulenia betonowego, rezystancja omowa jest wprost proporcjonalna do rezystywności betonu. Z tej zależności można uzyskać informacje o zawartości soli, wilgotności betonu, które pozwalają na zlokalizowanie obszarów o wysokim stopniu zagrożenia korozją [61].

Metoda spektroskopii impedancyjnej (EIS) polega na zastąpieniu układu elektrochemicznego układem elektrycznym i pomiarze oporności pozornej takiego obwodu elektrycznego, przy przepływie prądu przemiennego. Układ, w którym zachodzą procesy elektrochemiczne może być uważany jako kombinacja elementów układu elektrycznego: rezystancji, pojemności i indukcyjności. Impedancja elektrochemiczna charakteryzuje wówczas odpowiedź prądową takiego układu na sinusoidalne zaburzenie potencjału elektrody. Analiza wyników pomiarów impedancyjnych, przeprowadzonych w odpowiednio szerokim zakresie częstotliwości, umożliwia określenie elektrycznego schematu zastępczego badanego układu elektrochemicznego. Poszczególne elementy takiego układu odpowiadają właściwościom elektrycznym i elektrochemicznym układu zastępczego. Spektroskopia impedancyjna nie stwarza takich „dogodności” w badaniu kinetyki procesów korozji w żelbecie, jak na przykład metoda polaryzacji [61, 64, 75, 98, 102].

Metoda kulostatyczna polega na pomiarze oporu polaryzacji R_p na podstawie analizy zmiany wartości potencjału elektrody badanej, na skutek zaburzenia w układzie metal – elektrolit (warstwa ochronna, otulina betonowa), spowodowanego ładunkiem o małej wartości lub krótkotrwałym impulsem prądowym. Odpowiedź na wprowadzone zaburzenie jest równoważna odpowiedzi elektrycznego układu zastępczego Randelsa. Wówczas zmiana napięcia bezpośrednio po wprowadzeniu zaburzenia ładunkiem o małej wartości lub krótkotrwałym impulsem prądowym, jest funkcją pojemności warstwy podwójnej badanej stali zbrojeniowej na granicy metal-elektrolit lub metal-warstwa ochronna [38, 61, 64, 69, 133].

Metoda szumu elektrochemicznego, w odróżnieniu od innych metod badawczych, nie wykorzystuje zewnętrznego sygnału pobudzającego. Pomiary polegają na rejestrowaniu i analizowaniu zmian potencjału korozyjnego E_{corr} niezależnie lub wraz ze

zmianami natężenia prądu, który występuje „naturalnie” podczas procesu korozyjnego (bez polaryzacji elektrody pracującej). W porównaniu z innymi metodami elektrochemicznymi (z wyjątkiem pomiarów potencjałowych) metoda szumu elektrochemicznego ma tą przewagę, że nie wprowadza w czasie pomiarów zaburzenia do układu badanego. Sygnał pobudzający ma charakter wewnętrzny, więc tym samym zostaje wyeliminowany wpływ obcego czynnika związanego z metodą badań [38, 61, 64, 69, 133].

Metoda analizy harmonicznej polega na tym, że amplituda napięciowego sygnału pobudzającego jest stała, ale na tyle wysoka, że prądowy sygnał odpowiedzi badanego procesu elektrochemicznego ma naturę poliharmoniczną. Detekcji ulegają poza harmoniczną podstawową, dalsze składowe harmoniczne. W technice elektrochemicznej spektroskopii harmonicznej analizę poszczególnych składowych harmonicznych prądowego sygnału odpowiedzi badanego procesu elektrodowego przeprowadza się zwykle dla stałej częstotliwości pomiarowej. Analizę harmoniczną wykorzystuje się głównie do badania procesów elektrodowych kontrolowanych aktywacyjnie [61, 64, 75, 98, 102].

Natomiast do sposobów oceny szczelności warstw ochronnych, wykonanych na powierzchni betonu można zaliczyć zwłaszcza [10, 15, 23, 24, 35, 51, 100, 105, 126]:

- jakościową ocenę wizualną, polegającą na ocenie widocznych zmian miejsc skorodowanych,
- ilościową ocenę wizualną, polegającą na ocenie obszarów zniszczeń miejsc skorodowanych,
- ocenę odporności chemicznej betonu pokrytego warstwą ochronną, zanurzonego w agresywnych roztworach wodnych o znanym stężeniu, w ustalonym okresie czasu.

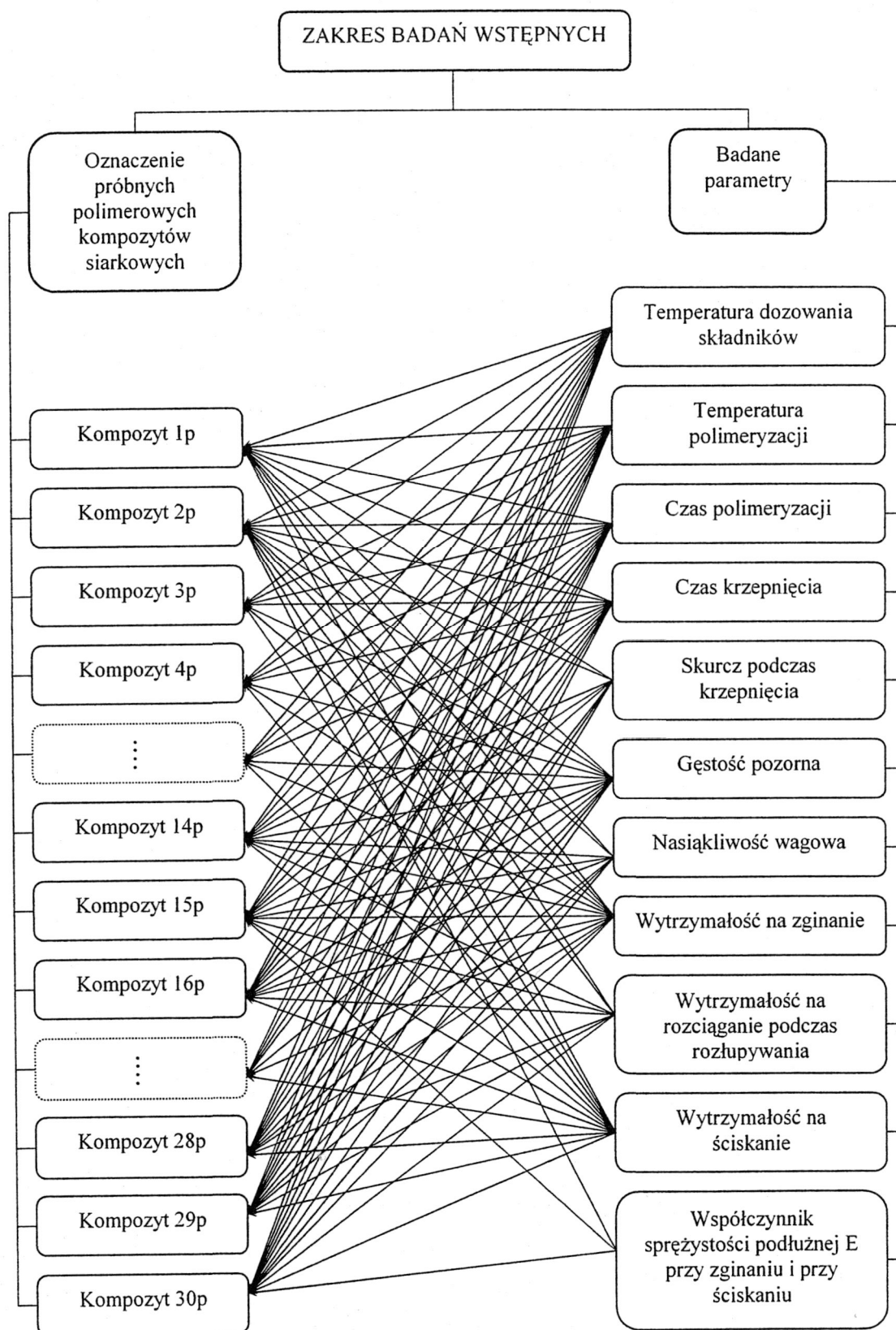
Najbardziej miarodajnym z tych sposobów są badania odporności chemicznej, w agresywnych roztworach wodnych.

4. ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH I STOSOWANA W PRACY METODYKA

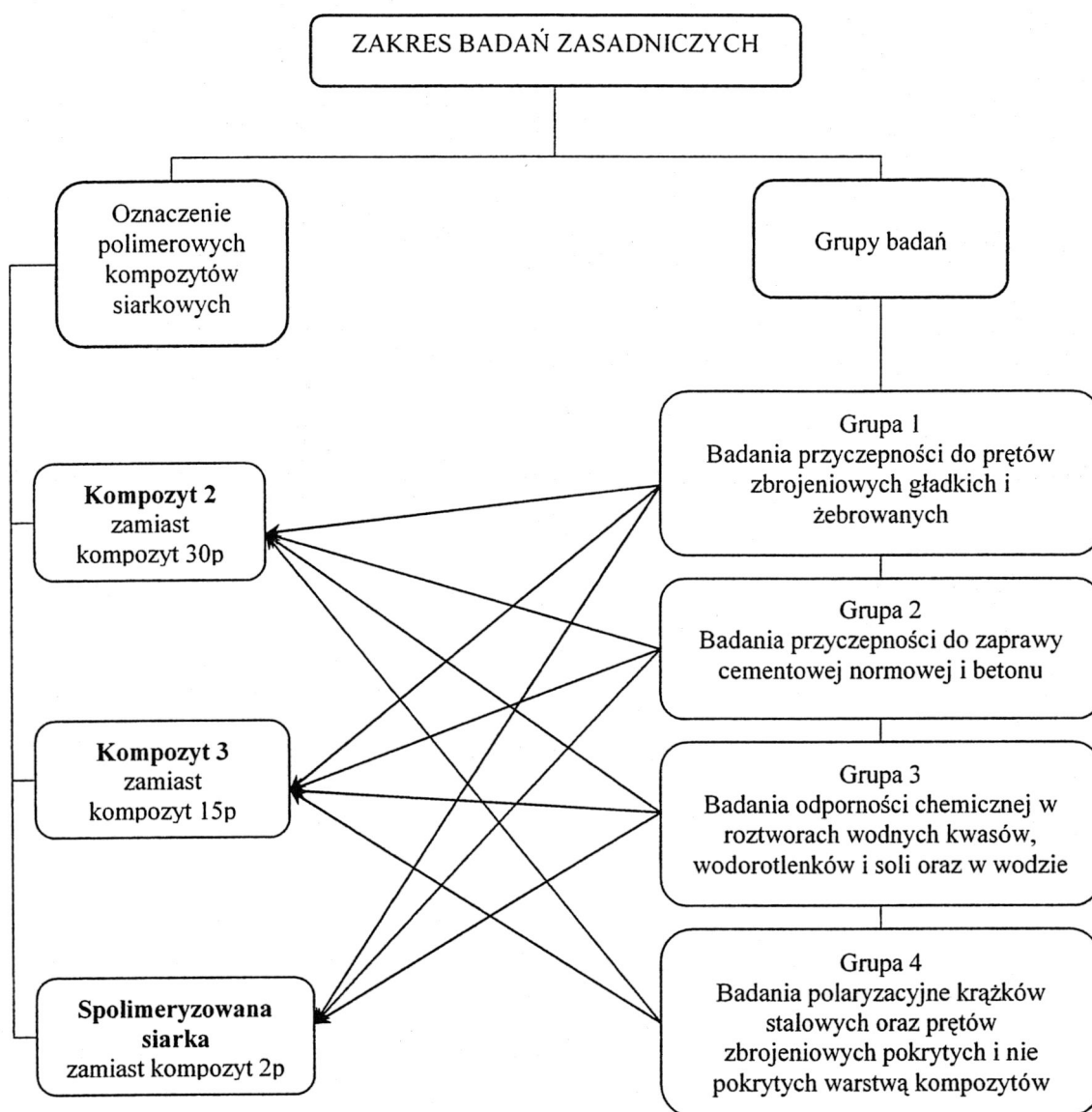
Badania własne polimerowych kompozytów siarkowych zrealizowane zostały w dwóch etapach.

W etapie pierwszym ustalono składy i wytworzono trzydzieści próbných polimerowych kompozytów siarkowych oraz przeprowadzono dla nich badania wstępne. Zakres tych badań przedstawiono w formie schematu, na rysunku 4.1, a szczegółowe rezultaty zamieszczono w punkcie 5 i w załączniku w tabelach Z.1 i Z.2.

Natomiast w etapie drugim zrealizowano badania zasadnicze dla dwóch polimerowych kompozytów siarkowych oraz dla spolimeryzowanej siarki, wybranych do dalszych prac na podstawie badań wstępnych. Zakres tych badań pokazano w formie schematu na rysunku 4.2. Jak wynika z tego schematu, zrealizowane badania zasadnicze zebrano w czterech grupach. W punkcie 4.3 podano, jakie badania weszły w skład poszczególnych grup, natomiast szczegółowe rezultaty zamieszczono w punkcie 6 i w załączniku w tabelach Z.3 – Z.11.



Rys. 4.1. Schemat obrazujący zakres badań wstępnych, zrealizowany dla próbných polimerowych kompozytów siarkowych.

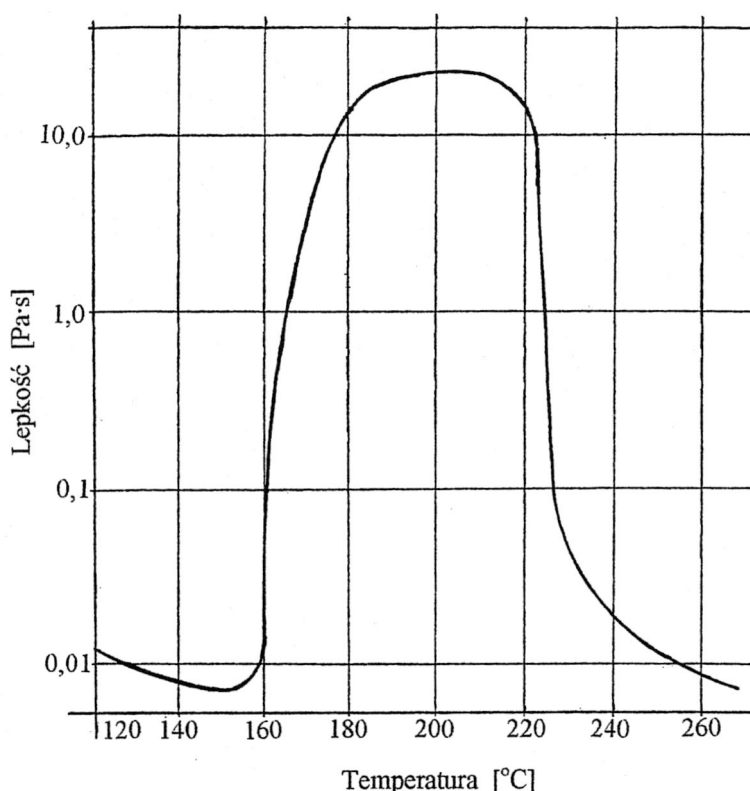


Rys. 4.2. Schemat obrazujący zakres badań zasadniczych, zrealizowany dla wybranych polimerowych kompozytów siarkowych.

4.1. Podstawowe dane o składnikach użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych

Podstawowymi składnikami użytymi do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych były: spoiwo, wypełniacze i dodatki. Jako spoiwo stosowano siarkę elementarną S_8 . Wypełniacz mineralny-kwarcowy stanowiły: mączka mineralna, pył z suszarni, wypełniacz o symbolu SK-13 i o symbolu SK-15, piasek, cement portlandzki o symbolu CEM I 32,5 R. Jako dodatki stosowano sadzę techniczną i olej antracenyowy.

Jeśli chodzi o spoiwo, czyli siarkę elementarną, to pochodziła ona z Przedsiębiorstwa Przemysłowo-Handlowego „Polskie Odczynniki Chemiczne” S.A. z Gliwic. Warto w tym miejscu podać, że lepkość siarki w stanie stopionym zależy bardzo istotnie od temperatury. Obrazuje to rysunek 4.3 [30]. Z rysunku tego widać, że w przedziale temperatury 150 – 155°C lepkość ta jest najmniejsza.



Rys. 4.3. Zależność lepkości od temperatury dla stopionej siarki elementarnej [30].

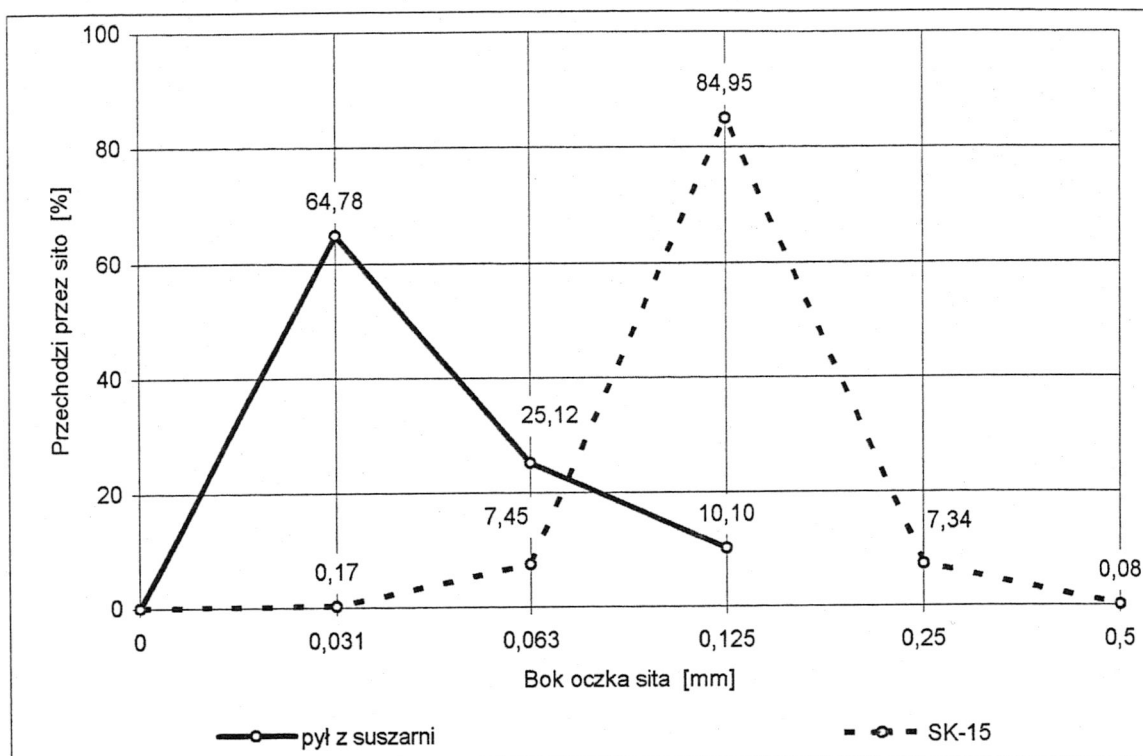
Jeśli chodzi o użyte wypełniacze mineralno-kwarcowe, to pochodziły one z Kopalni Piasku P.W. „Kwarc” w Krzeszówku.

Z kolei, cement portlandzki CEM I 32.5 R pochodził z cementowni „GóraŹdze” z Opola i charakteryzował się powierzchnią właściwą 356 m²/kg.

Jeśli chodzi o użytą sadzę techniczną, to charakteryzowała się ona granulacją ziaren w przedziale 0,330 µm – 0,990 µm.

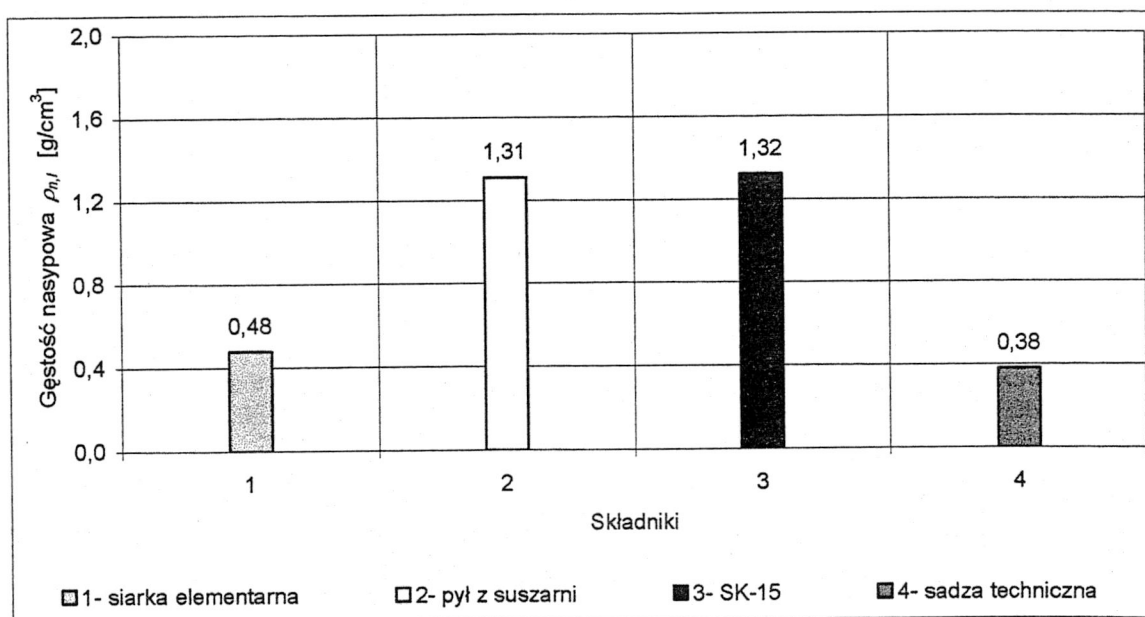
Natomiast olej antracenyowy, destylowany w temperaturze około 360°C, pochodził z zakładów „Tarpol” z Kędzierzyna-Koźle.

Na rysunku 4.4 pokazano przykładowo krzywe uziarnienia niektórych wypełniaczy, użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych.

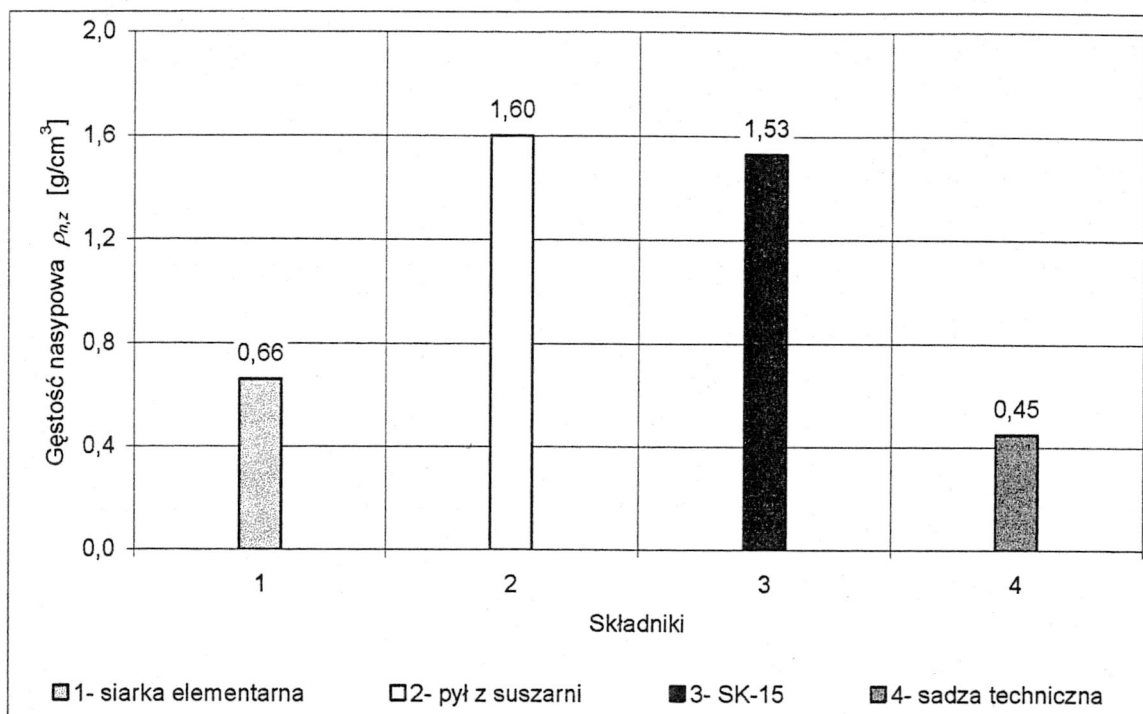


Rys. 4.4. Krzywe uziarnienia niektórych wypełniaczy użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych.

Natomiast na rysunkach 4.5 i 4.6 przedstawiono odpowiednio, jakimi gęstościami nasypowymi w stanie luźnym i w stanie zagęszczonym charakteryzowały się podstawowe składniki, użyte do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych.



Rys. 4.5. Gęstości nasypowe w stanie luźnym podstawowych składników użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych.

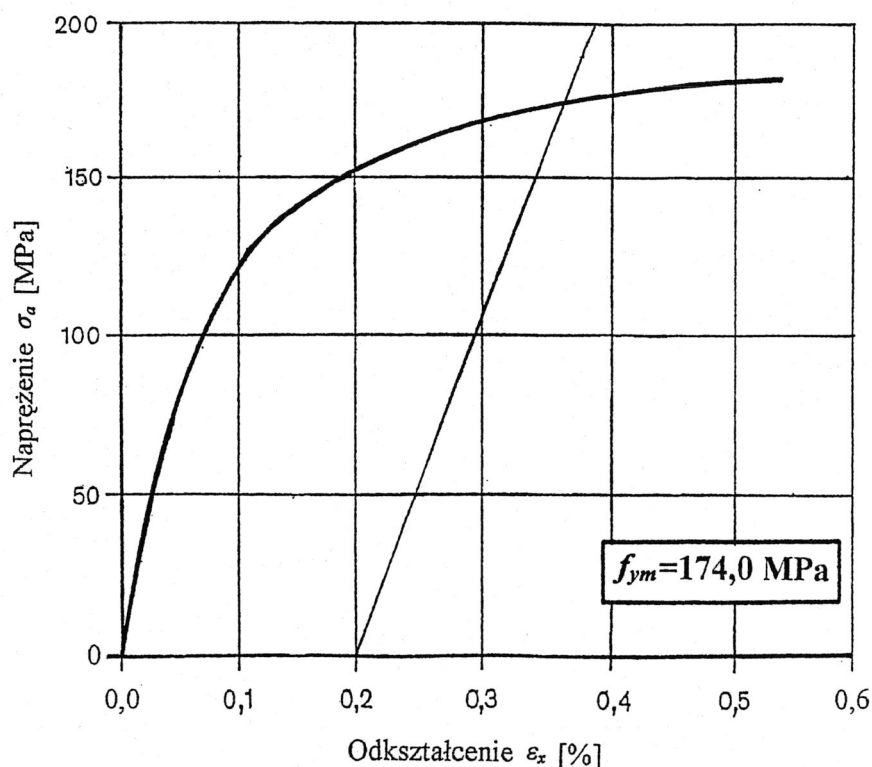


Rys. 4.6. Gęstości nasypowe w stanie zagęszczonym podstawowych składników użytych do wykonania polimerowych kompozytów siarkowych.

4.2. Podstawowe informacje o stali zbrojeniowej i betonie użytych do badań

Do wykonania badań zasadniczych, których szczegółowe rezultaty zamieszczono w punkcie 6, użyto stali zbrojeniowej gładkiej gatunku St3S, o średnicach 6 mm, 10 mm i 20 mm, oraz stali zbrojeniowej żebrowanej gatunku 34GS, o średnicach 10 mm i 20 mm.

Badaniom polaryzacyjnym poddana została stal zbrojeniowa gładka gatunku St3S, o średnicy 6 mm, analogiczna do badanej w pracy [61]. Zależność między odkształceniem podłużnym ε_x a naprężeniem rozciągającym σ_a dla tej konkretnej stali pokazano na rysunku 4.7, także za pracą [61]. Jak podano na rysunku 4.7 średnia wartość granicy plastyczności f_{ym} , wynosiła dla tej stali 174,0 MPa [61].



Rys. 4.7. Zależność między odkształceniem podłużnym a naprężeniem rozciągającym dla stali zbrojeniowej gładkiej gatunku St3S, o średnicy 6 mm [61].

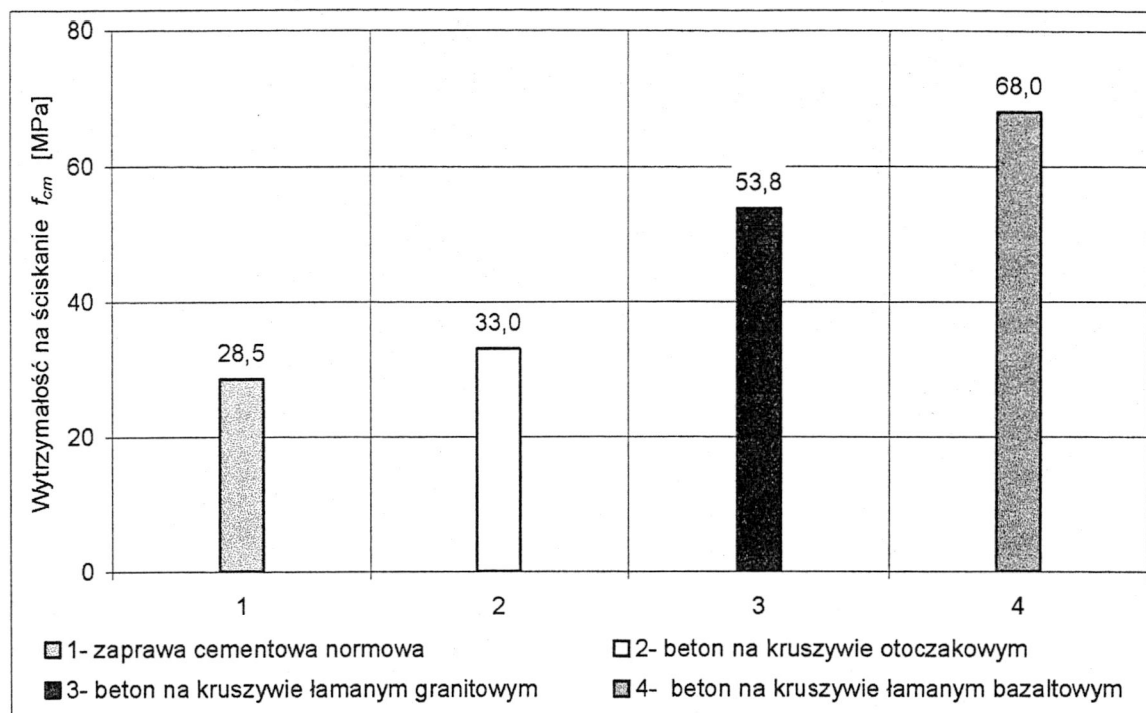
W badaniach wykorzystano próbki z zaprawy cementowej normowej i próbki betonowe, wykonane z trzech betonów różniących się składem, w tym rodzajem kruszywa grubego. Skład zaprawy normowej i składy mieszanek betonowych, z których wykonane zostały próbki, zamieszczono w tabeli 4.1, w przeliczeniu na 1 m^3 .

Tabela 4.1. Skład zaprawy cementowej normowej i składy mieszanek betonowych, w przeliczeniu na 1 m^3 , z których wykonano próbki.

Oznaczenie zaprawy normowej i betonów	Składy mieszanek w [kg/m ³]			Klasa cementu CEM I	Rodzaj kruszywa grubego	Współczynnik wodno – cementowy w/c
	cement	woda	kruszywo			
1	2	3	4	5	6	7
1	450	225	1350	32,5 R	–	0,50
2	282	175	1842	32,5 R	otoczkowe	0,62
3	412	151	1892	42,5 R	łamane granitowe	0,37
4	450	180	2033	42,5 R	łamane bazaltowe	0,40

Zgodnie z tabelą 4.1, zaprawę cementową normową oznaczono w pracy cyfrą 1, a poszczególne betony cyframi 2 – 4. Średnie wytrzymałości na ściskanie zaprawy i betonów, uzyskane odpowiednio na próbkach o wymiarach $40 \times 40 \times 80$ mm i $150 \times 150 \times 150$

mm, po 90 dniach dojrzewania w komorze klimatycznej, w temperaturze powietrza 18°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) i wilgotności względnej powietrza 95% ($\pm 5\%$), podano na rysunku 4.8.



Rys. 4.8. Wartości średnie wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej normowej i betonu, po 90 dniach dojrzewania.

4.3. Badania doświadczalne

Jak już we wstępie punktu 4 zasygnalizowano, badania własne polimerowych kompozytów siarkowych zrealizowano w dwóch etapach.

W etapie pierwszym, po ustaleniu składów i wytworzeniu trzydziestu próbných kompozytów, przeprowadzono badania wstępne obejmujące określenie ich podstawowych cech fizycznych i mechanicznych, w tym między innymi: gęstości pozornej, nasiąkliwości wagowej, wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na rozciąganie podczas rozłupywania, wytrzymałość na ściskanie, współczynnika sprężystości podłużnej przy zginaniu i przy ściskaniu. Zakres ten ilustruje schemat 4.1.

Szczegółowe wyniki badań wstępnych zamieszczono w punkcie 5 i w załączniku w tabelach Z.1 i Z.2.

W etapie drugim zrealizowano natomiast zakres badań zasadniczych, dla dwóch wybranych polimerowych kompozytów siarkowych oraz dla spolimeryzowanej siarki. Badania te, jak wynika ze schematu 4.2, dały się zebrać w cztery grupy. Poniżej wymieniono badania wchodzące w poszczególne grupy.

Grupa 1 badań.

W skład pierwszej grupy, obejmującej badania przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych, weszły:

- badania przyczepności warstwy o różnej grubości do prętów zbrojeniowych rozciąganych i zginanych,
- badania przyczepności stycznej warstwy o określonej grubości do prętów zbrojeniowych,
- badania przyczepności stycznej do prętów zbrojeniowych wypychanych,
- badania przyczepności stycznej betonu do prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą kompozytów o określonej grubości.

Grupa 2 badań.

W skład drugiej grupy, obejmującej badania przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i betonu, weszły:

- badania przyczepności stycznej do zaprawy cementowej normowej i betonu,
- badania przyczepności stycznej próbek z zaprawy cementowej normowej i z betonu połączonych warstwą kompozytu o określonej grubości,
- badania przyczepności normalnej warstwy o różnej grubości do zaprawy cementowej normowej i do betonu.

Grupa 3 badań.

W skład trzeciej grupy, obejmującej badania odporności chemicznej polimerowych kompozytów siarkowych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, weszły:

- badania ubytku masy kompozytów,
- badania ubytku masy prętów zbrojeniowych gładkich pokrytych warstwą kompozytów,
- badania ubytku masy betonu zwykłego pokrytego warstwą kompozytów.

Grupa 4 badań.

W skład czwartej grupy, obejmującej badania polaryzacyjne, weszły:

- pomiary gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego, w funkcji grubości warstwy polimerowych kompozytów siarkowych, dla krążków stalowych wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich i pokrytych warstwą tych kompozytów,

- pomiary gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego, w funkcji czasu, dla krążków stalowych wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich i pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych o stałej grubości,
- pomiary natężenia prądu korozyjnego, gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego, w funkcji czasu i naprężenia rozciągającego, dla prętów zbrojeniowych gładkich pokrytych oraz nie pokrytych warstwą o różnej grubości polimerowych kompozytów siarkowych.

Szczegółowe rezultaty tych badań zamieszczono w punkcie 6 oraz w załączniku w tabelach Z.3 – Z.11.

Próbki wykonane z polimerowych kompozytów siarkowych znakowano i mierzono ich wymiary z dokładnością do 0,01 mm.

Gęstość pozorną ρ_{pm} polimerowych kompozytów siarkowych określano z dokładnością do 0,01 g/cm³.

Nasiąkliwość wagową n_{wm} polimerowych kompozytów siarkowych określano z dokładnością do 0,01%.

Wytrzymałość na zginanie f_{dm} , wytrzymałość na rozciąganie podczas rozłupywania $f_{ct,sp}$ oraz wytrzymałość na ściskanie f_{cmc} polimerowych kompozytów siarkowych określano z dokładnością do 0,1 MPa.

Współczynniki sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu i E_{cm} przy ściskaniu określano dla wybranych polimerowych kompozytów siarkowych z dokładnością do 1 MPa.

Przyczepność polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych określano z dokładnością do 0,1 MPa.

Przyczepność polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i betonu określano z dokładnością do 0,01 MPa.

Ubytek masy badanych kompozytów, ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich oraz ubytek masy betonu zwykłego, pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych i zanurzonych przez okres 1 roku, w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, określano z dokładnością do 0,1%.

W badaniach polaryzacyjnych krążków stalowych wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich i pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych, mierzono: natężenie prądu korozyjnego I_o z dokładnością do 0,0001 μ A, gęstość prądu korozyjnego i_o z dokładnością do 0,0001 μ A/cm², potencjał stacjonarny E_o z dokładnością do 0,1 mV. Szybkość korozji H_t obliczano z dokładnością do 0,000001 mm/rok.

W badaniach polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych gładkich, pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych, umieszczonych w modelowym roztworze, odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi, mierzono: natężenie prądu korozyjnego I_o z dokładnością do $0,001 \mu A$, gęstość prądu korozyjnego i_o z dokładnością do $0,001 \mu A/cm^2$, potencjał stacjonarny E_o z dokładnością do $0,1 mV$. Szybkość korozji H_t obliczano z dokładnością do $0,000001 mm/rok$.

Wyniki badań opracowano statystycznie, korzystając z rozkładu t-Studenta. Sprawdzone potrzebną minimalną liczbę próbek.

Dla polimerowych kompozytów siarkowych oraz spolimeryzowanej siarki badano po 10 próbek, w celu określenia ich parametrów fizycznych i wytrzymałościowych oraz po 5 próbek, w celu określenia ich współczynników sprężystości podłużnej przy zginaniu i przy ściskaniu.

W badaniach przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych przyjęto po 10 próbek.

W badaniach przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i betonu przyjęto po 10 próbek.

W badaniach ubytku masy polimerowych kompozytów siarkowych, ubytku masy prętów zbrojeniowych gładkich oraz ubytku masy betonu zwykłego, pokrytych warstwą tych kompozytów, przyjęto po 5 próbek w przypadku każdego z roztworów.

W badaniach polaryzacyjnych krążków stalowych, wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich i pokrytych warstwą kompozytów, przyjęto po 3 próbki.

W badaniach polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych gładkich, pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych, przyjęto po 3 próbki.

Dla podanych liczebności próbek sprawdzano warunek opisany wzorem:

$$\frac{t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \leq \frac{g}{v}, \quad (4.1)$$

gdzie:

t_{α} – kwantyl rozkładu rzędu α o k stopniach swobody,

n – liczba próbek,

g – założona tolerancja wartości średniej,

v – współczynnik zmienności.

Do sprawdzenia niezbędnej liczby próbek brano pod uwagę wartości średniej arytmetycznej z dokonanych odczytów. Wszystkie odczyty przyjmowane były z wagą równą jeden. Dla przyjętej tolerancji wartości średniej $\bar{g} = 0,10$ i $\bar{g} = 0,05$ oraz założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ dokonano sprawdzenia prawidłowości doboru liczby próbek dla poszczególnych badanych wielkości.

Przykładowe rezultaty tego sprawdzenia, dla polimerowego kompozytu siarkowego 2, przedstawiono w tabeli 4.2. Z tabeli tej wynika, że przyjęta w badaniach liczba próbek jest wystarczająca dla przyjętej tolerancji i założonego poziomu ufności.

Wykresy przedstawiające uzyskane rezultaty badań, zamieszczone w rozdziałach 5 i 6, sporządzano według wartości średnich obliczanych z zależności (4.2):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.2)$$

gdzie:

$\bar{x}$ – wartość średnia obserwacji,

n – liczba obserwacji,

x_i – wartość i-tej obserwacji.

Najistotniejsze zależności uzyskane na podstawie badań i zamieszczone w rozdziale 6, opisano równaniami.

Popełnione w badaniach błędy względne pomiarów, obliczone zgodnie z pracą [47], wynosiły przykładowo:

- dla nasiąkliwości wagowej n_{wm} , 0,45 – 0,56%,
- dla wytrzymałości na ściskanie f_{cmc} , 0,66 – 0,93%,
- dla wytrzymałości na zginanie f_{dm} , 0,23 – 0,50%,
- przy pomiarze ubytku masy kompozytu 2 w 5% roztworze NaOH, 0,53 – 0,79%,
- przy pomiarze natężenia prądu korozyjnego I_o , 0,40 – 0,58%.

Tabela 4.2. Przykładowe rezultaty sprawdzenia niezbędnej liczby próbek dla polimerowego kompozytu siarkowego 2, według rozkładu t-Studenta.

Badana wielkość	Zmienna losowa x_i	Wartość średnia $\bar{x}$	Odchylenie standardowe s	Współczynnik zmienności v	$\frac{t_\alpha}{\sqrt{n}} \leq \frac{g}{v}$
1	2	3	4	5	6
Gęstość pozorna ρ_{pm} [g/cm ³]	2,10 2,08 2,12 2,10 2,09 2,11 2,10 2,08 2,10 2,11	2,10	0,013	0,006	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,05}{0,006}$ $0,72 < 8,33$

c.d. tabeli 4.2.

1	2	3	4	5	6
Nasiąkliwość wagowa n_{wm} [%]	0,05 0,05 0,06 0,05 0,05 0,04 0,05 0,05 0,04 0,05	0,05	0,006	0,120	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,10}{0,120}$ $0,72 < 0,83$
Wytrzymałość na zginanie f_{dm} [MPa]	11,3 10,9 11,5 12,8 12,0 12,4 11,5 12,0 11,9 12,5	11,9	0,588	0,049	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,05}{0,049}$ $0,72 < 1,02$
Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} [MPa]	56,0 51,4 46,8 56,5 47,3 52,1 48,9 50,8 51,2 50,9	51,2	3,199	0,062	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,05}{0,062}$ $0,72 < 0,81$
Wytrzymałość na rozciąganie podczas rozłupywania $f_{ct,sp}$ [MPa]	3,6 3,2 3,4 3,3 3,5 3,7 3,0 3,3 3,6 3,4	3,4	0,206	0,061	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,05}{0,061}$ $0,72 < 0,82$
Współczynnik sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu [MPa]	61520 64840 69250 60337 68254	64840	3949,8	0,061	$\frac{2,776}{\sqrt{5}} \leq \frac{0,10}{0,061}$ $1,24 < 1,64$
Współczynnik sprężystości podłużnej E_{cm} przy ściskaniu [MPa]	66129 66970 68649 66969 66129	66969	1028,8	0,015	$\frac{2,776}{\sqrt{5}} \leq \frac{0,10}{0,015}$ $1,24 < 6,67$
Przyczepność styczna τ_{wm} warstwy kompozytu o grubości 1,5 mm do prętów zbrojeniowych gładkich [MPa]	4,8 5,0 5,1 4,9 5,2 5,0 4,6 5,0 5,4 5,0	5,0	0,216	0,043	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,05}{0,043}$ $0,72 < 1,16$
Przyczepność normalna σ_{wm} warstwy kompozytu o grubości 1,6 mm do betonu na kruszywie łamanym granitowym [MPa]	2,40 2,49 2,45 2,41 2,48 2,45 2,39 2,50 2,45 2,49	2,45	0,040	0,016	$\frac{2,262}{\sqrt{10}} \leq \frac{0,05}{0,016}$ $0,72 < 3,13$
Ubytek masy kompozytu w 5% NaOH [%]	37,9 37,0 37,4 37,7 37,1	37,4	0,383	0,010	$\frac{2,776}{\sqrt{5}} \leq \frac{0,05}{0,010}$ $1,24 < 5,00$

4.4. Metodyka badań

Dowód postawionych w rozprawie tez przeprowadzono na podstawie badań, które obejmowały między innymi:

- ✓ przegląd literatury w zakresie wybranych zastosowań polimerowych kompozytów siarkowych w budownictwie,
- ✓ studia literaturowe w zakresie metod i sposobów zabezpieczania przed korozją stali zbrojeniowej i betonu,
- ✓ badania wstępne dotyczące uściślenia składów i warunków wytwarzania próbných polimerowych kompozytów siarkowych,
- ✓ badania podstawowych własności fizycznych i mechanicznych wytworzonych próbných polimerowych kompozytów siarkowych,
- ✓ badania przyczepności wybranych polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych,
- ✓ badania przyczepności wybranych polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i betonu,
- ✓ badania ubytków masy wybranych polimerowych kompozytów siarkowych oraz prętów zbrojeniowych i betonu zwykłego, pokrytych warstwą kompozytów i zanurzonych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, przez okres 1 roku,
- ✓ badania polaryzacyjne krążków stalowych wyciętych z prętów zbrojeniowych oraz prętów zbrojeniowych, pokrytych wybranymi polimerowymi kompozytami siarkowymi, oraz prętów porównawczych, nie pokrytych tymi kompozytami,
- ✓ analizę uzyskanych rezultatów badań i dokonaną na tej podstawie własną ocenę przydatności badanych polimerowych kompozytów siarkowych do powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu,
- ✓ wnioski.

Gęstość pozorną ρ_{pm} oznaczono na próbkach walcowych o średnicy 35 mm i wysokości 38 mm oraz na próbkach prostopadłościennych 10×10×60 mm.

Nasiąkliwość wagową n_{wm} oznaczono na próbkach walcowych o średnicy 35 mm i wysokości 38 mm oraz na próbkach prostopadłościennych 10×10×60 mm.

Wytrzymałość na zginanie f_{dm} oznaczono na próbkach prostopadłościennych 10×10×60 mm.

Wytrzymałość na rozciąganie podczas rozłupywania $f_{ct,sp}$ oznaczono na próbkach walcowych o średnicy 35 mm i wysokości 38 mm.

Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} oznaczono na próbkach walcowych o średnicy 35 mm i wysokości 38 mm oraz na próbkach prostopadłościennych 10×10×60 mm.

Współczynnik sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu oznaczono na próbkach prostopadłościennych 10×10×60 mm, a współczynnik sprężystości podłużnej E_{cm} przy ściskaniu oznaczono na próbkach walcowych o średnicy 35 mm i wysokości 38 mm.

Do pomiaru wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na rozciąganie podczas rozłupywania, wytrzymałości na ściskanie oraz współczynników sprężystości podłużnej przy zginaniu i przy ściskaniu, użyto automatycznie sterowanej maszyny wytrzymałościowej „Hounsfield Test Equipment”, typu K-S.

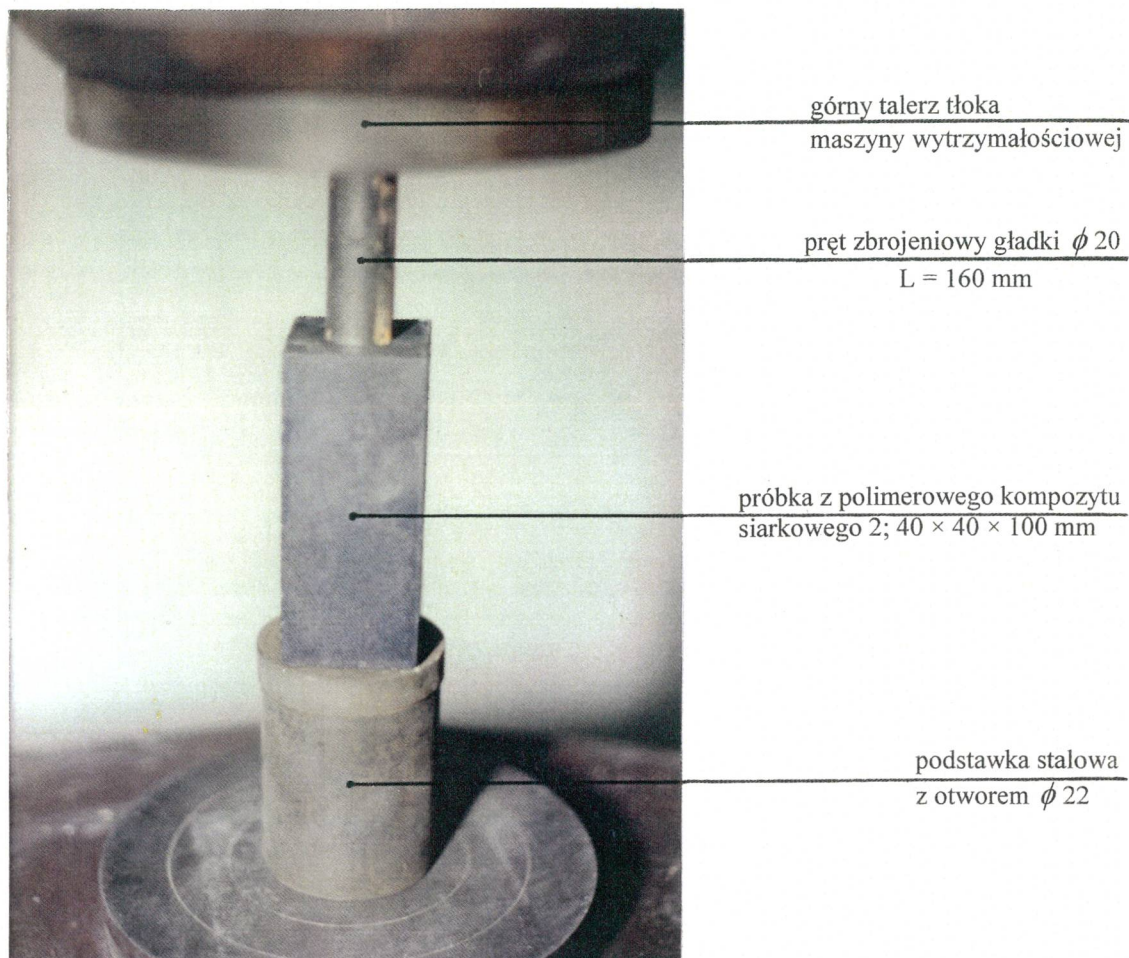
Przykładowy widok stanowiska badawczego do pomiaru współczynników sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu i E_{cm} przy ściskaniu pokazano na rysunku 4.9.



Rys. 4.9. Widok stanowiska badawczego do pomiaru współczynników sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu i E_{cm} przy ściskaniu.

Przyczepność styczną warstwy polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych rozciąganych i zginanych, jak i przyczepność styczną do prętów wypychanych z tych kompozytów oraz przyczepność styczną betonu do prętów pokrytych warstwą kompozytów, badano na próbkach ze stali zbrojeniowej gładkiej gatunku St3S i stali zbrojonej gatunku 34GS. Próbkę te miały średnice 10 mm i 20 mm oraz długość 160 mm.

Przykładowy widok stanowiska badawczego do pomiaru przyczepności stycznej pręta zbrojeniowego, w próbie jego wypychania z kompozytu, pokazano na rysunku 4.10.

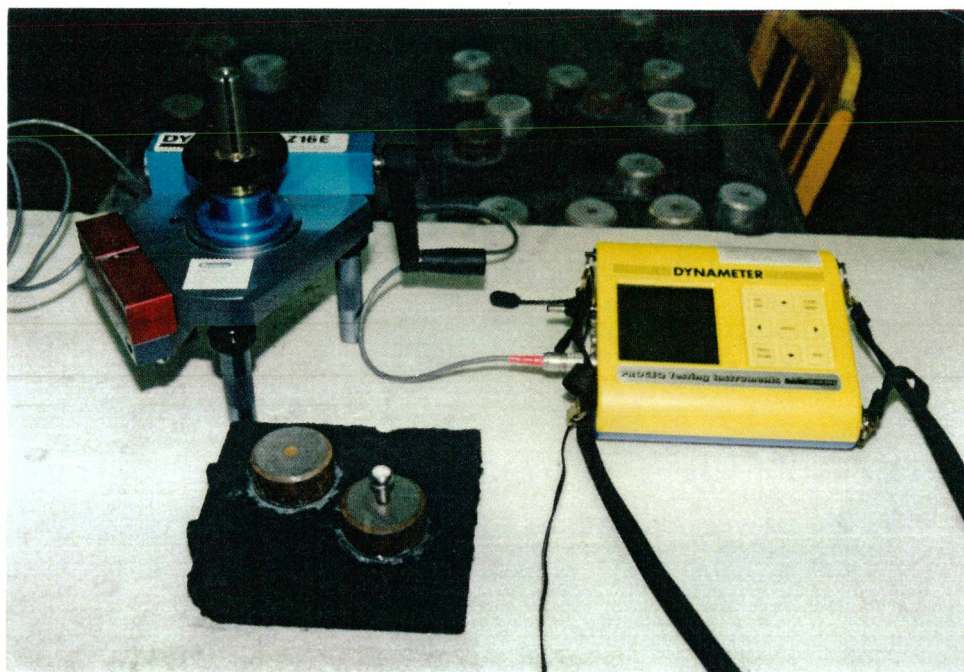


Rys. 4.10. Badanie przyczepności stycznej polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich, w próbie ich wypychania z kompozytu.

Badania przyczepności stycznej polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej oznaczono na próbkach o wymiarach 40×20×160 mm, a do betonu zwykłego, na próbkach o wymiarach 100×100×50 mm. Badania te wykonano w maszynie wytrzymałościowej typu ZD-40.

Badania przyczepności normalnej polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej oraz do betonu zwykłego oznaczono na próbkach o wymiarach 150×150×50 mm.

Przykładowy widok stanowiska badawczego do pomiaru przyczepności normalnej polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i do betonu zwykłego pokazano na rysunku 4.11.



Rys. 4.11. Widok stanowiska badawczego do pomiaru przyczepności normalnej polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i do betonu zwykłego.

Badania ubytku masy polimerowych kompozytów siarkowych przechowywanych przez okres 1 roku w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, przeprowadzono na próbkach o wymiarach $10 \times 10 \times 60$ mm.

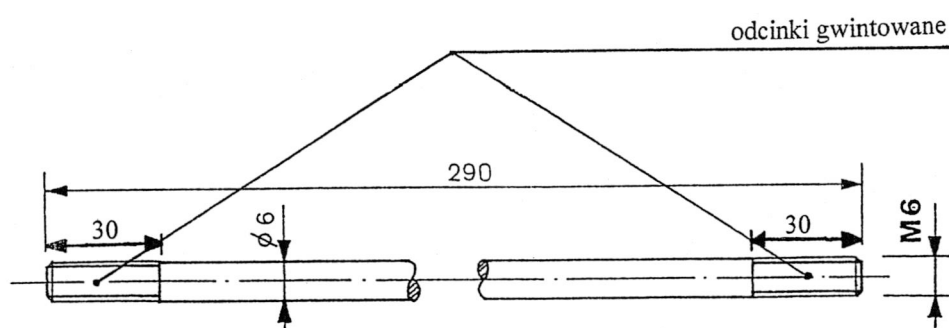
Badania ubytku masy prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą przedmiotowych kompozytów, przechowywanych jak wyżej, przeprowadzono na próbkach ze stali gładkiej gatunku St3S. Próbki miały średnice 10 mm i 20 mm oraz długość 160 mm.

Badania ubytku masy betonu zwykłego, pokrytego warstwą przedmiotowych kompozytów, przechowywanego przez okres 1 roku w wymienionych wyżej roztworach, przeprowadzono na próbkach o wymiarach $100 \times 100 \times 50$ mm. Te same próbki posłużyły następnie do ustalenia wytrzymałości na ściskanie. Dokonano tego w maszynie wytrzymałościowej typu PA-NS 19, sterowanej automatycznie.

Badania polaryzacyjne krążków stalowych, wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych o grubościach: 0,2 mm, 0,6 mm, 1,5 mm i 2,0 mm, zrealizowano na próbkach o grubości 2,0 mm. Próbki te charakteryzowały się powierzchnią czynną, wynoszącą $1,0 \text{ cm}^2$. Badane powierzchnie próbek zostały wcześniej przygotowane, poprzez szlifowanie i wygładzenie, do stanu „lustrzanego”. Na tak przygotowaną powierzchnię наносzono warstwę z polimerowego kompozytu siarkowego. Badaniom polaryzacyjnym poddano także krążki stalowe porównawcze, o wymiarach jak wyżej, nie pokryte warstwą kompozytu. W trakcie

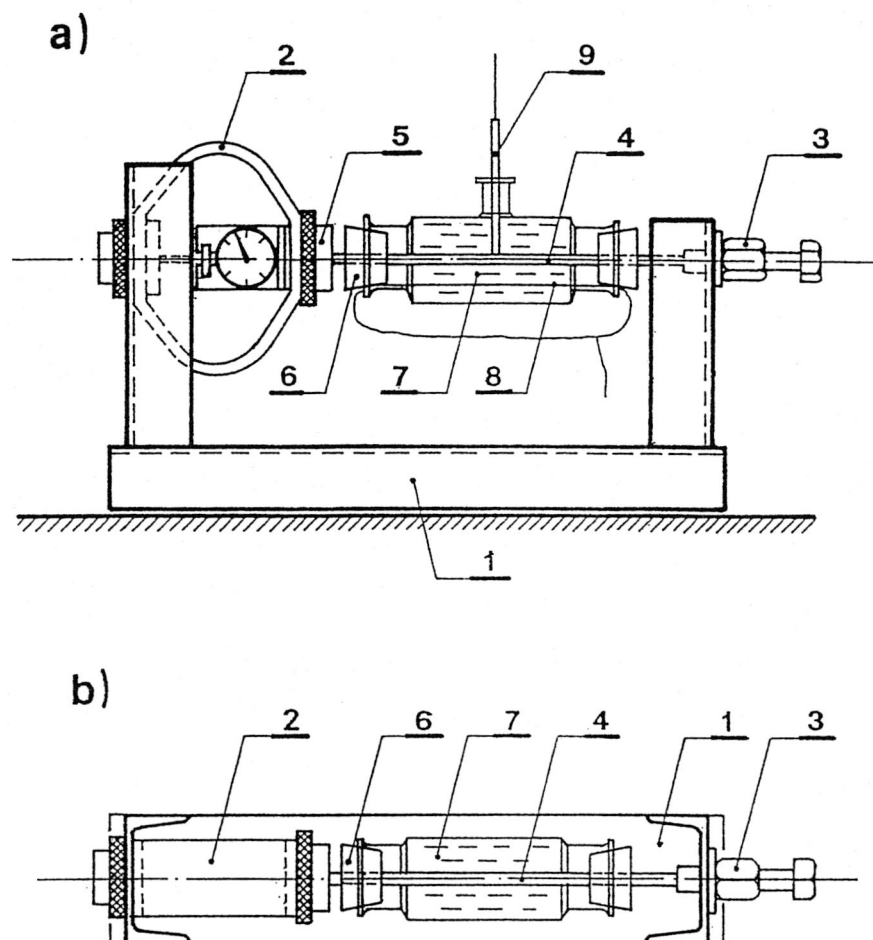
badania próbki przebywały w modelowym roztworze, odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi, o składzie: $0,015 \text{ M NaHCO}_3 + 0,005 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0,001 \text{ M NaCl}$ i o pH 9,14 [62, 67, 98]. Roztwór ten przygotowano w temperaturze $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Pomiaru badanych parametrów dokonywano po: 1 godzinie, po 24 godzinach, po 48 godzinach, po 72 godzinach i po 168 godzinach, licząc od chwili zanurzenia próbek w roztworze.

Badania polaryzacyjne prętów zbrojeniowych rozciąganych, pokrytych polimerowymi kompozytami siarkowymi o grubościach warstwy 0,5 mm i 1,5 mm, przeprowadzono na próbkach z prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm i długości 290 mm, nie polerowanych, z nagwintowanymi końcówkami, tak jak pokazano to na rysunku 4.12.



Rys. 4.12. Próbką pręta zbrojeniowego użyta do badań polaryzacyjnych.

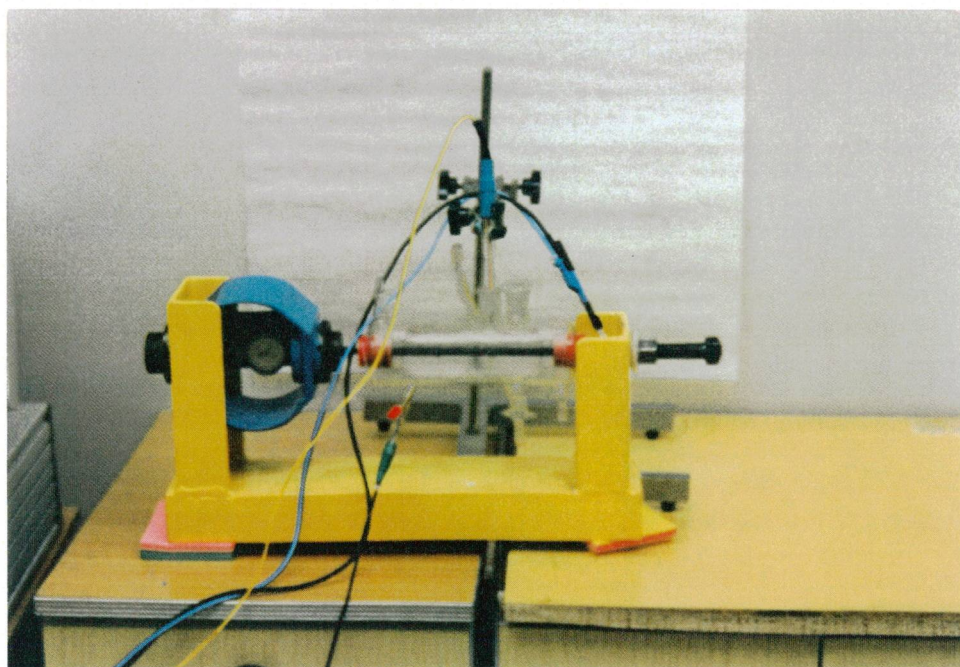
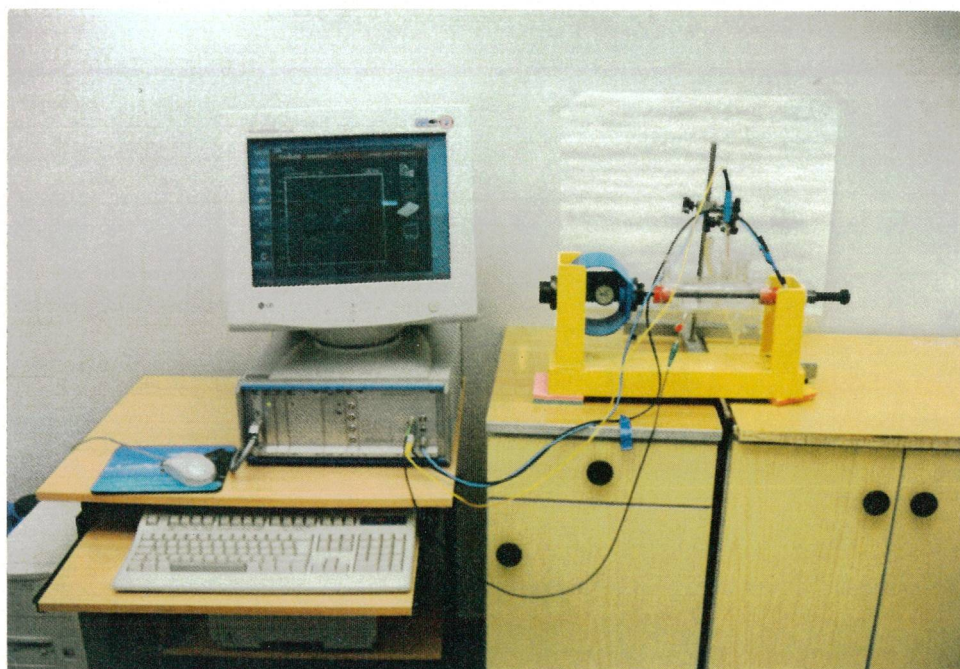
Badania te przeprowadzono na stanowisku badawczym, wypożyczonym z Katedry Konstrukcji Budowlanych i Mostów Politechniki Śląskiej, umożliwiającym rozciąganie prętów zbrojeniowych umieszczonych w modelowym roztworze, odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi, o składzie jak wyżej. Schemat takiego stanowiska przedstawiono na rysunku 4.13. Jego podstawowym elementem był metalowy stelaż 1, do którego przymocowano siłomierz mechaniczny 2 oraz masywną śrubę 3. Zarówno w trzpieniu śruby 3, jak i w łączniku 5 siłomierza 2 znajdowały się nagwintowane gniazda umożliwiające umieszczenie próbki w postaci odcinka pręta zbrojeniowego 4, pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego, o odpowiedniej grubości. Próbką była odizolowana od masy stali stanowiska tulejami teflonowymi założonymi w połączeniach gwintowanych. Na pręt zbrojeniowy nasunięto na obydwu jego końcach, gumowe korki 6 oraz szklany pojemnik 7, który napełniono modelowym roztworem, odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi. W pojemniku znajdował się drut platynowy 8 oraz elektroda kalomelowa 9.



Rys. 4.13. Schemat stanowiska badawczego do badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych, pokrytych polimerowymi kompozytami siarkowymi, a) widok z boku, b) widok z góry. 1- stelaż metalowy, 2- siłomierz mechaniczny, 3- śruba dociskowa, 4- próbka z pręta zbrojeniowego pokrytego warstwą kompozytu, 5- łącznik siłomierza, 6- gumowy korek mocujący, 7- pojemnik szklany wypełniony modelowym roztworem cieczy porowej, 8- drut platynowy, 9- elektroda kalomelowa.

Należy wyjaśnić, że badania polaryzacyjne realizowano w układzie trójelektrodowym, stosując do pomiarów skomputeryzowany zestaw firmy Zahner. Elektroda badaną był odcinek pręta zbrojeniowego, elektrodą odniesienia była elektroda kalomelowa, natomiast elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy. W każdym przypadku elektroda badana była polaryzowana w zakresie ± 100 mV od potencjału stacjonarnego. Za potencjał stacjonarny uznawano potencjał elektrody badanej, który stabilizował się po zanurzeniu elektrody w roztworze i nie ulegał zmianie w czasie 1 godziny. Początkowo pomiary przeprowadzono bez obciążenia, po czym oczekiwano na powrót wartości potencjału do stacjonarnego. Następnie pręt zbrojeniowy poddawano rozciąganiu osiowemu, do uzyskania wartości naprężenia rozciągającego 88,5 MPa, a później 194,5 MPa, oczekując każdorazowo przed pomiarem na powrót potencjału do wartości potencjału stacjonarnego.

Widok ogólny stanowiska badawczego do badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych, przedstawia rysunek 4.14.



Rys. 4.14. Widok stanowiska badawczego do badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych.

5. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH PRÓBNYCH POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW SIARKOWYCH

5.1. Zestawienie składów

W tabeli 5.1 zestawiono ustalone na drodze doświadczalnej składy trzydziestu próbnych polimerowych kompozytów siarkowych. Oznaczono je cyframi od 1 do 30, z indeksem „p”. W tabeli tej podano procentowy udział poszczególnych składników w stosunku do masy kompozytu. Przy ustalaniu składów brano pod uwagę informacje zawarte w pracach [4, 111].

Tabela 5.1. Zestawienie ustalonych na drodze badawczej składów próbných polimerowych kompozytów siarkowych.

Oznaczenie składu	Skład w % w stosunku do masy kompozytu								
	Spoivo	Wypełniacz						Dodatek	
	Siarka S ₈ [%]	Mączka mineralna [%]	Pył z suszarni [%]	SK-13 [%]	SK-15 [%]	Piasek [%]	Cement CEM I 32,5 R [%]	Sadza techniczna [%]	Olej antracenyowy [%]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1p	100	-	-	-	-	-	-	-	-
2p	100	-	-	-	-	-	-	-	-
3p	59	37	-	-	-	-	-	2,5	1,5
4p	61	37	-	-	-	-	-	1	1
5p	60	-	-	-	-	-	37	2	1
6p	60	-	-	-	26,6	-	11,4	2	-
7p	65	-	-	-	-	33	-	2	-
8p	60	-	-	-	-	38	-	2	-
9p	63	-	-	-	35	-	-	2	-
10p	63	-	-	-	35	-	-	2	-
11p	58	-	-	-	40	-	-	2	-
12p	55	-	-	-	43	-	-	2	-
13p	65	-	-	-	33	-	-	2	-
14p	58	-	-	-	39	-	-	3	-

c.d. tabeli 5.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15p	62	-	-	-	34	-	-	4	-
16p	65	3,3	9,9	-	19,8	-	-	2	-
17p	65	3,3	9,9	-	19,8	-	-	2	-
18p	60	7,6	7,6	-	22,8	-	-	2	-
19p	58	14	-	-	26	-	-	2	-
20p	63	-	-	35	-	-	-	2	-
21p	63	-	-	35	-	-	-	2	-
22p	61	-	-	37	-	-	-	2	-
23p	60	-	-	38	-	-	-	2	-
24p	55	-	-	43	-	-	-	2	-
25p	64	-	32	-	-	-	-	4	-
26p	57	-	39	-	-	-	-	4	-
27p	64	-	33	-	-	-	-	3	-
28p	65	-	33	-	-	-	-	2	-
29p	65	-	33	-	-	-	-	2	-
30p	63	-	33	-	-	-	-	4	-

5.2. Podstawowe warunki wytwarzania

Jeśli chodzi o warunki wytwarzania polimerowych kompozytów siarkowych, to polegały one na powolnym stopieniu siarki i następnie doprowadzeniu jej do temperatury polimeryzacji. Następnie do płynnego stopu siarkowego wprowadzano stopniowo wypełniacz zmieszany uprzednio starannie z dodatkiem, np. sadzą techniczną. Całość mieszano, utrzymując temperaturę na ustalonym poziomie, przez odpowiedni okres czasu, tak jak podano to w tabeli 5.2. Wypełniacz wcześniej ogrzano, aby nie spowodować nagłego, chwilowego obniżenia temperatury stopu. Z kolei, aby nie dopuścić do przegrzewania się mieszaniny oraz w celu utrzymania stałej temperatury polimeryzacji kompozytu stosowano urządzenie zwane „łaźnią piaskową”, wypełnioną drobną frakcją piasku kwarcowego. Całość badań przeprowadzono pod dygestorium z wyciągiem powietrza.

Po wprowadzeniu tak przygotowanego płynnego kompozytu siarkowego do formy zaczynał on krzepnąć, po ostudzeniu w sposób naturalny do temperatury około 120°C. Czas ten wynosił w granicach 10 – 15 minut, w zależności od temperatury polimeryzacji i czasu polimeryzacji. Wytworzone polimerowe kompozyty siarkowe nie wymagały dojrzewania i właściwe im cechy osiągały bezpośrednio po ostygnięciu i stwardnieniu.

Jeśli chodzi o nanoszenie warstwy kompozytu na powierzchnię prętów zbrojeniowych lub na powierzchnię betonu, to realizowano to metodą zanurzeniową. Czas zanurzenia próbek w płynnym kompozycie siarkowym ustalono na drodze badawczej. Był on zależny od żądanej grubości warstwy.

W tabeli 5.2 zestawiono podstawowe informacje dotyczące wytwarzania próbnych polimerowych kompozytów siarkowych, a mianowicie: temperaturę dozowania składników do stopionej siarki, temperaturę polimeryzacji, czas polimeryzacji, czas krzepnięcia. Zdecydowano się zamieścić w niej także rezultaty badania skurczu podczas krzepnięcia, dla niektórych kompozytów.

I tak, jeśli chodzi o temperaturę dozowania składników do stopionej siarki, to wynosiła ona albo 130°C albo 160°C. Z kolei temperatura polimeryzacji badanych kompozytów wynosiła albo 120°C albo 155°C, w zależności od temperatury dozowania składników. Jeśli przykładowo temperatura dozowania składników wynosiła 130°C, to temperatura polimeryzacji wynosiła 120°C. Z kolei czas polimeryzacji poszczególnych badanych kompozytów wynosił 20 minut lub 40 minut, a czas krzepnięcia 10 minut lub 15 minut.

Jeśli chodzi o skurcz podczas krzepnięcia polimerowych kompozytów siarkowych, to jego wartości mieściły się w przedziale od 4,0 % do 4,9%, w zależności od składu oraz od temperatury i czasu polimeryzacji. Wartości te były zdecydowanie niższe, niż dla spolimeryzowanej siarki. Przykładowo dla spolimeryzowanej siarki 1p skurcz ten wynosił 12,0%, a dla spolimeryzowanej siarki 2p, 13,0%. Zaobserwowano, że jeśli wyższa była temperatura polimeryzacji i dłuższy czas polimeryzacji, to mniejszy był skurcz podczas krzepnięcia danego kompozytu.

W tabeli 5.2 zebrano ponadto istotne, zdaniem autora, uwagi będące rezultatem obserwacji poczynionych podczas wytwarzania badanych kompozytów siarkowych.

Tabela 5.2. Podstawowe informacje dotyczące wytwarzania próbnich polimerowych kompozytów siarkowych.

Oznaczenie kompozytu	Temp. dozowania składników do stopionej siarki [°C]	Temp. polimeryzacji kompozytu [°C]	Czas polimeryzacji kompozytu [min]	Czas krzepnięcia kompozytu [min]	Skurcz kompozytu podczas krzepnięcia [%]	Uwagi
1	2	3	4	5	6	7
1p	130	120	20	15	13,0	brak uwag
2p	160	155	40	15	12,0	brak uwag
3p	130	120	20	15	-	brak uwag
4p	130	120	20	15	-	brak uwag
5p	160	155	40	15	-	kompozyt pienił się i popękał podczas krzepnięcia
6p	160	155	40	10	-	kompozyt pienił się i popękał podczas krzepnięcia
7p	160	155	40	10	-	następowało rozsegregowanie i opadanie wypełniacza podczas polimeryzacji
8p	160	155	40	10	-	następowało rozsegregowanie i opadanie wypełniacza podczas polimeryzacji
9p	130	120	20	10	-	brak uwag
10p	160	155	40	10	-	brak uwag
11p	130	120	20	10	-	brak uwag
12p	130	120	20	10	-	brak uwag

c.d. tabeli 5.2.

1	2	3	4	5	6	7
13p	130	120	20	10	4,8	brak uwag
14p	130	120	20	10	4,7	brak uwag
15p	160	155	40	10	4,5	brak uwag
16p	130	120	20	10	4,9	brak uwag
17p	160	155	40	10	-	brak uwag
18p	130	120	20	10	-	brak uwag
19p	160	155	40	10	-	brak uwag
20p	130	120	20	10	4,7	brak uwag
21p	160	155	40	10	-	brak uwag
22p	130	120	20	10	-	brak uwag
23p	130	120	20	10	-	brak uwag
24p	130	120	20	10	4,6	brak uwag
25p	130	120	20	10	4,7	brak uwag
26p	130	120	20	10	-	brak uwag
27p	160	155	40	10	-	brak uwag
28p	130	120	20	10	4,8	brak uwag
29p	160	155	40	10	4,3	brak uwag
30p	160	155	40	10	4,0	brak uwag

5.3. Rezultaty badań niektórych własności

W tabeli 5.3 zestawiono wyniki badań niektórych własności określonych dla próbnych polimerowych kompozytów siarkowych, a mianowicie: gęstość pozorną, nasiąkliwość wagową, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na rozciąganie podczas rozłupywania, wytrzymałość na ściskanie. Podano także obliczony współczynnik kruchości, dla kilku kompozytów. Ponadto, dla kompozytów 2p, 15p i 30p zestawiono wyniki badań współczynników sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu i E_{cm} przy ściskaniu. Niektóre rezultaty zamieszczone w tabeli 5.3 przedstawiono także w postaci graficznej, na rysunkach 5.1 – 5.5.

I tak, na rysunku 5.1 przedstawiono wartości średnie gęstości pozornej badanych polimerowych kompozytów siarkowych, na rysunku 5.2 pokazano, jak kształtują się zbadane dla nich wartości średnie wytrzymałości na zginanie, a na rysunku 5.3 średnie wartości wytrzymałości na ściskanie.

Z kolei na rysunku 5.4 pokazano, jak kształtują się wartości średnie odkształcenia podłużnego ε_{xd} , w funkcji naprężenia zginającego, a na rysunku 5.5 odkształcenia podłużnego ε_{xc} , w funkcji naprężenia ściskającego, dla kompozytów siarkowych 2p, 15p i 30p.

Z analizy rezultatów badań podanych w tabeli 5.3 oraz na rysunkach 5.1 – 5.5 wynika, że gęstość pozorną średnią badanych kompozytów zawiera się w stosunkowo wąskim przedziale wartości od 1,95 – 2,20 g/cm³. Natomiast nasiąkliwość wagowa zawiera się w przedziale wartości od 0,05 – 0,20%. Stwierdzono, że najniższą wartością nasiąkliwości wagowej charakteryzuje się polimerowy kompozyt siarkowy 30p. Wynosi ona 0,05% i jest o połowę niższa niż w przypadku kompozytu siarkowego 15p. Najwyższą wartością średnią nasiąkliwości wagowej charakteryzowały się natomiast kompozyty 1p i 2p. Wynosi ona odpowiednio 0,20% i 0,15%. Wynika również, że najwyższą wartością wytrzymałości średniej na zginanie oraz na rozciąganie podczas rozłupywania charakteryzuje się kompozyt 30p, tzn. odpowiednio 11,9 MPa i 3,4 MPa. Kompozyt ten, spośród badanych, charakteryzuje się ponadto najniższą wartością współczynnika kruchości, wynoszącą 0,93. Z kolei najwyższą wartością średnią na ściskanie charakteryzuje się kompozyt 15p, dla którego wynosi ona 57,6 MPa.

W tabeli 5.3, w kolumnach 8 – 9, zestawiono także wartości średnie współczynników sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu i E_{cm} przy ściskaniu, dla polimerowych kompozytów siarkowych 2p, 15p i 30p. Poszczególne wartości tych współczynników podano w załączniku w tabelach Z.1 i Z.2. I tak, najwyższą wartość współczynnika sprężystości podłużnej E_{dm} uzyskał kompozyt siarkowy 15p. Wynosi ona 73964 MPa. Natomiast najniższą wartość średnią współczynnika E_{dm} uzyskał kompozyt 2p. Wynosi ona 57641 MPa. Również najwyższą wartość współczynnika sprężystości podłużnej E_{cm} przy ściskaniu uzyskano w przypadku kompozytu siarkowego 15p. Wynosi ona 75986 MPa. Najniższą wartością średnią współczynnika E_{cm} , wynoszącą 52983 MPa, charakteryzował się zaś kompozyt 2p.

Natomiast z analizy rezultatów badań zawartych na rysunkach 5.4 i 5.5 wynika, że najwyższą wartością średnią odkształcenia podłużnego przy zginaniu i przy ściskaniu charakteryzował się polimerowy kompozyt siarkowy 30p. Wartość ta przy zginaniu wynosiła 0,15 mm, a przy ściskaniu 0,90 mm.

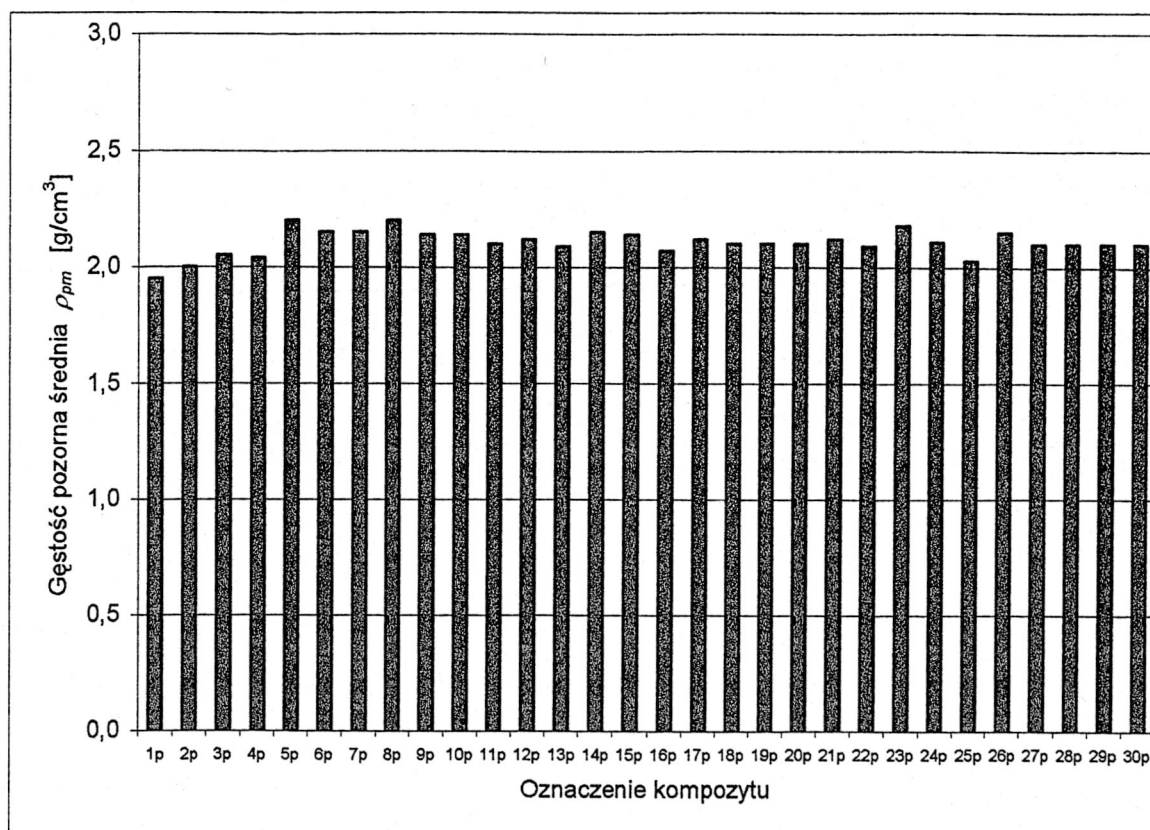
Tabela 5.3. Zestawienie niektórych własności badanych próbných polimerowych kompozytów siarkowych.

Oznaczenie kompozytu	Gęstość pozorna średnia ρ_{pm} [g/cm ³]	Nasiąkliwość wagowa średnia n_{wm} [%]	Wytrzymałość średnia na zginanie f_{dm} [MPa]	Wytrzymałość średnia na rozciąganie podczas rozłupywania $f_{ct,sp}$ [MPa]	Wytrzymałość średnia na ściskanie f_{cmc} [MPa]	Współczynnik kruchości k [-]	Współczynnik sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu [MPa]	Współczynnik sprężystości podłużnej E_{cm} przy ściskaniu [MPa]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1p	1,95	0,20	<u>5,2</u> 9,5%	<u>0,4</u> 8,0%	<u>20,0</u> 9,2%	0,98	–	–
2p	2,00	0,15	<u>6,9</u> 7,0%	<u>0,6</u> 6,9%	<u>30,8</u> 9,0%	0,98	57641	52983
3p	2,05	–	<u>5,3</u> 8,8%	–	<u>21,0</u> 9,7%	–	–	–
4p	2,04	–	<u>6,5</u> 7,9%	–	<u>35,0</u> 9,9%	–	–	–
5p	2,20	–	<u>2,2</u> 10,0%	–	<u>15,4</u> 9,5%	–	–	–
6p	2,15	–	<u>3,1</u> 8,5%	–	<u>20,0</u> 9,1%	–	–	–
7p	2,15	–	<u>7,3</u> 9,1%	–	<u>36,2</u> 9,8%	–	–	–
8p	2,20	–	<u>8,5</u> 7,3%	–	<u>40,0</u> 9,2%	–	–	–
9p	2,14	–	<u>9,3</u> 5,5%	–	<u>40,3</u> 8,4%	–	–	–
10p	2,14	–	<u>8,7</u> 7,6%	–	<u>50,5</u> 9,3%	–	–	–
11p	2,10	–	<u>6,0</u> 8,2%	–	<u>30,0</u> 9,0%	–	–	–
12p	2,12	–	<u>5,8</u> 9,0%	–	<u>35,0</u> 9,1%	–	–	–
13p	2,09	–	<u>6,9</u> 7,9%	–	<u>30,5</u> 9,0%	–	–	–

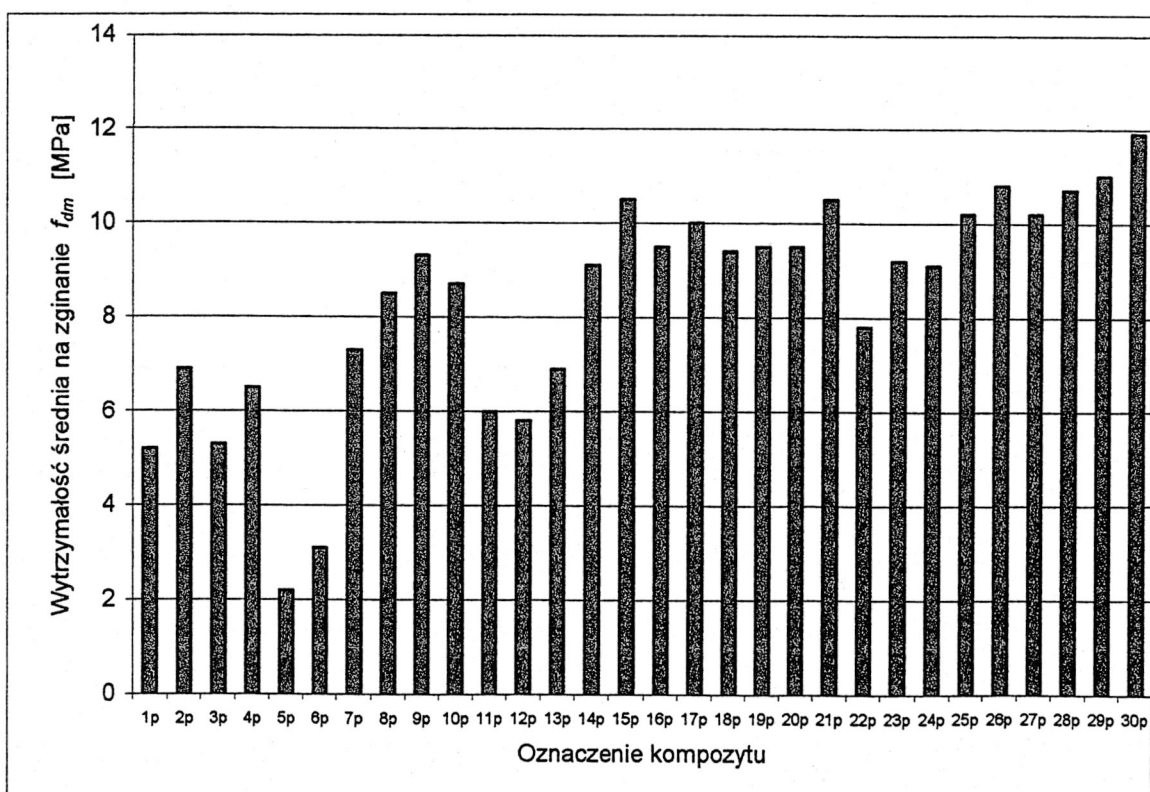
c.d. tabeli 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
14p	2,15	0,12	<u>9,1</u> 6,1%	<u>2,0</u> 6,6%	<u>39,5</u> 6,9%	0,95	–	–
15p	2,14	0,10	<u>10,5</u> 5,2%	<u>2,6</u> 5,8%	<u>57,6</u> 5,6%	0,95	73964	75986
16p	2,07	0,14	<u>9,5</u> 7,3%	<u>2,2</u> 6,9%	<u>39,5</u> 6,2%	0,94	–	–
17p	2,12	–	<u>10,0</u> 5,8%	–	<u>45,3</u> 8,7%	–	–	–
18p	2,10	–	<u>9,4</u> 7,7%	–	<u>42,0</u> 9,6%	–	–	–
19p	2,10	–	<u>9,5</u> 8,4%	–	<u>46,1</u> 9,3%	–	–	–
20p	2,10	–	<u>9,5</u> 7,6%	–	<u>34,0</u> 9,5	–	–	–
21p	2,12	–	<u>10,5</u> 5,9%	–	<u>50,9</u> 8,8%	–	–	–
22p	2,09	–	<u>7,8</u> 8,0%	–	<u>35,8</u> 9,9%	–	–	–
23p	2,18	–	<u>9,2</u> 6,8%	–	<u>40,1</u> 9,7%	–	–	–
24p	2,11	–	<u>9,1</u> 5,9%	–	<u>41,5</u> 8,5%	–	–	–
25p	2,03	–	<u>10,2</u> 7,5%	–	<u>40,0</u> 9,7%	–	–	–
26p	2,15	–	<u>10,8</u> 5,9%	–	<u>42,6</u> 8,1%	–	–	–
27p	2,10	–	<u>10,2</u> 8,8%	–	<u>45,4</u> 9,9%	–	–	–
28p	2,10	0,08	<u>10,7</u> 7,6%	<u>2,6</u> 7,0%	<u>50,0</u> 7,9%	0,95	–	–
29p	2,10	0,06	<u>11,0</u> 5,0%	<u>3,0</u> 6,9%	<u>50,0</u> 6,6%	0,94	–	–
30p	2,10	0,05	<u>11,9</u> 4,9%	<u>3,4</u> 6,1%	<u>51,2</u> 6,2%	0,93	64840	66969

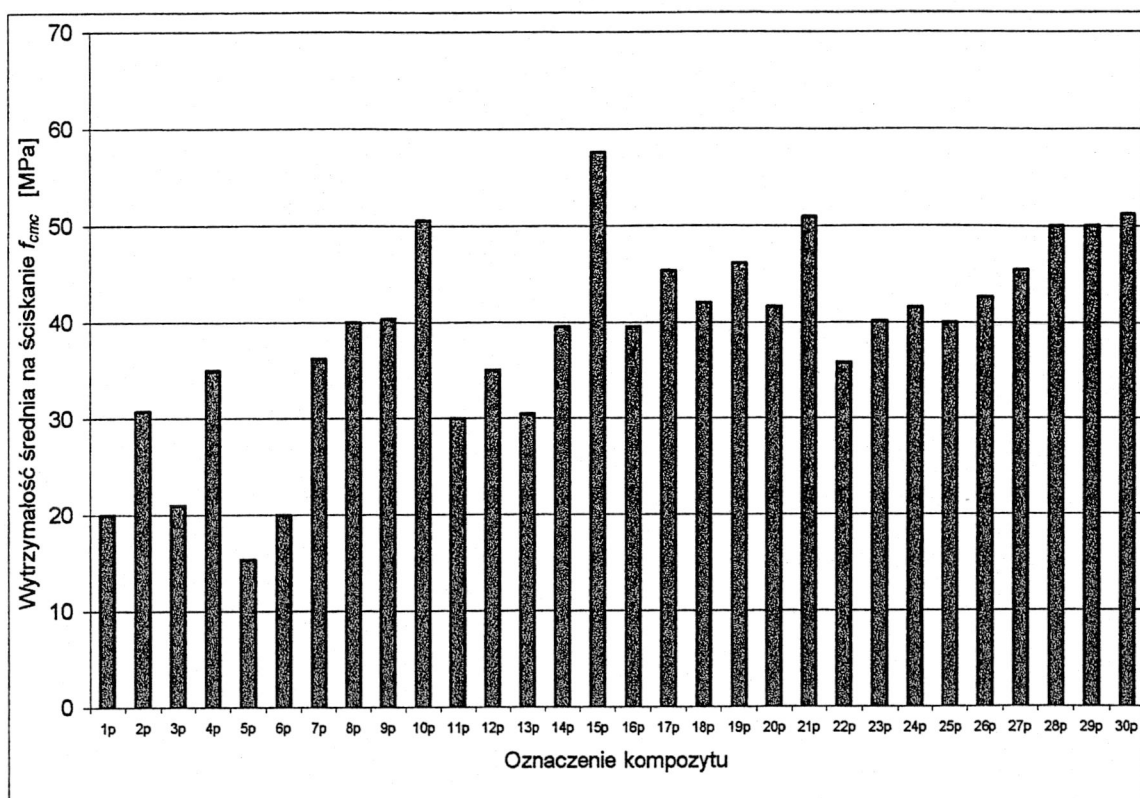
Uwaga: pod kreską podano wartości współczynników zmienności.



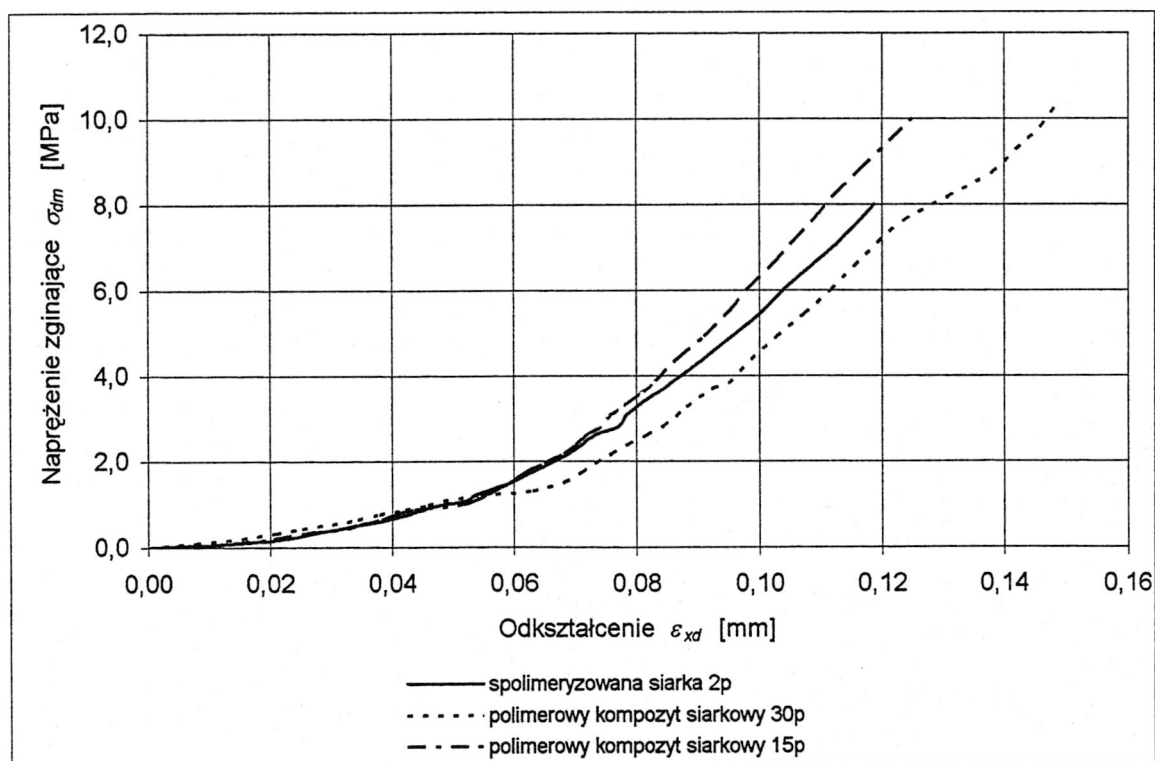
Rys. 5.1. Gęstość pozorna średnia badanych próbnych polimerowych kompozytów siarkowych.



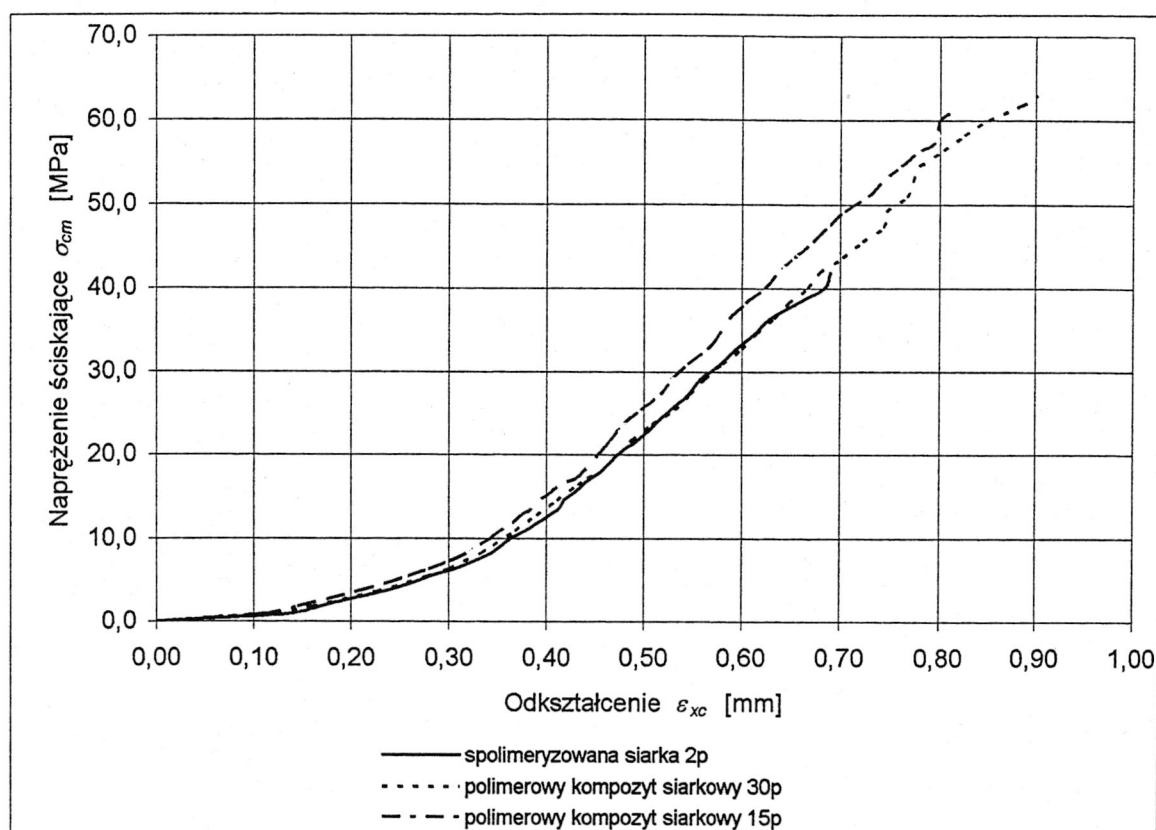
Rys. 5.2. Wytrzymałość średnia na zginanie badanych próbnych polimerowych kompozytów siarkowych.



Rys. 5.3. Wytrzymałość średnia na ściskanie badanych próbných polimerowych kompozytów siarkowych.



Rys. 5.4. Wartości średnie odkształcenia podłużnego dla polimerowych kompozytów siarkowych 30p i 15p oraz spolimeryzowanej siarki 2p, w funkcji napężenia zginającego.



Rys. 5.5. Wartości średnie odkształcenia podłużnego dla polimerowych kompozytów siarkowych 30p i 15p oraz spolimeryzowanej siarki 2p, w funkcji naprężenia ściskającego.

5.4. Wybór polimerowych kompozytów siarkowych do badań zasadniczych

Po przeanalizowaniu rezultatów badań zebranych w tabelach 5.1 – 5.3 oraz przedstawionych na rysunkach 5.1 – 5.5, spośród trzydziestu próbnych polimerowych kompozytów siarkowych wybrano do dalszych badań dwa kompozyty, a mianowicie 15p i 30p, oraz w celach porównawczych spolimeryzowaną siarkę 2p.

O wyborze tym zadecydowały następujące czynniki:

- niska wartość skurczu podczas krzepnięcia, wynosząca 4,5% dla kompozytu 15p i 4,0% dla kompozytu 30p,
- niska wartość nasiąkliwości wagowej, wynosząca 0,10% dla kompozytu 15p i 0,05% dla kompozytu 30p,
- wysoka wytrzymałość na zginanie, wynosząca 10,5 MPa dla kompozytu 15p i 11,9 MPa dla kompozytu 30p,
- wysoka wytrzymałość na rozciąganie podczas rozłupywania, wynosząca 2,6 MPa dla kompozytu 15p i 3,4 MPa dla kompozytu 30p,

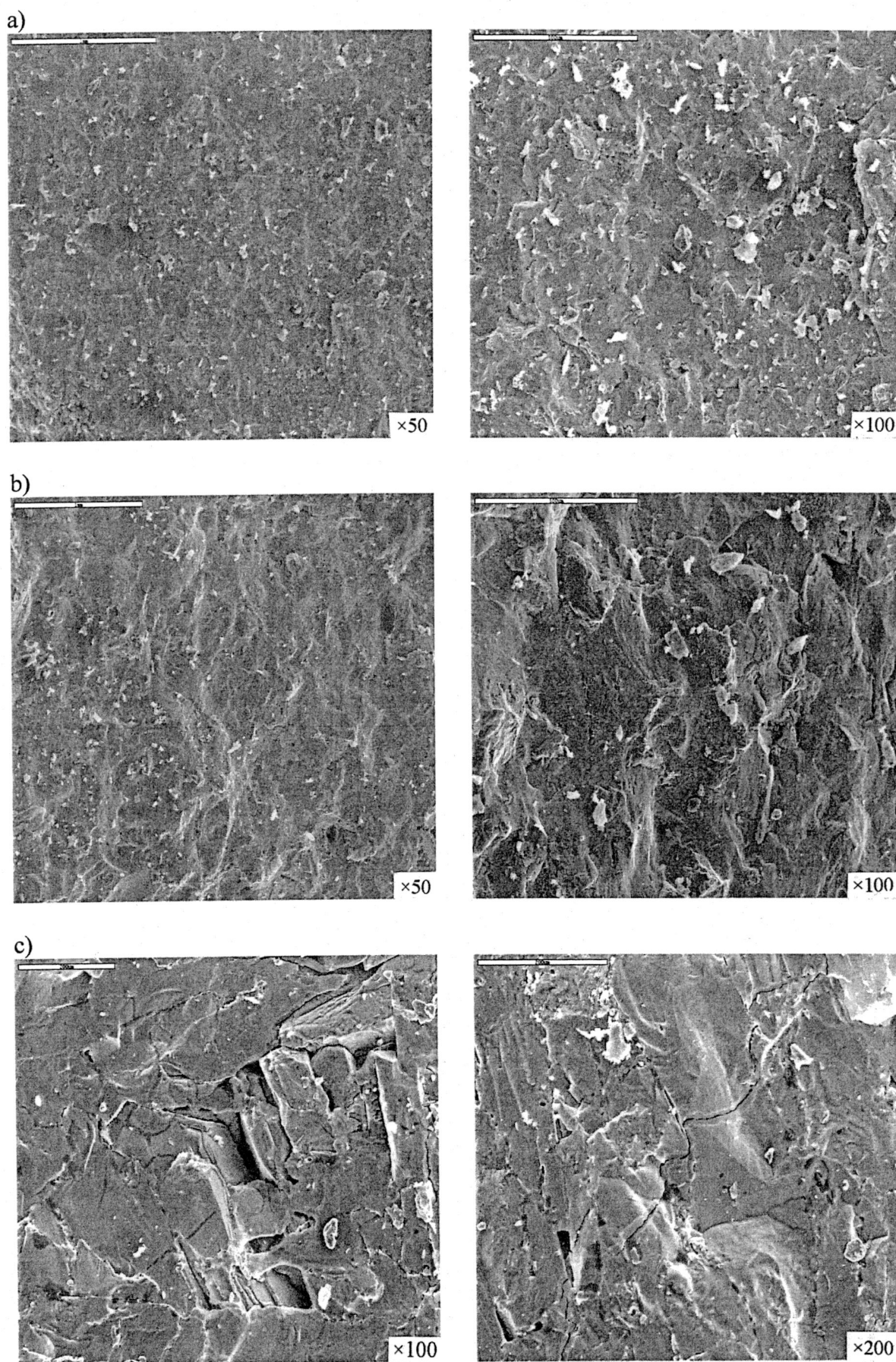
- wysoka wytrzymałość na ściskanie, wynosząca 57,6 MPa dla kompozytu 15p i 51,2 MPa dla kompozytu 30p,
- najniższa wartość współczynnika kruchości, wynosząca 0,93 dla kompozytu 30p,
- niższa wartość skurczu podczas krzepnięcia i wyższe wartości wytrzymałości na zginanie, na rozciąganie podczas rozłupywania i na ściskanie, spolimeryzowanej siarki 2p, w stosunku do spolimeryzowanej siarki 1p.

Dokonując wyboru polimerowych kompozytów siarkowych 30p, 15p i 2p do dalszych badań, obserwacjom poddano dodatkowo powierzchnie ich przełomów po badaniu wytrzymałości na zginanie. Użyto do tego celu mikroskopu elektronowego skaningowego Jeol, typu JSM – 5800LV, stosując powiększenia: 50, 100 i 200 razy. Chodziło między innymi o ujawnienie występowania ewentualnych mikropęknięć, rys i innych defektów, powstałych w procesie wytwarzania. Uzyskane rezultaty tych obserwacji przedstawiono na rysunku 5.6. I tak, rezultaty pokazane na rysunku 5.6 a odnoszą się do polimerowego kompozytu siarkowego 30p, przy powiększeniu 50 i 100 razy, na rysunku 5.4 b do polimerowego kompozytu siarkowego 15p, także przy powiększeniu 50 i 100 razy, natomiast na rysunku 5.4 c do spolimeryzowanej siarki 2p, przy powiększeniu 100 i 200 razy.

Z powiększeń tych wynika, że szczególnie polimerowy kompozyt siarkowy 30p posiada strukturę bardzo jednorodną, z równomiernie rozłożonymi ziarnami wypełniacza, bez mikrorys, pustek powietrznych oraz innych defektów. Natomiast przełom spolimeryzowanej siarki charakteryzuje się defektami struktury, w postaci mikrorys i pustek, powstałych podczas krzepnięcia.

W celu lepszej czytelności pracy, w dalszej jej części przyjęto następujące oznaczenia polimerowych kompozytów siarkowych, wybranych do dalszych badań:

- zamiast oznaczenia 30p → przyjęto oznaczenie 2,
- zamiast oznaczenia 15p → przyjęto oznaczenie 3,
- zamiast oznaczenia 2p → przyjęto nazwę **spolimeryzowana siarka**.



Rys. 5.6. Przykładowe powiększenia powierzchni przelomu kompozytów, po badaniu wytrzymałości na zginanie, a) polimerowy kompozyt siarkowy 30p, b) polimerowy kompozyt siarkowy 15p, c) spolimeryzowana siarka 2p.

6. WYNIKI BADAŃ ZASADNICZYCH WYBRANYCH POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW SIARKOWYCH I ICH ANALIZA

6.1. Wyniki badań przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych

6.1.1. Przyczepność warstwy o różnej grubości do prętów zbrojeniowych rozciąganych i zginanych

Na rysunkach 6.1 i 6.2 pokazano przy jakich wartościach średnich naprężenia rozciągającego σ_{pm} , występującego w prętach zbrojeniowych gładkich i żebrowanych o średnicy 10 mm, następuje odspojenie od powierzchni tych prętów warstwy o grubości od 0,2 do 4,0 mm, wykonanej odpowiednio z polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3.

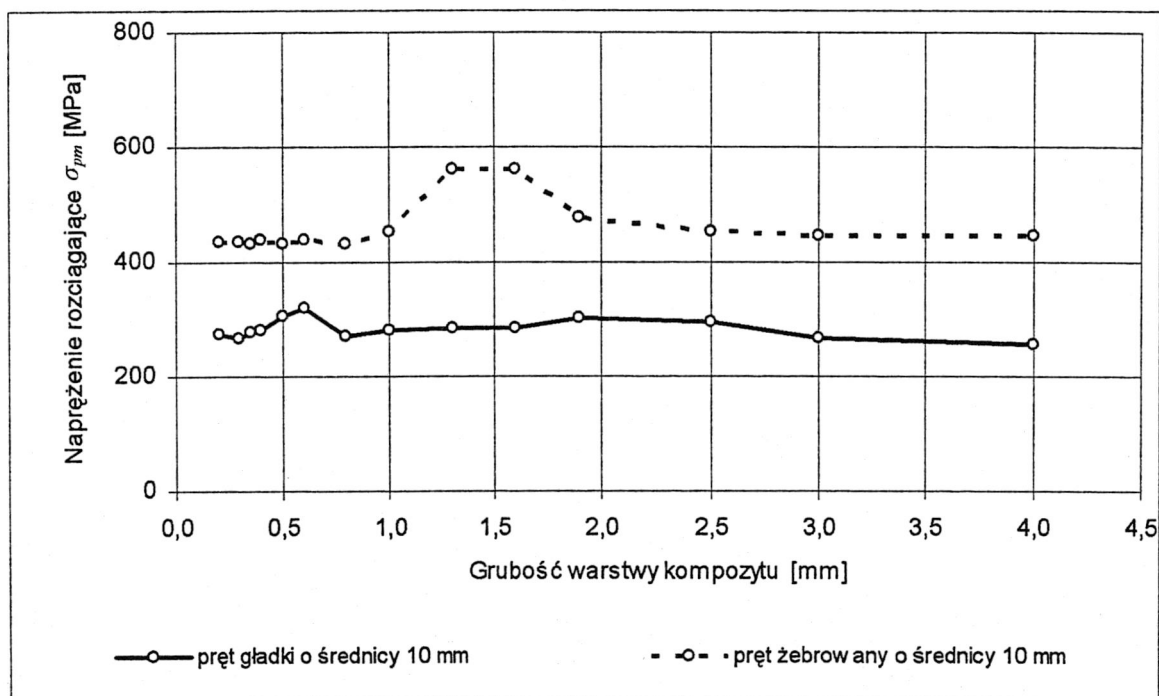
Z analizy przedstawionych zależności wynika, że naprężenie to bez względu na grubość warstwy kompozytu 2 i 3 ma zawsze wyższe wartości w przypadku prętów zbrojeniowych żebrowanych. Dla tych prętów maksymalna wartość naprężenia σ_{pm} , wynosząca około 560 MPa, występuje wtedy, gdy grubość warstwy obydwu badanych kompozytów zawiera się w przedziale 1,3 – 1,6 mm. W tym przypadku wymieniony przedział grubości warstwy należy uznać za optymalny, dla obydwu badanych kompozytów. Z kolei w prętach zbrojeniowych gładkich wartość naprężenia σ_{pm} , w mniejszym stopniu zależna jest od grubości warstwy kompozytu zarówno 2 jak i 3, ale przy grubości wynoszącej około 0,5 – 0,6 mm w obydwu przypadkach zauważa się podwyższoną wartość tego naprężenia, wynoszącą około 320 MPa.

Z kolei z rysunków 6.3 i 6.4 wynika, przy jakich wartościach średnich naprężenia zginającego σ_{dm} , występującego w prętach zbrojeniowych gładkich i żebrowanych o średnicy 10 mm następuje odspojenie od powierzchni tych prętów warstwy ochronnej, o grubości od 0,2 do 3,0 mm, wykonanej odpowiednio z polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3.

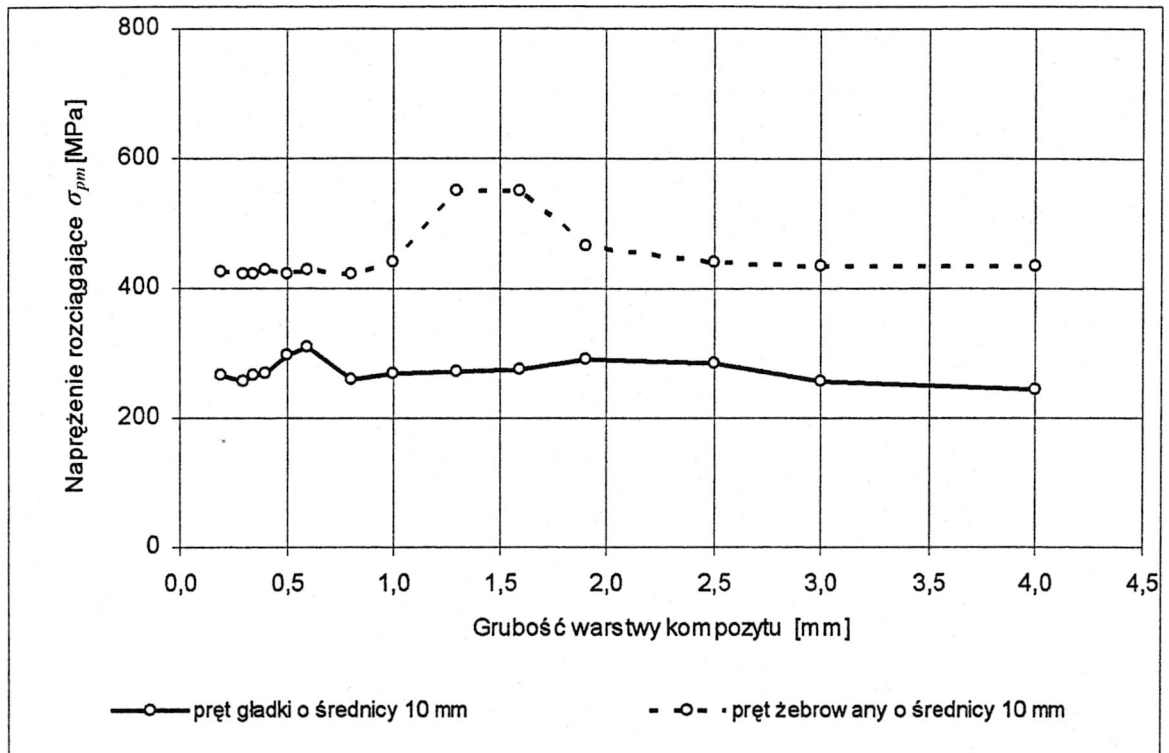
Również w tym przypadku stwierdzono, że wartość tego naprężenia jest wyższa gdy pręty zbrojeniowe są żebrowane. Z analizy rysunków 6.3 i 6.4 wynika, że wartość naprężenia σ_{dm} jest najwyższa wtedy, gdy grubość warstwy wykonanej z badanych kompozytów wynosi 0,2 mm. Wynika także, że wraz ze wzrostem grubości warstwy tych kompozytów generalnie maleje wartość naprężenia zginającego, przy którym następuje odspojenie tej warstwy. Dla obydwu kompozytów zauważa się jednak, że przy grubości warstwy wynoszącej 1,5 – 1,6 mm tendencja spadkowa wartości naprężenia σ_{dm} , ulega

wyraźnemu zahamowaniu i wówczas jego wartość osiąga wyraźne lokalne maksimum. Przykładowo, w przypadku prętów zbrojeniowych żebrowanych pokrytych kompozytem 2 wartość tego naprężenia wynosi 48,4 MPa.

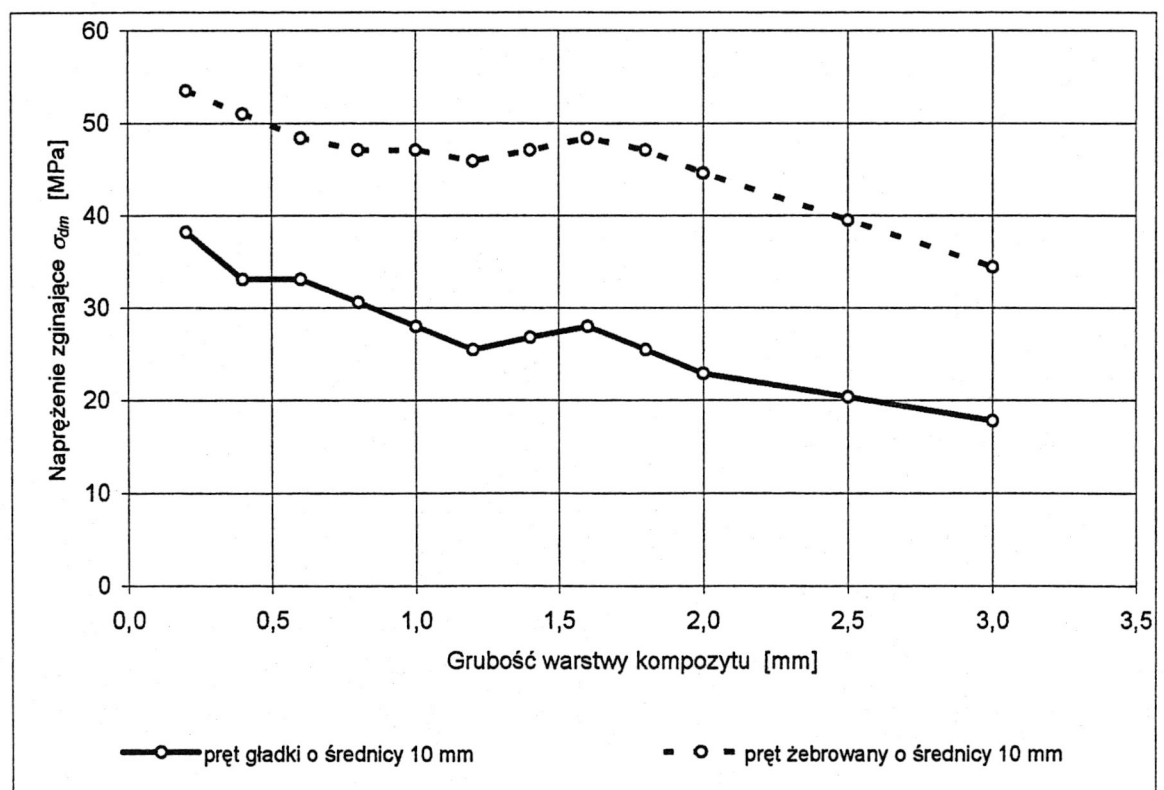
Analogiczne stwierdzenia do wynikających z rysunków 6.3 i 6.4, wynikają także z analizy rysunków 6.5 i 6.6, na których pokazano przy jakich wartościach średnich naprężenia zginającego σ_{dm} następuje odspojenie warstwy o różnej grubości wykonanej z polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3 od prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych o średnicy 20 mm.



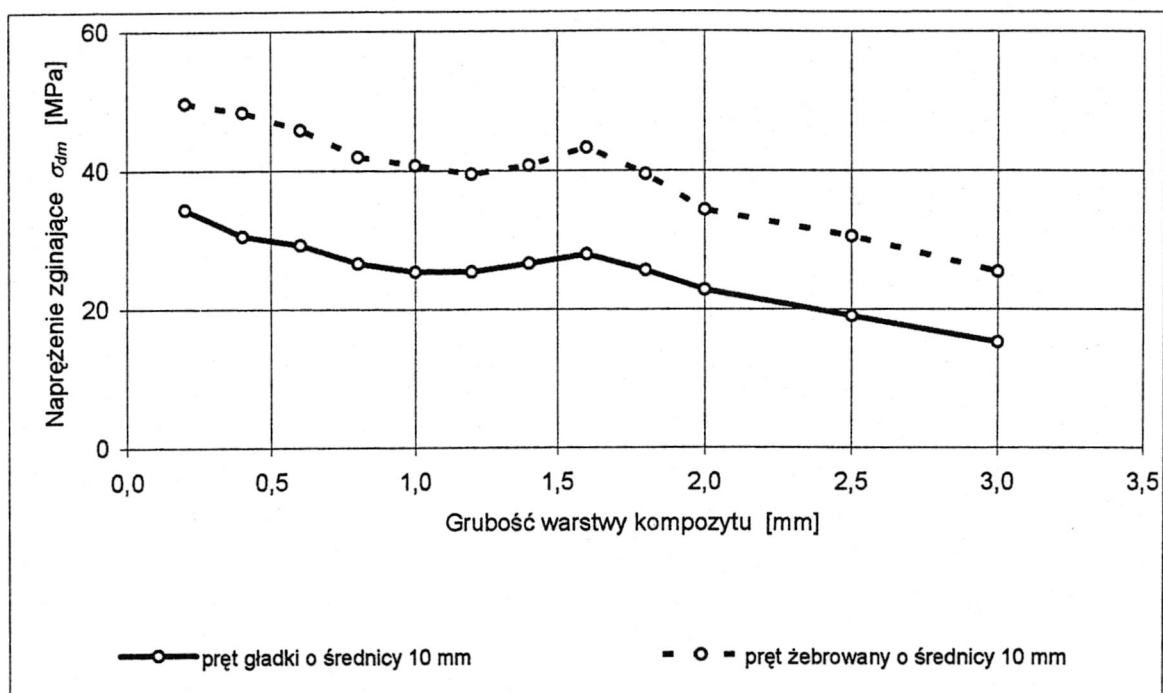
Rys. 6.1. Wartości średnie naprężenia rozciągającego pręty zbrojeniowe o średnicy 10 mm, przy którym następuje odspojenie warstwy o różnej grubości, nałożonej z polimerowego kompozytu siarkowego 2.



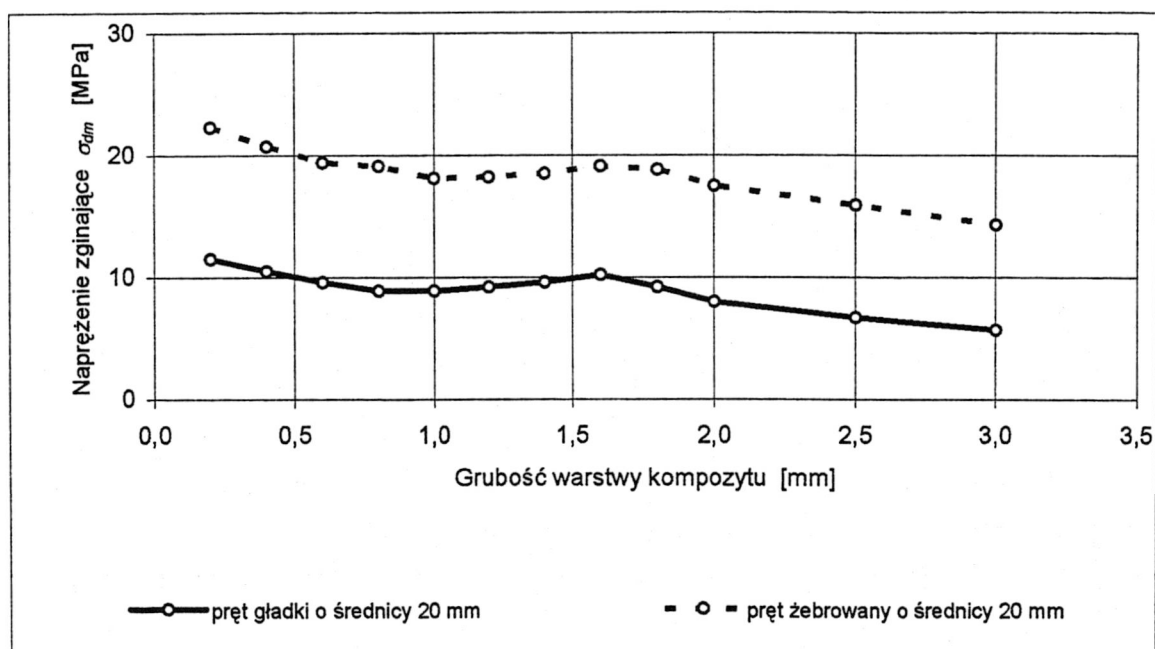
Rys. 6.2. Wartości średnie naprężenia rozciągającego pręty zbrojeniowe o średnicy 10 mm, przy którym następuje odspojenie warstwy o różnej grubości, nałożonej z polimerowego kompozytu siarkowego 3.



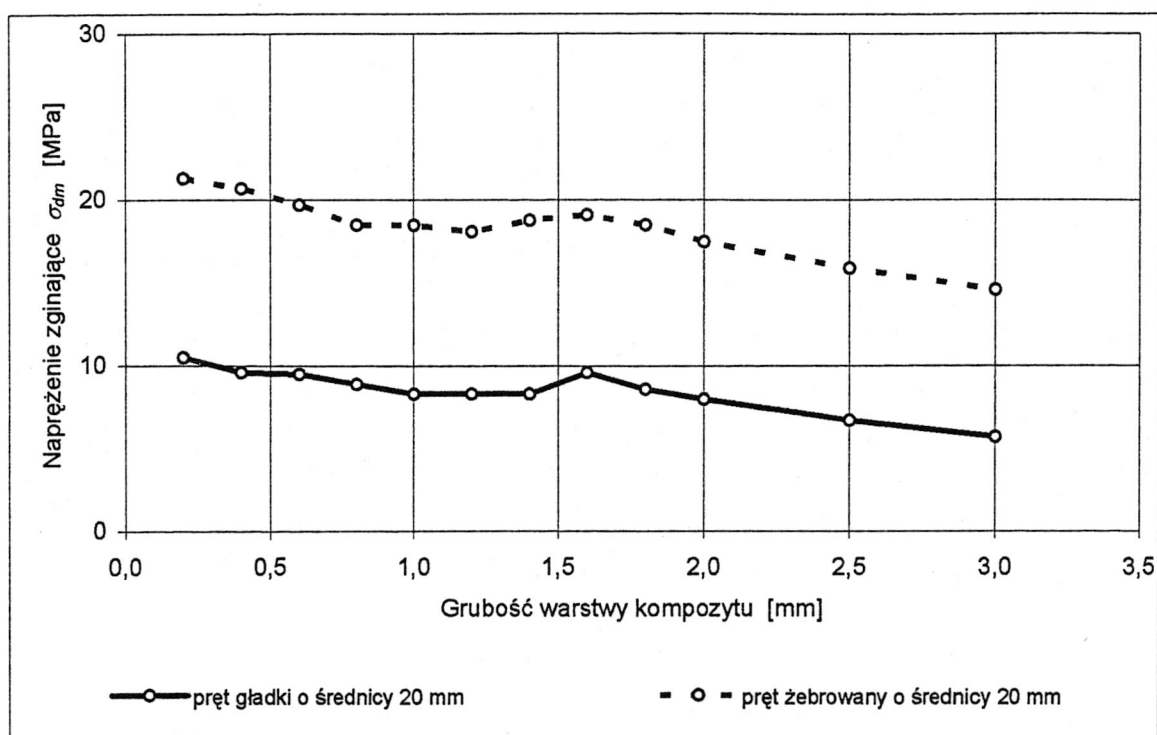
Rys. 6.3. Wartości średnie naprężenia zginającego pręty zbrojeniowe o średnicy 10 mm, przy którym następuje odspojenie warstwy o różnej grubości, nałożonej z polimerowego kompozytu siarkowego 2.



Rys. 6.4. Wartości średnie naprężenia zginającego pręty zbrojeniowe o średnicy 10 mm, przy którym następuje odspojenie warstwy o różnej grubości, nałożonej z polimerowego kompozytu siarkowego 3.



Rys. 6.5. Wartości średnie naprężenia zginającego pręty zbrojeniowe o średnicy 20 mm, przy którym następuje odspojenie warstwy o różnej grubości, nałożonej z polimerowego kompozytu siarkowego 2.



Rys. 6.6. Wartości średnie naprężenia zginającego pręty zbrojeniowe o średnicy 20 mm, przy którym następuje odspojenie warstwy o różnej grubości, nałożonej z polimerowego kompozytu siarkowego 3.

6.1.2. Przyczepność styczna warstwy o określonej grubości do prętów zbrojeniowych

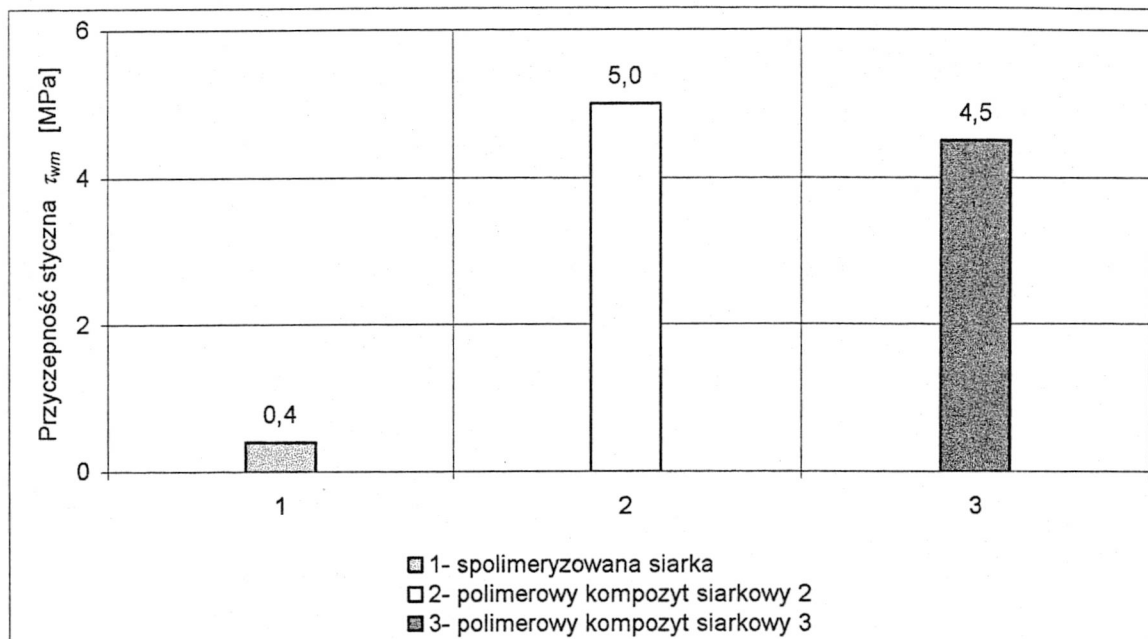
Na rysunku 6.7 przedstawiono jak kształtują się wartości średnie przyczepności stycznej τ_{wm} warstwy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3, o grubości 1,5 mm, do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, natomiast na rysunku 6.8 do prętów gładkich o średnicy 20 mm.

Z kolei wartości średnie tej przyczepności do prętów zbrojeniowych żebrowanych, także o średnicy 10 mm, przedstawiono na rysunku 6.9. Na rysunku 6.10 pokazano natomiast, jak przedstawia się wartość średnia przyczepności τ_{wm} do prętów żebrowanych o średnicy 20 mm.

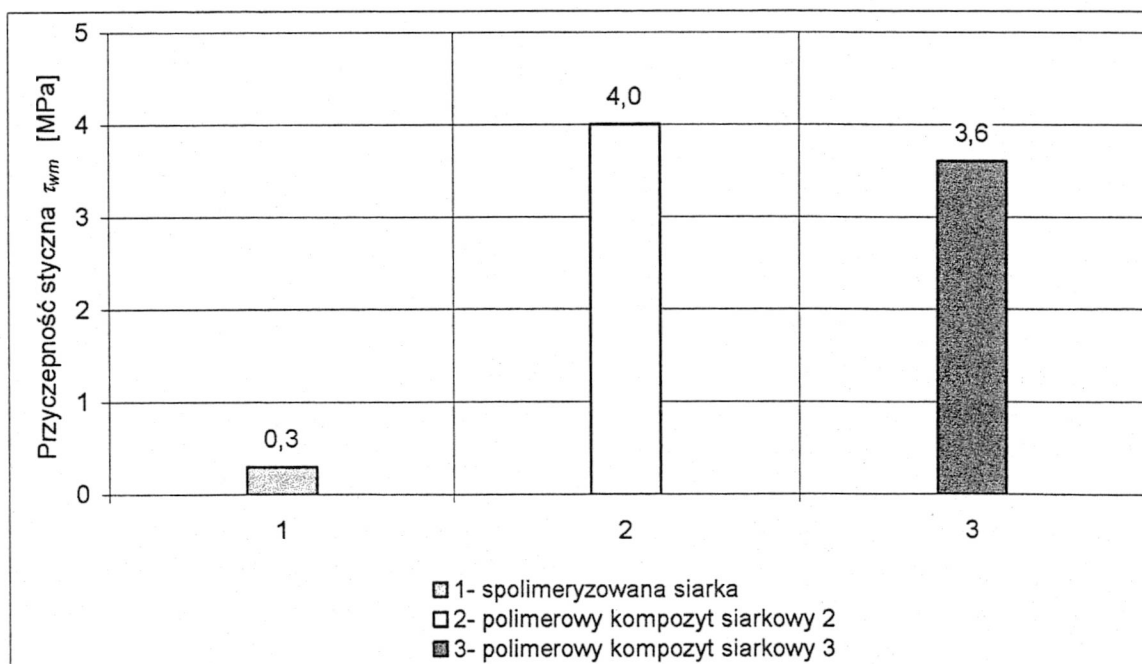
Na rysunkach 6.7 – 6.10 pokazano także, dla porównania, jaką przyczepnością styczną τ_{wm} do przedmiotowych prętów zbrojeniowych charakteryzuje się spolimeryzowana siarka.

Z analizy rezultatów badań pokazanych na tych rysunkach wynika, że najwyższą przyczepnością styczną, zarówno do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych o średnicy 10 mm i 20 mm, charakteryzuje się polimerowy kompozyt siarkowy 2. I tak wartości tej przyczepności dla prętów gładkich o średnicy 10 mm i 20 mm wynoszą odpowiednio 5,0 MPa i 4,0 MPa, natomiast dla prętów żebrowanych są one niemal dwukrotnie wyższe i wynoszą także odpowiednio 10,0 i 7,1 MPa. Na uwagę zasługuje

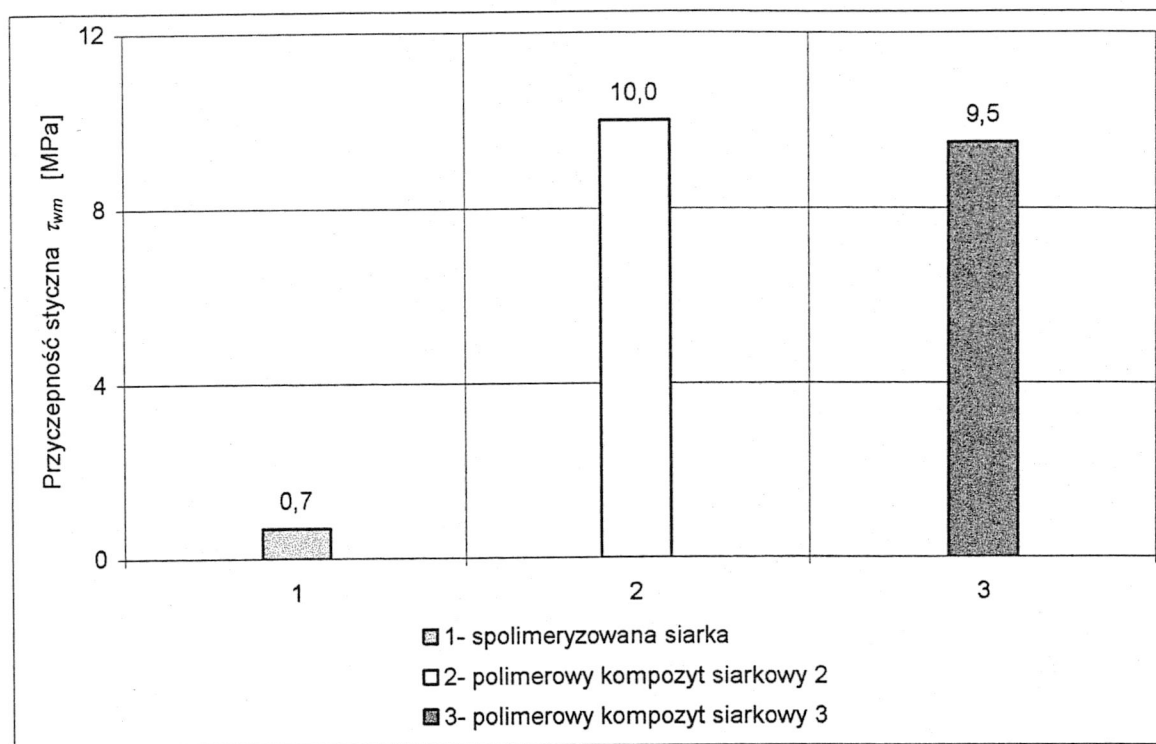
fakt, że wartości te są kilkanaście razy wyższe niż w przypadku spolimeryzowanej siarki. Z analizy przedstawionych rezultatów wynika ponadto, że wartości przyczepności τ_{wm} są wyższe w przypadku prętów cieńszych, czyli o średnicy 10 mm, zarówno gładkich jak i żebrowanych.



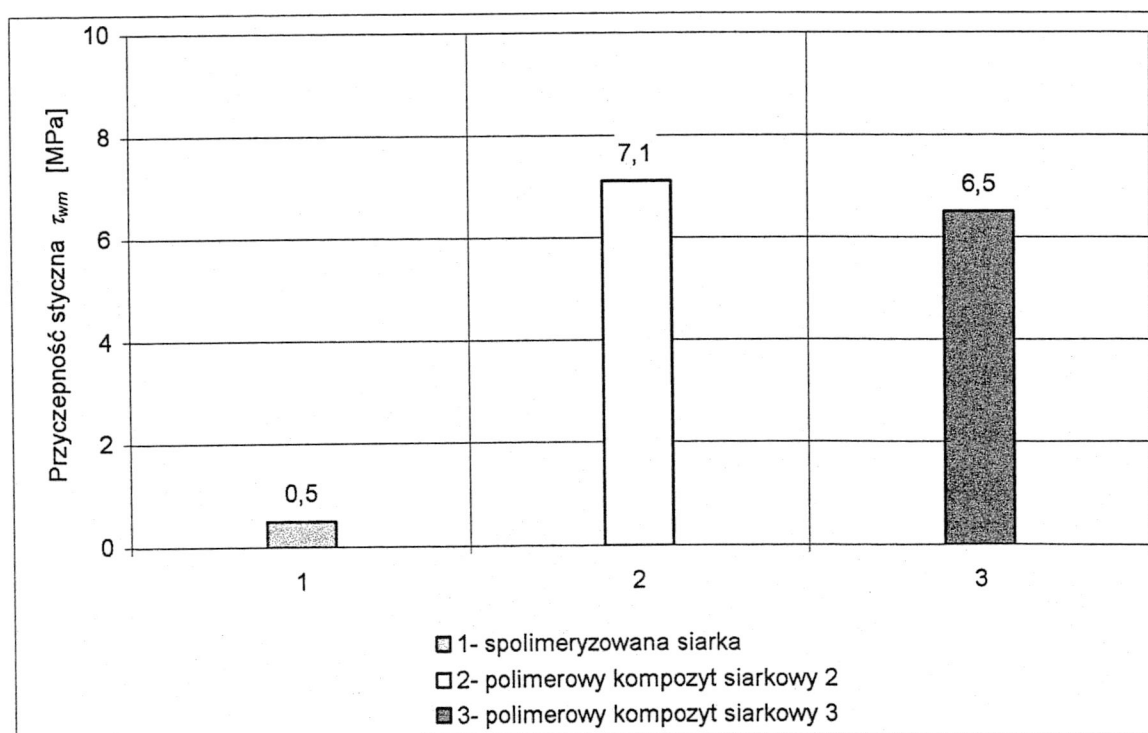
Rys. 6.7. Wartości średnie przyczepności stycznej warstwy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz spolimeryzowanej siarki, o grubości 1,5 mm, do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm.



Rys. 6.8. Wartości średnie przyczepności stycznej warstwy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz spolimeryzowanej siarki, o grubości 1,5 mm, do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm.



Rys. 6.9. Wartości średnie przyczepności stycznej warstwy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz spolimerizowanej siarki, o grubości 1,5 mm, do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 10 mm.



Rys. 6.10. Wartości średnie przyczepności stycznej warstwy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz spolimerizowanej siarki, o grubości 1,5 mm, do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 20 mm.

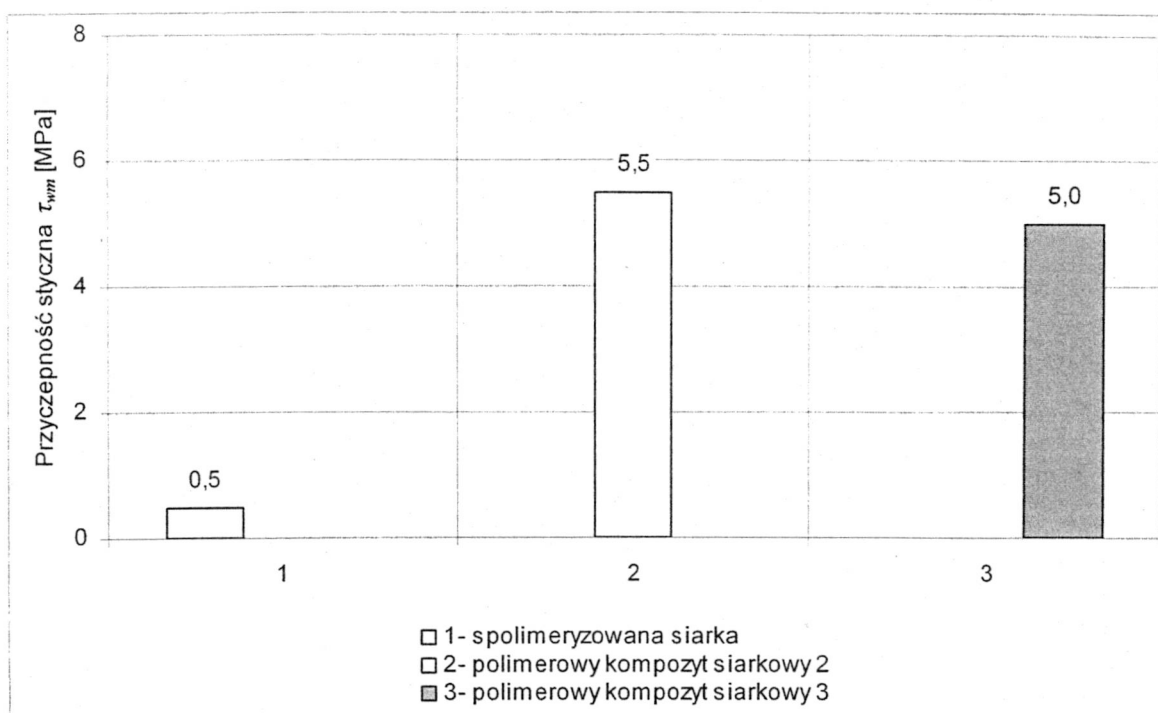
6.1.3. Przyczepność styczna kompozytów do prętów zbrojeniowych wypychanych

Na rysunku 6.11 pokazano, jak kształtują się wartości średnie przyczepności stycznej τ_{wm} polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, w próbie ich wypychania z tych kompozytów. Natomiast na rysunku 6.12 podano analogiczne wyniki, lecz dotyczące prętów o średnicy 20 mm.

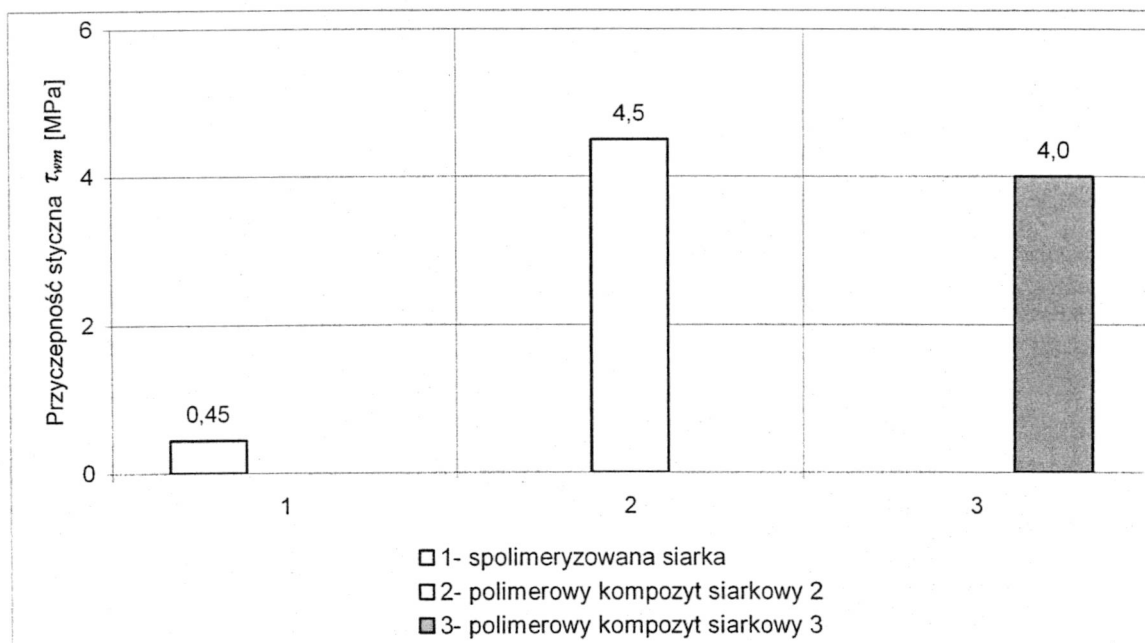
Z kolei wartości średnie tej przyczepności do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 10 mm przedstawiono na rysunku 6.13, a na rysunku 6.14 do prętów żebrowanych o średnicy 20 mm.

Na rysunkach 6.11 – 6.14 pokazano także, dla porównania, jaką przyczepnością styczną τ_{wm} do analogicznych prętów zbrojeniowych charakteryzuje się spolimeryzowana siarka, podczas ich wypychania.

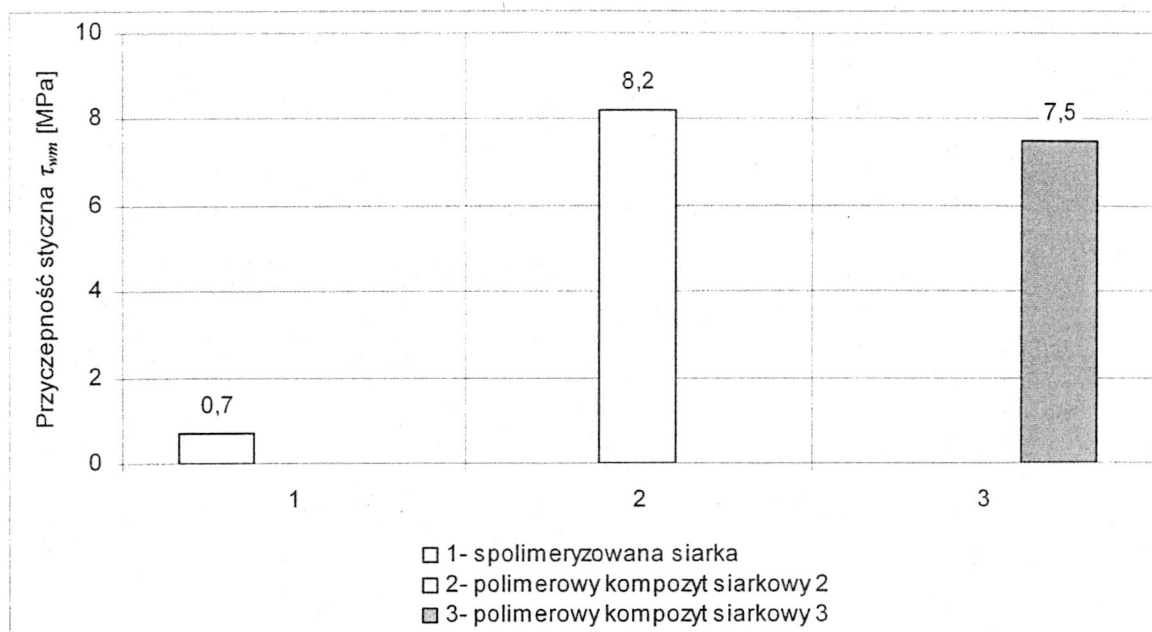
Przeprowadzone badania wykazały, że najwyższe wartości przyczepności stycznej, zarówno do prętów zbrojeniowych gładkich jak i żebrowanych o średnicy 10 mm i 20 mm, w próbie wypychania uzyskano dla polimerowego kompozytu siarkowego 2. Wartości tej przyczepności zawierają się generalnie w przedziale od 4,5 MPa do 8,2 MPa, w zależności od rodzaju i średnicy pręta i są ponad dziesięciokrotnie wyższe niż w przypadku spolimeryzowanej siarki. Najwyższą wartość średnią przyczepności τ_{wm} uzyskano w przypadku prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 10 mm. Wynosi ona 8,2 MPa. Z analizy uzyskanych rezultatów badań wynika także, że wartości średnie przyczepności stycznej obydwu badanych kompozytów do prętów zbrojeniowych żebrowanych są zdecydowanie wyższe niż do prętów gładkich. Są one także wyższe w przypadku prętów zbrojeniowych o mniejszej średnicy, czyli 10 mm, w stosunku do prętów o średnicy 20 mm, bez względu na to czy pręty te są gładkie czy żebrowane.



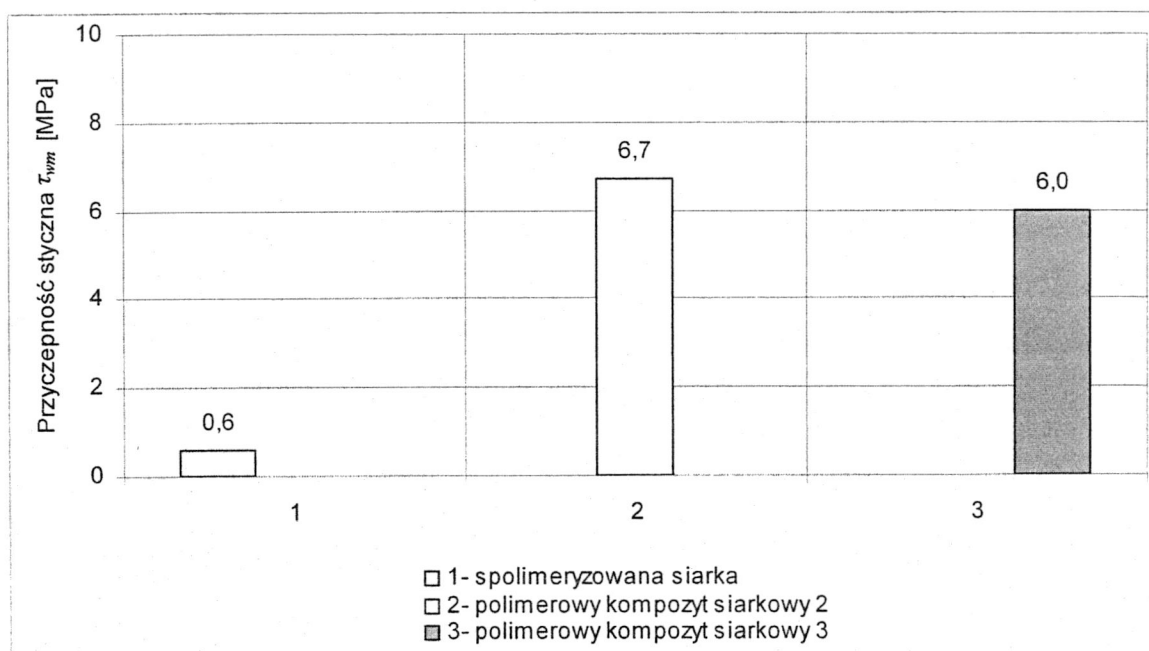
Rys. 6.11. Wartości średnie przyczepności stycznej polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, wypychanych z tych kompozytów.



Rys. 6.12. Wartości średnie przyczepności stycznej polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, wypychanych z tych kompozytów.



Rys. 6.13. Wartości średnie przyczepności stycznej polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 10 mm, wypychanych z tych kompozytów.



Rys. 6.14. Wartości średnie przyczepności stycznej polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 20 mm, wypychanych z tych kompozytów.

6.1.4. Przyczepność styczna betonu do prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą kompozytów o określonej grubości

Na rysunku 6.15 przedstawiono rezultaty badań przyczepności stycznej τ_{wm} betonu zwykłego do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 o grubości 1,5 mm. Natomiast na rysunku 6.16 pokazano analogiczne rezultaty, ale dla prętów gładkich o średnicy 20 mm. Rezultaty pokazane na rysunkach 6.15 a i 6.16 a odnoszą się do betonu zwykłego wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego, na rysunkach 6.15 b i 6.16 b do betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, zaś na rysunkach 6.15 c i 6.16 c do betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego.

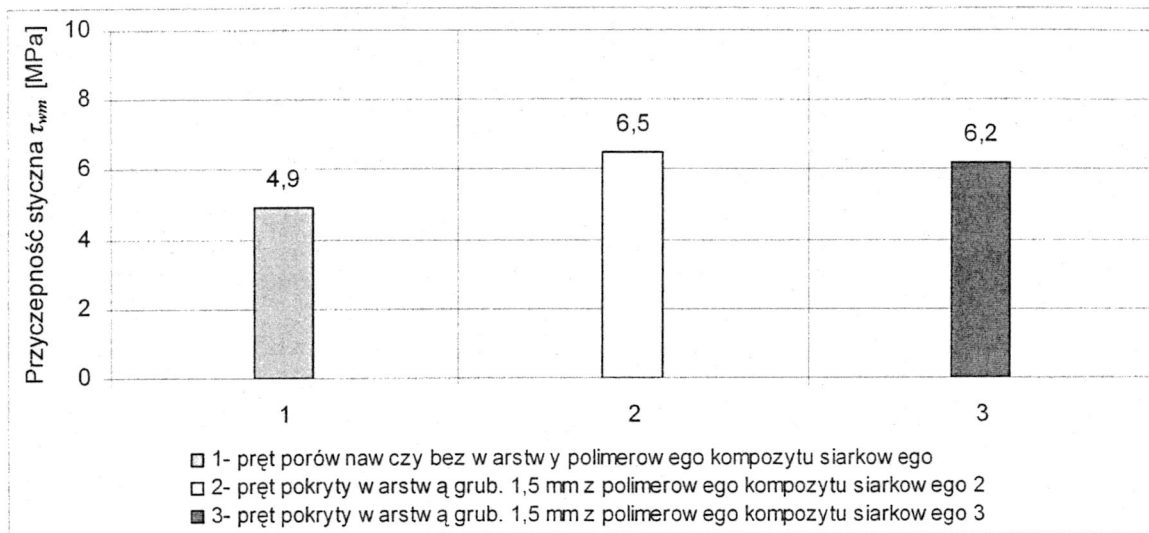
Z kolei wartości średnie tej przyczepności do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 10 mm, także pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 o grubości 1,5 mm, przedstawiono na rysunku 6.17. Analogiczne rezultaty pokazano na rysunku 6.18, ale dla prętów żebrowanych o średnicy 20 mm.

Na rysunkach 6.15 – 6.18 pokazano także, dla porównania, jaką przyczepnością styczną τ_{wm} charakteryzuje się beton zwykły wykonany odpowiednio z użyciem kruszywa otoczkowego, kruszywa łamanego bazaltowego i łamanego granitowego do przedmiotowych prętów zbrojeniowych pozbawionych warstwy wykonanej z badanych kompozytów 2 i 3.

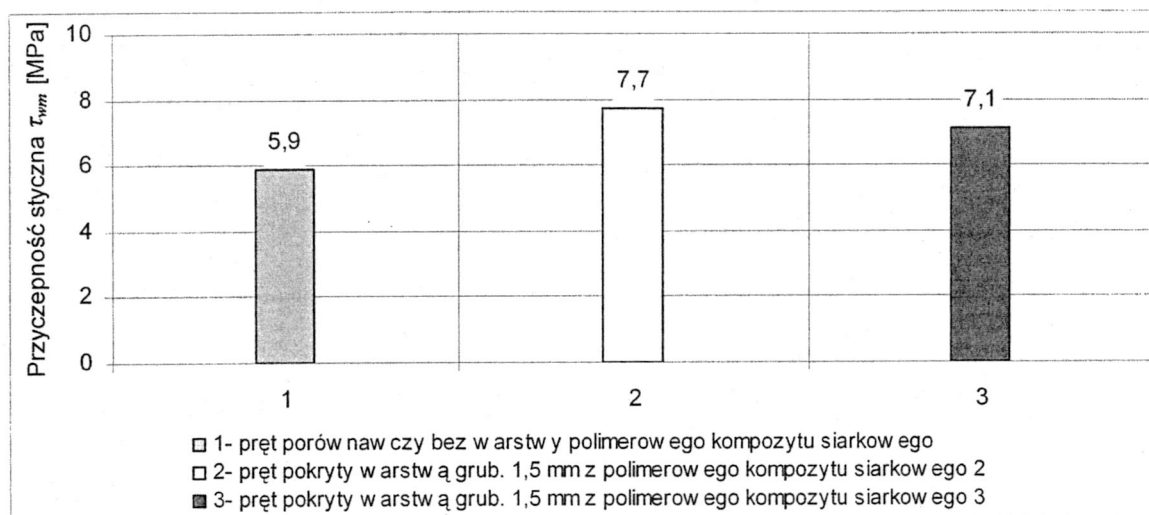
Z analizy rezultatów badań pokazanych na tych rysunkach wynika, że najwyższe wartości przyczepności stycznej, zarówno do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych o średnicy 10 mm i 20 mm uzyskuje się w przypadku pokrycia tych prętów warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2. Wartości tej przyczepności zawierają się wtedy w przedziale od 4,7 MPa do 15,6 MPa, w zależności od rodzaju kruszywa użytego do wykonania betonu oraz od średnicy pręta i gatunku stali, z której pręt został wykonany.

Jest bardzo istotne, że wartości badanej przyczepności betonu zwykłego do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych pokrytych odpowiednio warstwą kompozytu 2 i 3, są zawsze wyższe w stosunku do analogicznych prętów zbrojeniowych porównawczych, pozbawionych warstwy wykonanej z tych kompozytów. Na tej podstawie można wnioskować, że warstwa badanych polimerowych kompozytów siarkowych o grubości 1,5 mm nałożona na pręty zbrojeniowe gładkie i żebrowane o różnych średnicach, nie obniża przyczepności stycznej betonu do tych prętów w stosunku do tej, jaką obserwuje się wtedy, gdy pręty te pozbawione są takiej warstwy.

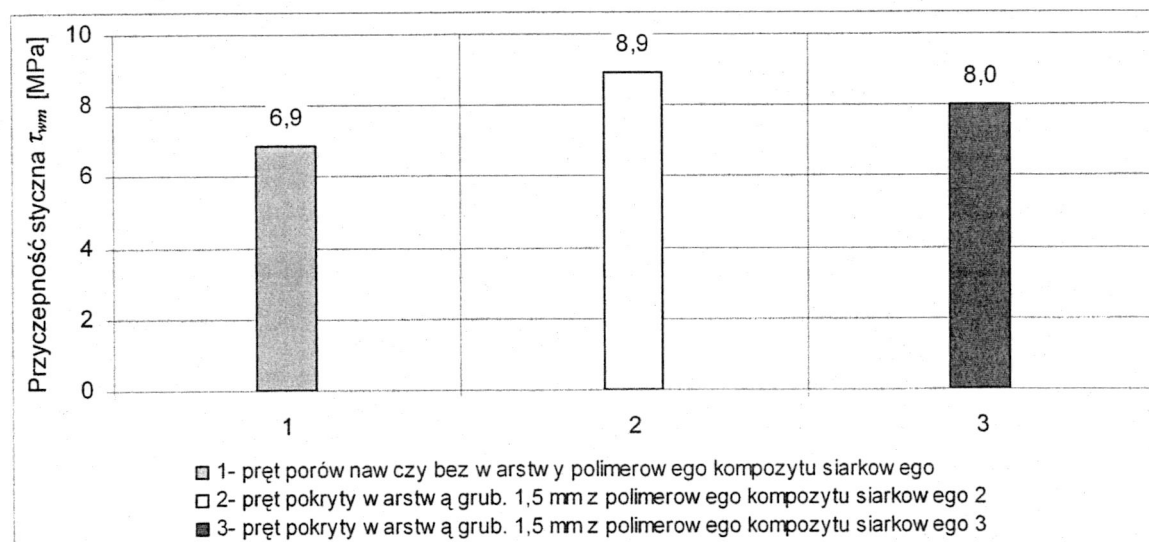
a)



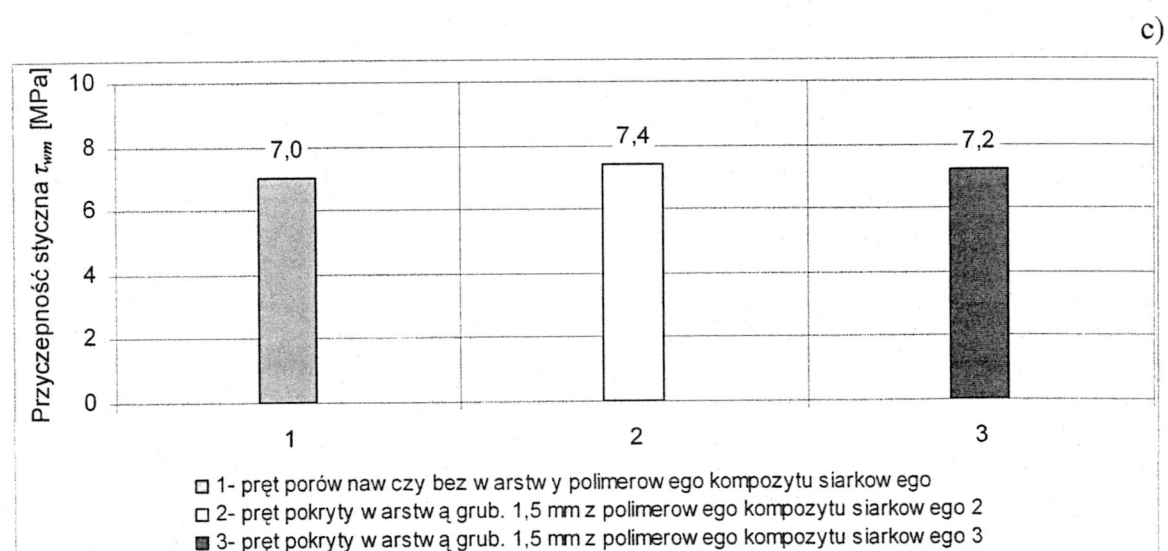
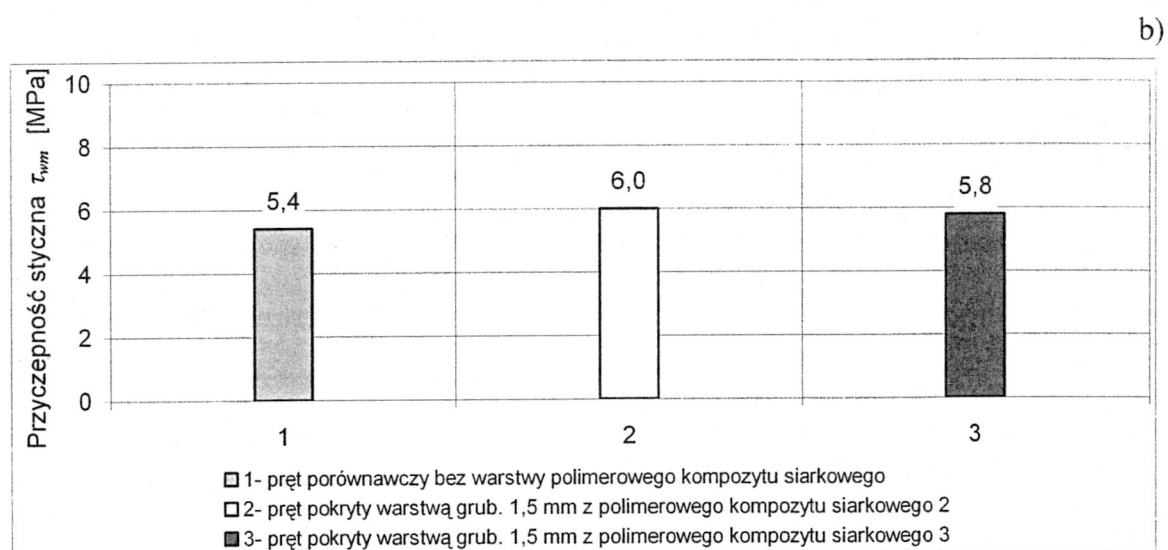
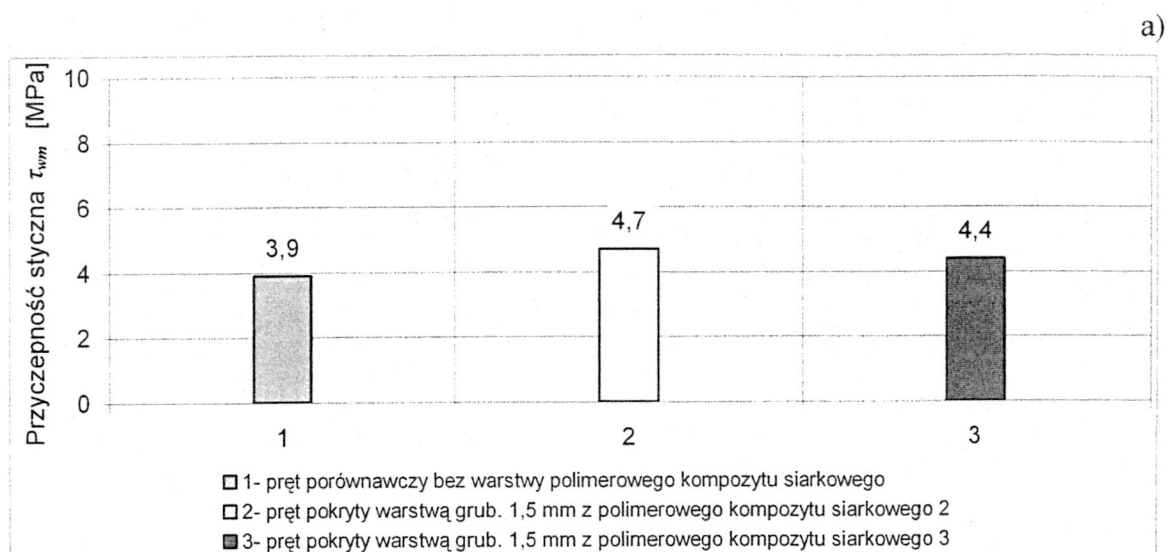
b)



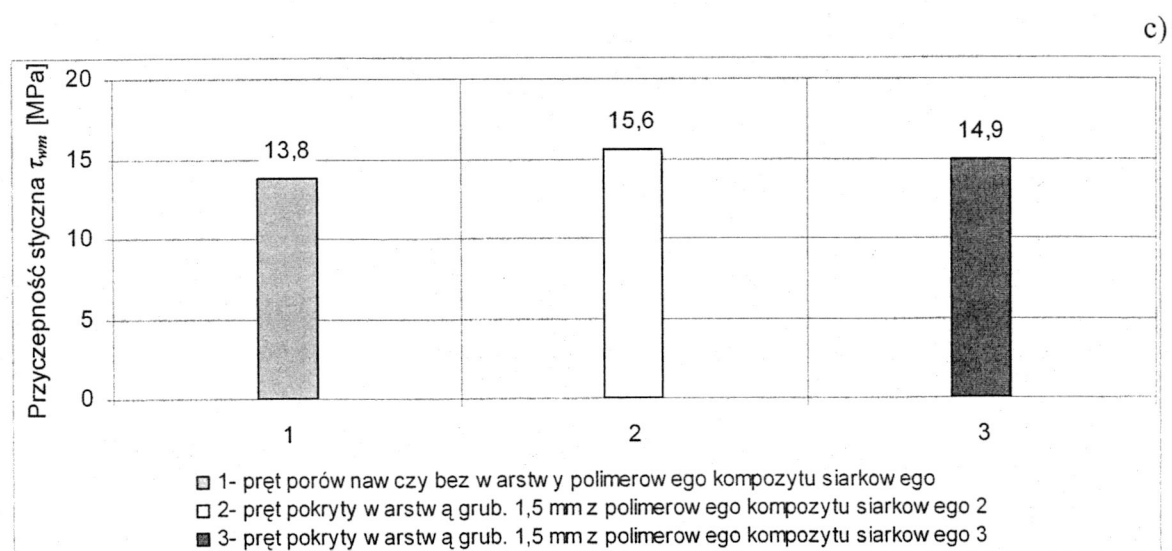
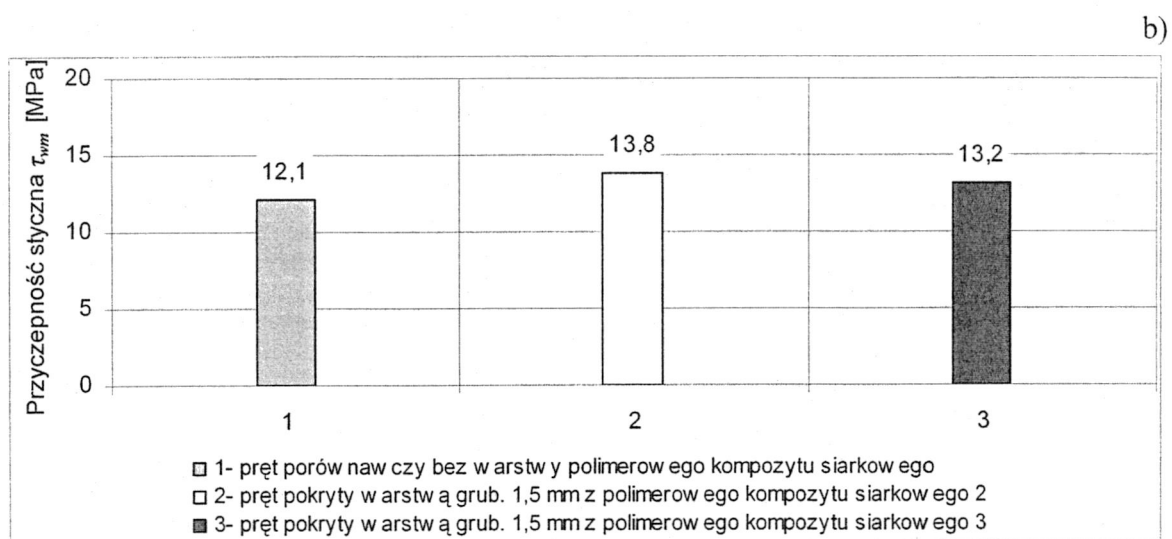
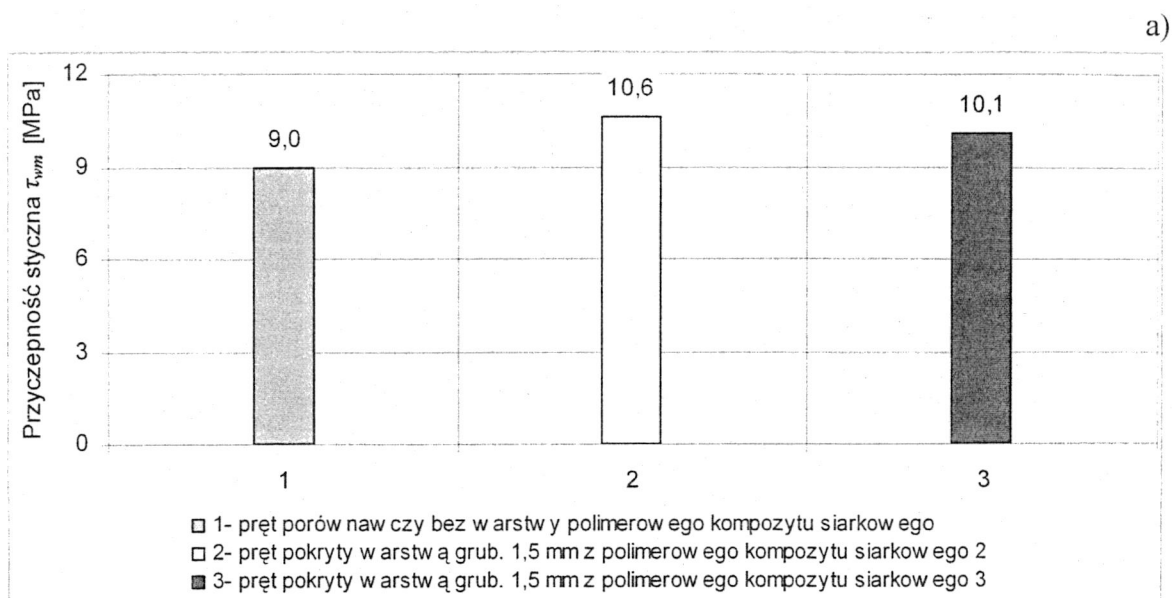
c)



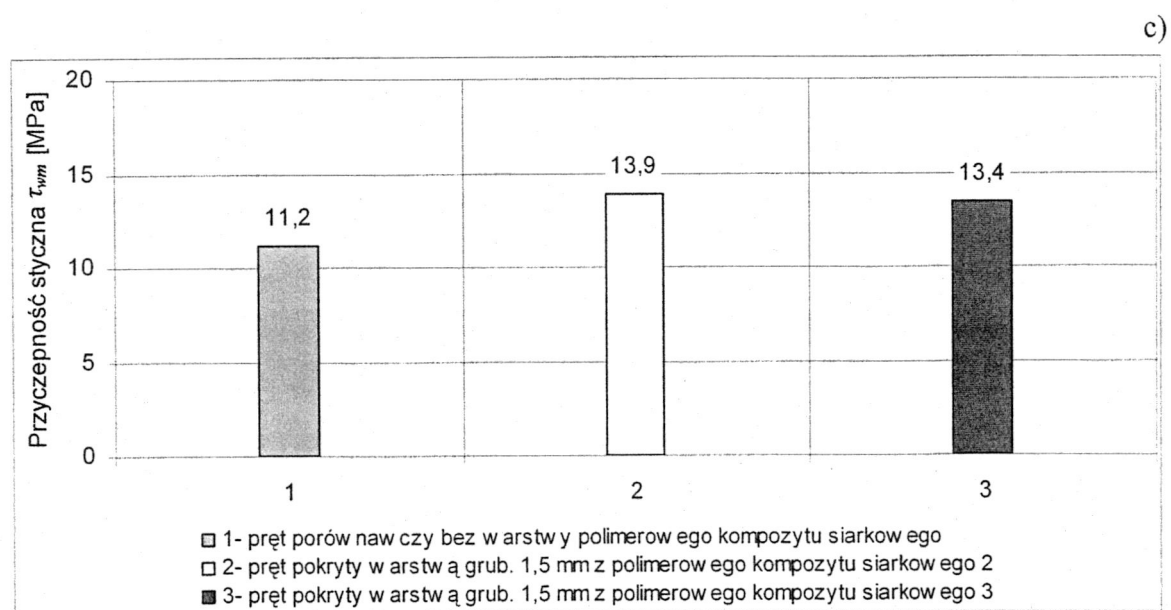
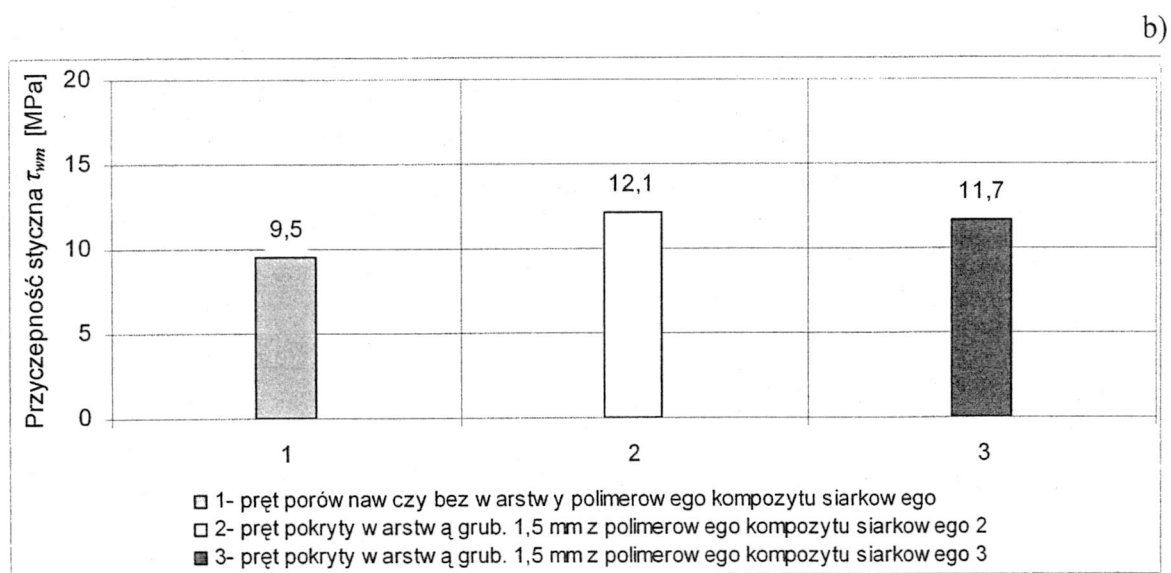
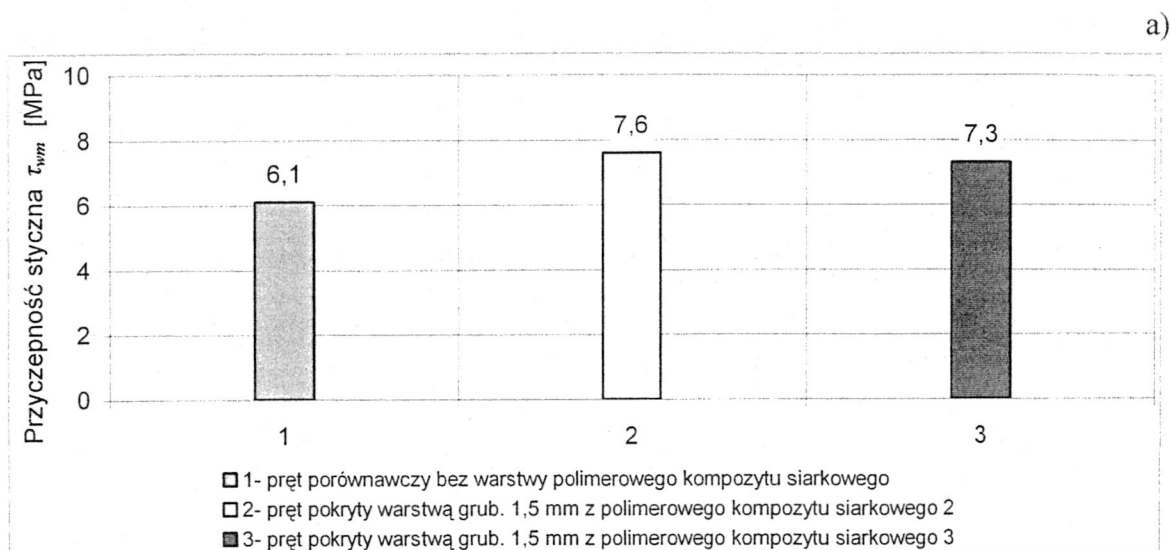
Rys. 6.15. Wartości średnie przyczepności stycznej betonu zwykłego do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm pokrytych warstwą kompozytu siarkowego 2 i 3 o określonej grubości, a) beton wykonany z użyciem kruszywa otoczakowego, b) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, c) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego granitowego.



Rys. 6.16. Wartości średnie przyczepności stycznej betonu zwykłego do prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm pokrytych warstwą kompozytu siarkowego 2 i 3 o określonej grubości, a) beton wykonany z użyciem kruszywa otoczkowego, b) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, c) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego granitowego.



Rys. 6.17. Wartości średnie przyczepności stycznej betonu zwykłego do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 10 mm pokrytych warstwą kompozytu siarkowego 2 i 3 o określonej grubości, a) beton wykonany z użyciem kruszywa otoczakowego, b) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, c) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego granitowego.



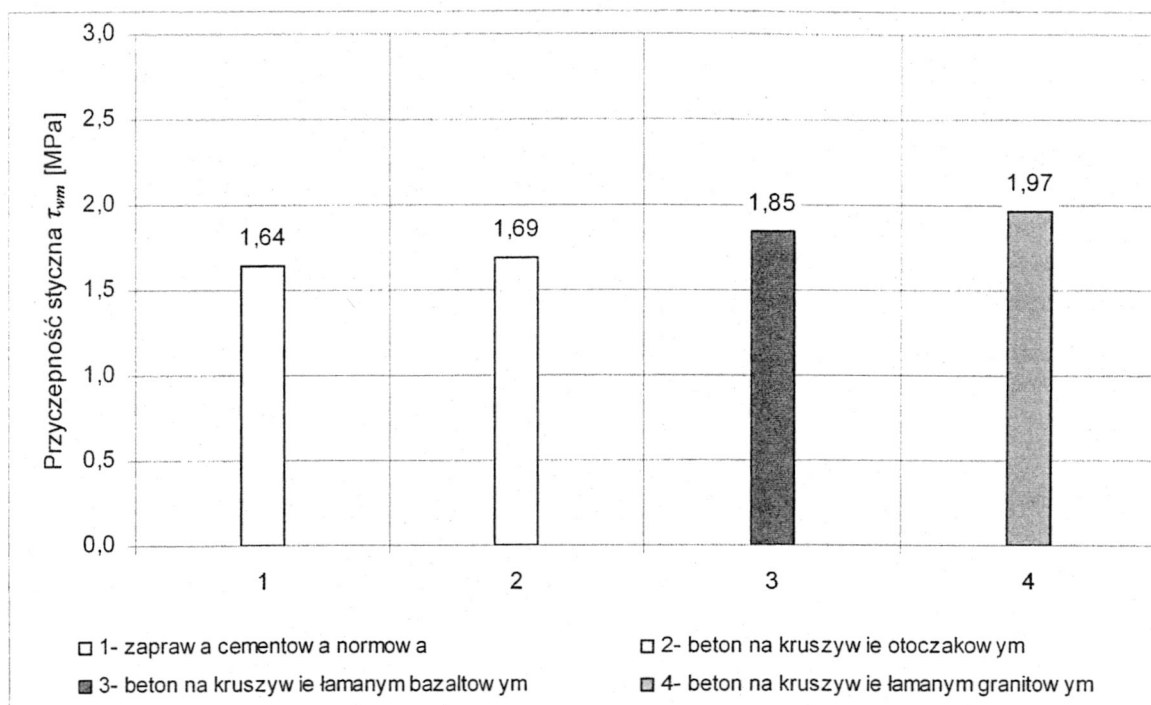
Rys. 6.18. Wartości średnie przyczepności stycznej betonu zwykłego do prętów zbrojeniowych żebrowanych o średnicy 20 mm pokrytych warstwą kompozytu siarkowego 2 i 3 o określonej grubości, a) beton wykonany z użyciem kruszywa otoczkowego, b) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, c) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego granitowego.

6.2. Wyniki badań przyczepności polimerowych kompozytów siarkowych do zaprawy cementowej normowej i betonu

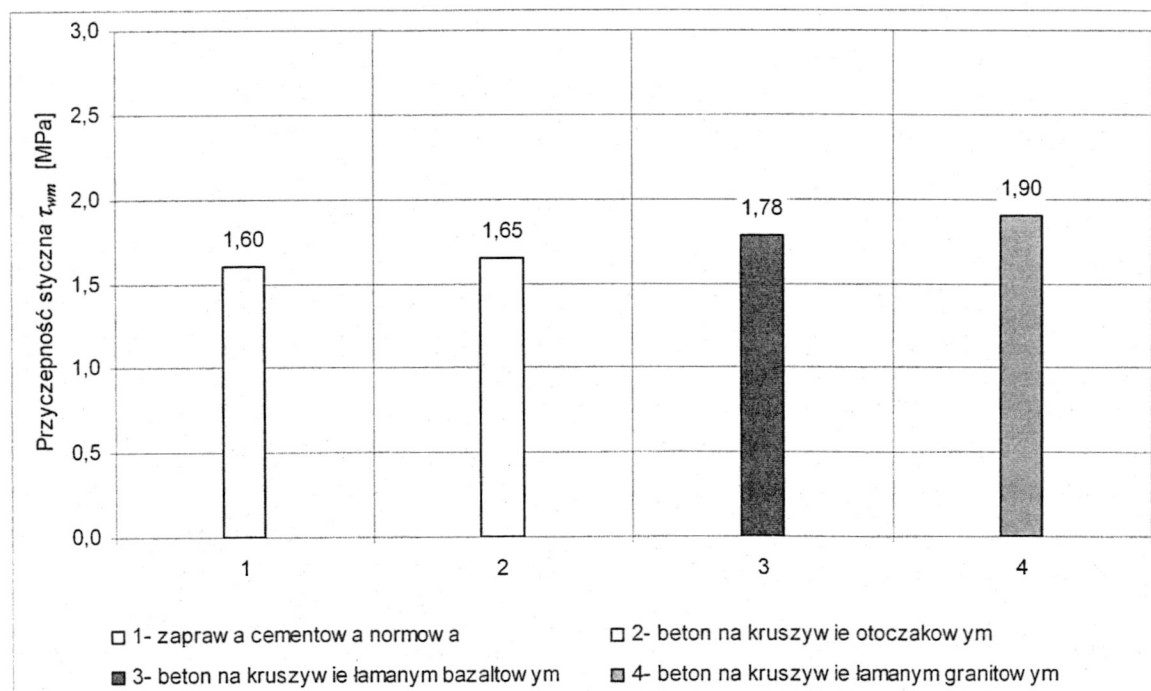
6.2.1. Przyczepność styczna do zaprawy cementowej normowej i betonu

Na rysunku 6.19 pokazano jak kształtują się wartości średnie przyczepności stycznej τ_{wm} polimerowego kompozytu siarkowego 2 do zaprawy cementowej normowej oraz do betonu zwykłego. Natomiast na rysunku 6.20 przedstawiono analogiczne rezultaty, ale dla kompozytu siarkowego 3. Dla jasności należy podać, że rezultaty pokazane na rysunkach 6.19 i 6.20 oznaczone cyfrą 1 odnoszą się do zaprawy cementowej normowej, oznaczone cyfrą 2 – do betonu zwykłego wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego, oznaczone cyfrą 3 – do betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, zaś oznaczone cyfrą 4 – do betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego.

Z analizy rezultatów badań przedstawionych na tych rysunkach wynika, że wyższe wartości średnie przyczepności stycznej, zarówno do zaprawy cementowej normowej jak i do betonu zwykłego, uzyskano w przypadku polimerowego kompozytu siarkowego 2. W przypadku tego kompozytu wartości przyczepności τ_{wm} zawierają się w sumie w dość wąskim przedziale, od 1,64 MPa do 1,97 MPa. Wartość ta jest najwyższa dla betonu zwykłego wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego, a najniższa dla zaprawy cementowej normowej.



Rys. 6.19. Wartości średnie przyczepności stycznej polimerowego kompozytu siarkowego 2 do zaprawy cementowej normowej i betonu zwykłego.

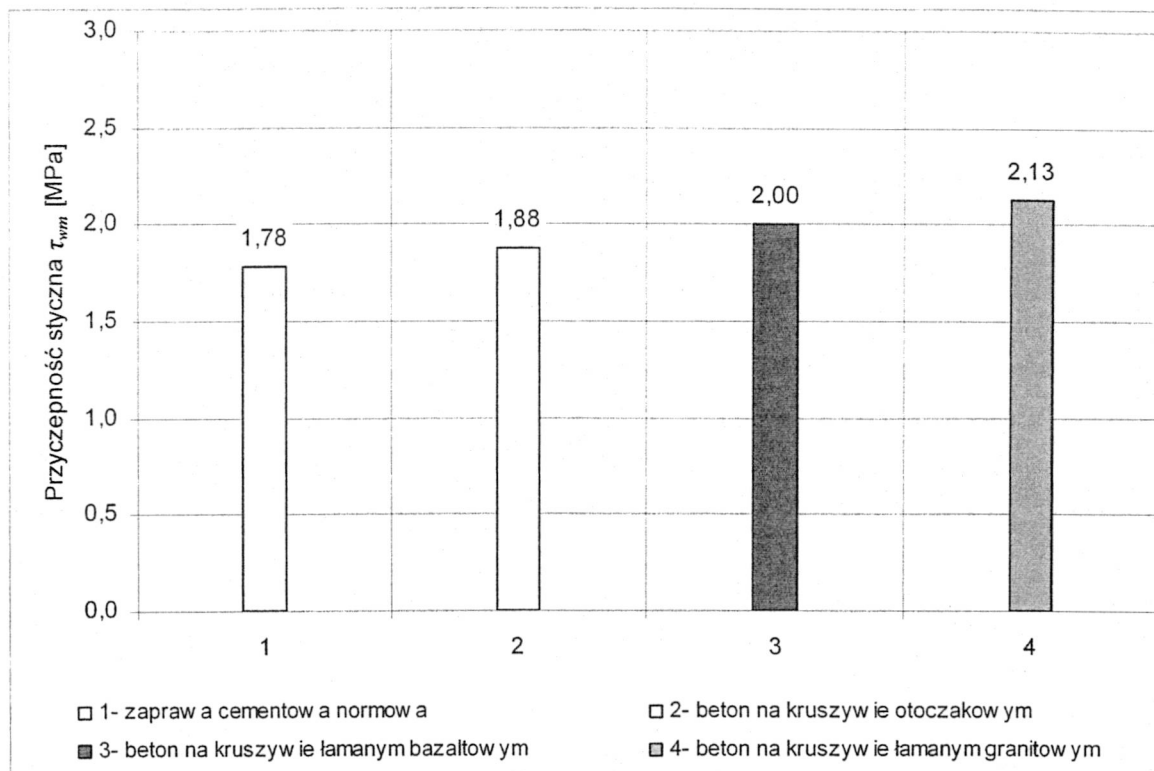


Rys. 6.20. Wartości średnie przyczepności stycznej polimerowego kompozytu siarkowego 3 do zaprawy cementowej normowej i betonu zwykłego.

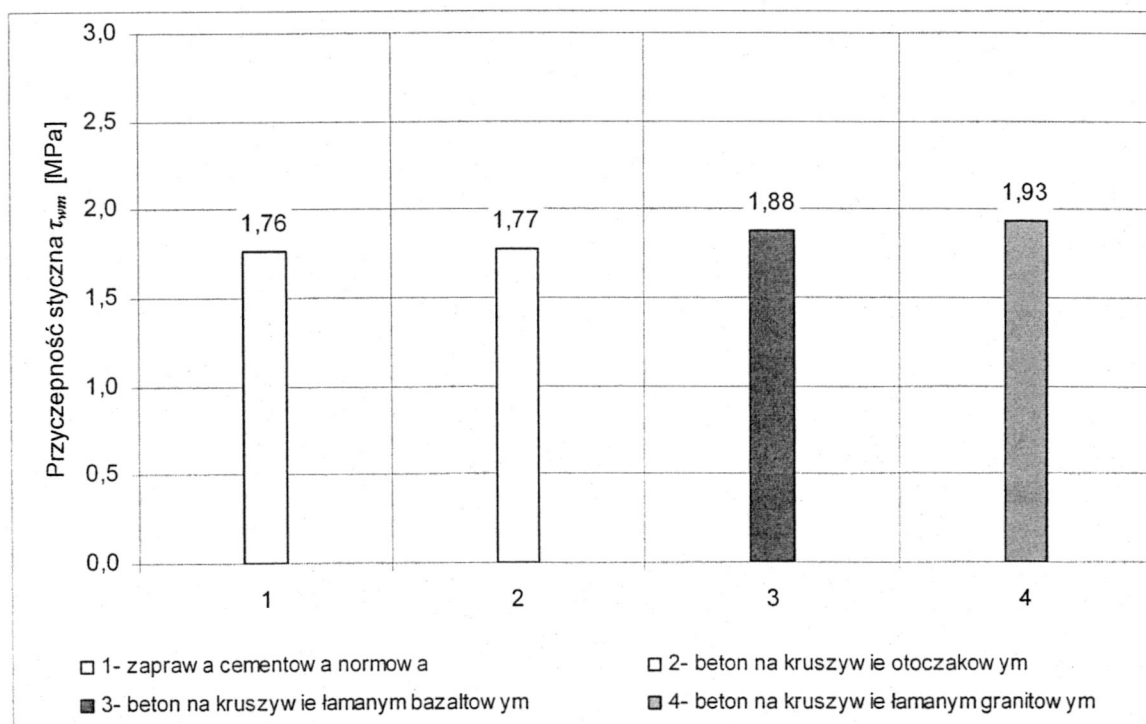
6.2.2. Przyczepność styczna próbek z zaprawy cementowej normowej i z betonu połączonych warstwą kompozytu o określonej grubości

Na rysunku 6.21 przedstawiono jak kształtują się wartości średnie przyczepności stycznej τ_{wm} próbek z zaprawy cementowej normowej oraz próbek z betonu zwykłego połączonych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 1,5 mm. Natomiast na rysunku 6.22 pokazano analogiczne rezultaty, ale w przypadku użycia do tego celu kompozytu siarkowego 3. Wyniki badań pokazane na tych rysunkach oznaczone cyfrą 1 odnoszą się do próbek z zaprawy cementowej normowej, oznaczone cyfrą 2 – do próbek z betonu zwykłego wykonanego z użyciem kruszywa otoczakowego, oznaczone cyfrą 3 – do próbek z betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego bazaltowego, zaś oznaczone cyfrą 4 – do próbek z betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego.

Z przedstawionych na tych rysunkach rezultatów wynika, że wartość średnia tej przyczepności jest najniższa w przypadku próbek zaprawy cementowej normowej, bez względu na to czy warstwa łącząca te próbki wykonana jest z kompozytu 2 czy 3. Wyższe wartości przyczepności τ_{wm} uzyskano w przypadku polimerowego kompozytu siarkowego 2, zarówno dla próbek z zaprawy cementowej jak i z betonu. I tak, wartość tej przyczepności wynosi w przypadku próbek z zaprawy 1,78 MPa, zaś w przypadku próbek z betonu zwykłego zawiera się ona w przedziale od 1,88 MPa do 2,13 MPa, w zależności od rodzaju użytego kruszywa do wykonania betonu. Jest ona najwyższa dla betonu zwykłego wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego.



Rys. 6.21. Wartości średnie przyczepności stycznej próbek z zaprawy cementowej oraz próbek z betonu połączonych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 1,5 mm.



Rys. 6.22. Wartości średnie przyczepności stycznej próbek z zaprawy cementowej oraz próbek z betonu połączonych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3 o grubości 1,5 mm.

6.2.3. Przyczepność normalna warstwy o różnej grubości do zaprawy cementowej normowej i do betonu

Na rysunkach 6.23 i 6.24 przedstawiono jak kształtuje się zależność między grubością warstwy wykonanej odpowiednio z polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, w przedziale grubości od 0,2 mm do 3,0 mm, a przyczepnością normalną σ_{wm} do naturalnej powierzchni zaprawy cementowej normowej i do powierzchni betonu zwykłego.

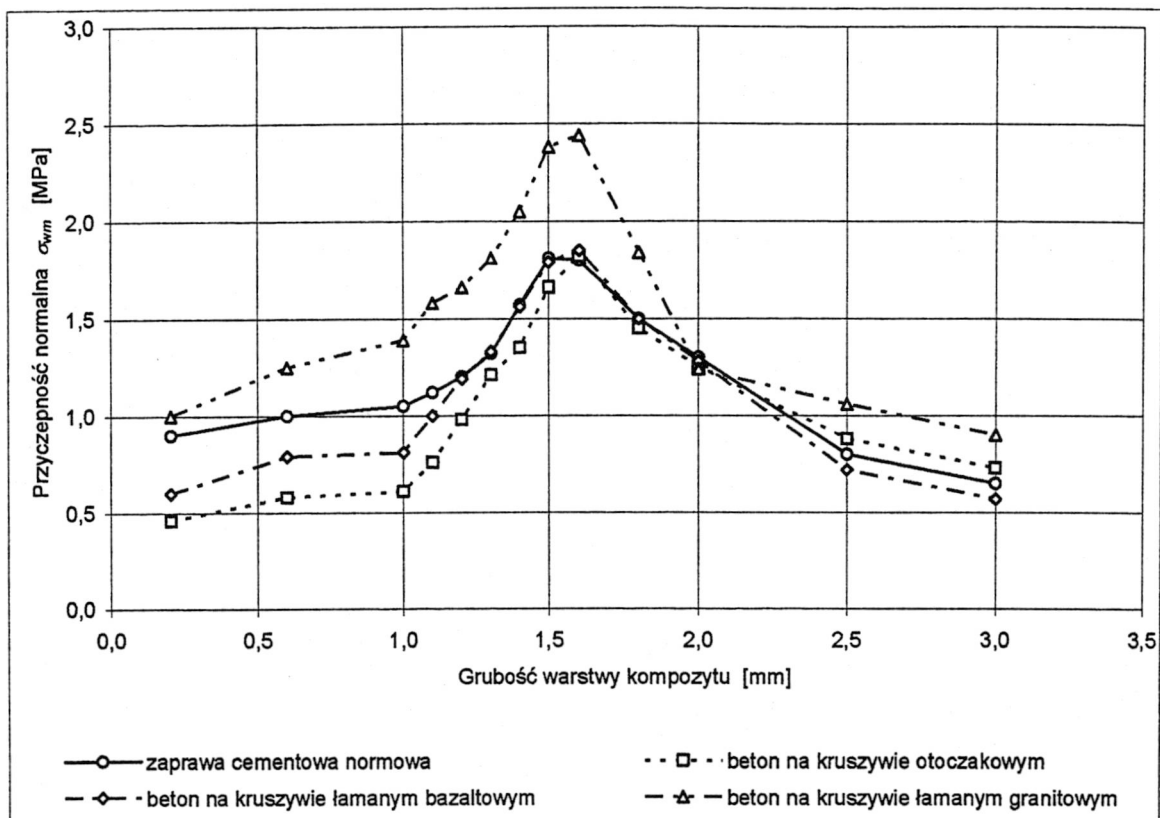
Z analizy uzyskanych rezultatów badań wynika, że zależność ta jest bardzo wyraźna. Maksymalna wartość średnia przyczepności σ_{wm} występuje wtedy gdy grubość warstwy kompozytu siarkowego zarówno 2 jak i 3 wynosi około 1,5 – 1,6 mm, bez względu na to czy mamy do czynienia z powierzchnią zaprawy cementowej normowej czy betonu i bez względu na rodzaj kruszywa użytego do wykonania betonu. Przy tej grubości warstwy kompozytu siarkowego 2 maksymalna wartość średnia przyczepności σ_{wm} wynosi około 2,5 MPa. Ma to miejsce w przypadku betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego. W przypadku kompozytu siarkowego 3 wartość ta jest nieco niższa i wynosi około 2,4 MPa, także w przypadku betonu wykonanego z użyciem kruszywa granitowego.

Z kolei na rysunkach 6.25 i 6.26 pokazano, przy jakich wartościach średnich przyczepności σ_{wm} następuje odrywanie, od schropowanych poprzez młoteczkowanie powierzchni zaprawy cementowej normowej i betonu zwykłego warstwy wykonanej z polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, także o grubości mieszczącej się w przedziale 0,2 – 3,0 mm. Również w tym przypadku stwierdzono, że przyczepność ta osiąga wartość maksymalną gdy grubość warstwy kompozytu 2 i 3 wynosi około 1,5 – 1,6 mm.

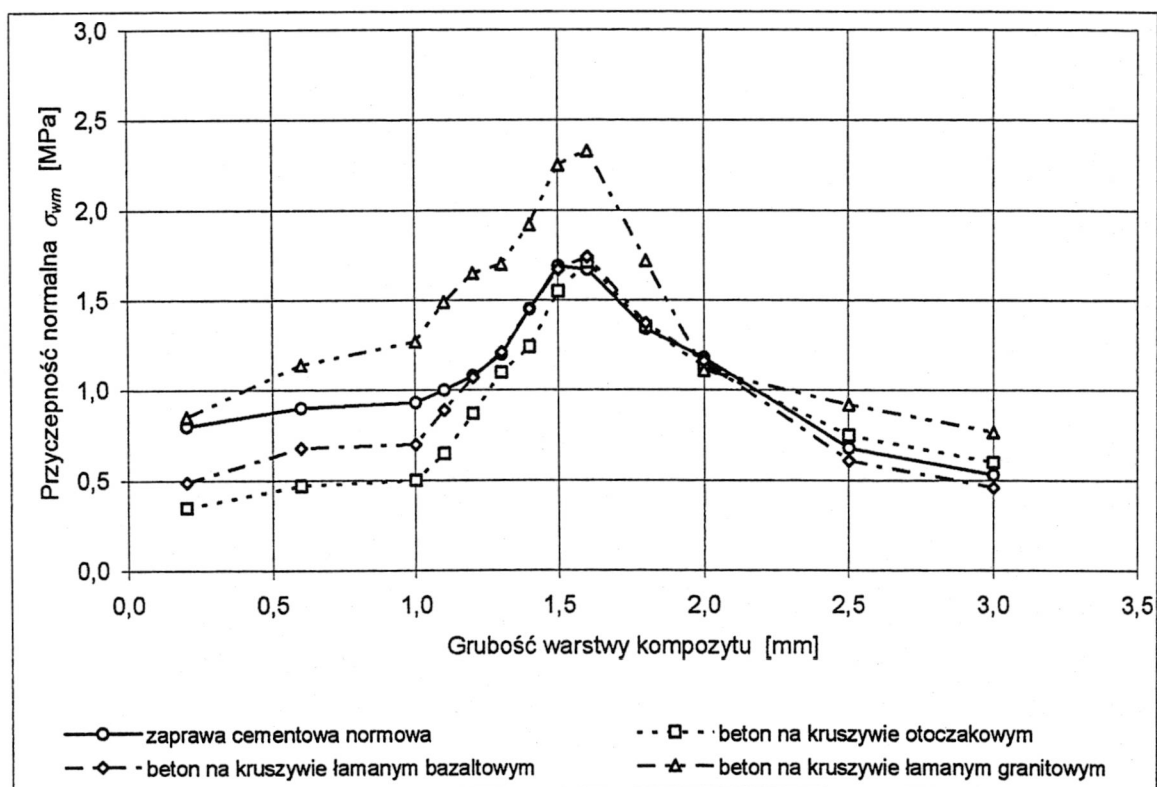
Z porównania rezultatów badań zamieszczonych na rysunkach 6.23 i 6.24 z rezultatami pokazanymi na rysunkach 6.25 i 6.26 wynika, że schropowacenie powierzchni jest zabiegiem korzystnym. Powoduje bowiem wzrost wartości przyczepności normalnej. Pewien wyjątek w tym względzie stanowi jedynie powierzchnia betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego, w przypadku której schropowacenie nie wpłynęło na zwiększenie wartości σ_{wm} .

Na rysunku 6.27 pokazano natomiast przykładowy widok powierzchni naturalnej betonu zwykłego, pokrytej warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 1,5 mm, po badaniu przyczepności normalnej. Rezultaty pokazane na rysunku 6.27 a odnoszą się do betonu zwykłego wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego, natomiast na rysunku 6.27 b do betonu wykonanego z użyciem kruszywa łamanego granitowego. Widać, w obydwu przypadkach, że na znacznej powierzchni zniszczenie nastąpiło w

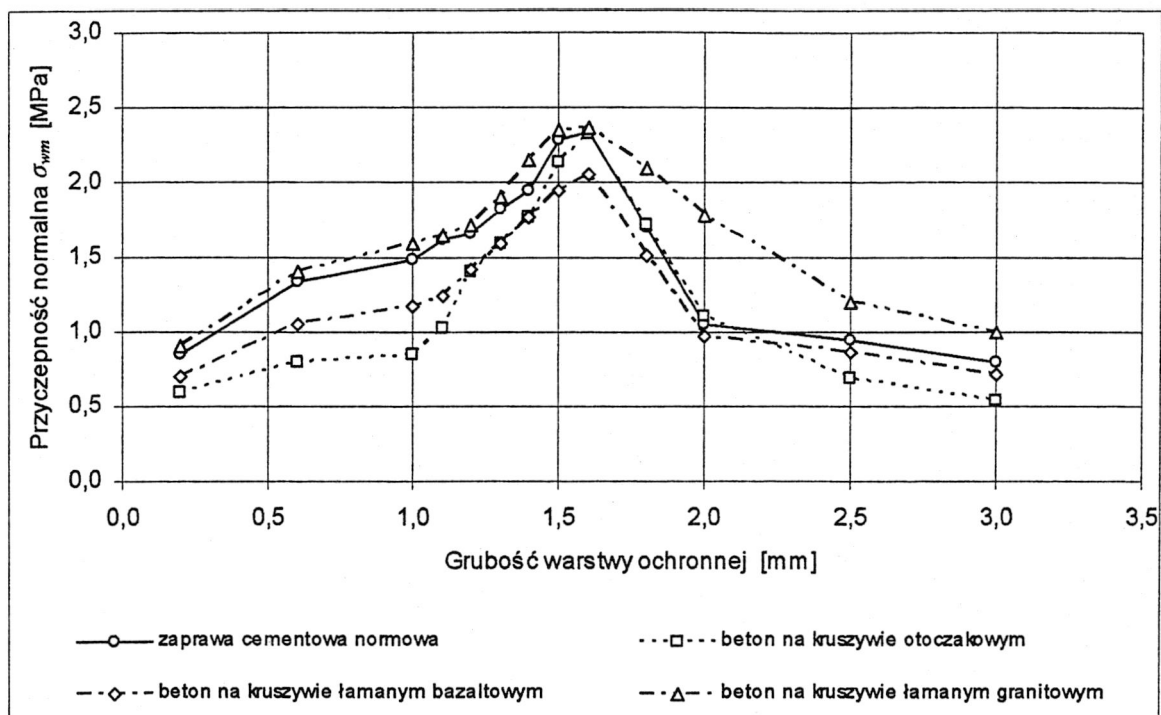
betonie a na pozostałej powierzchni w warstwie kompozytu. Świadczy to o dobrej przyczepności do betonu warstwy wykonanej z polimerowego kompozytu 2.



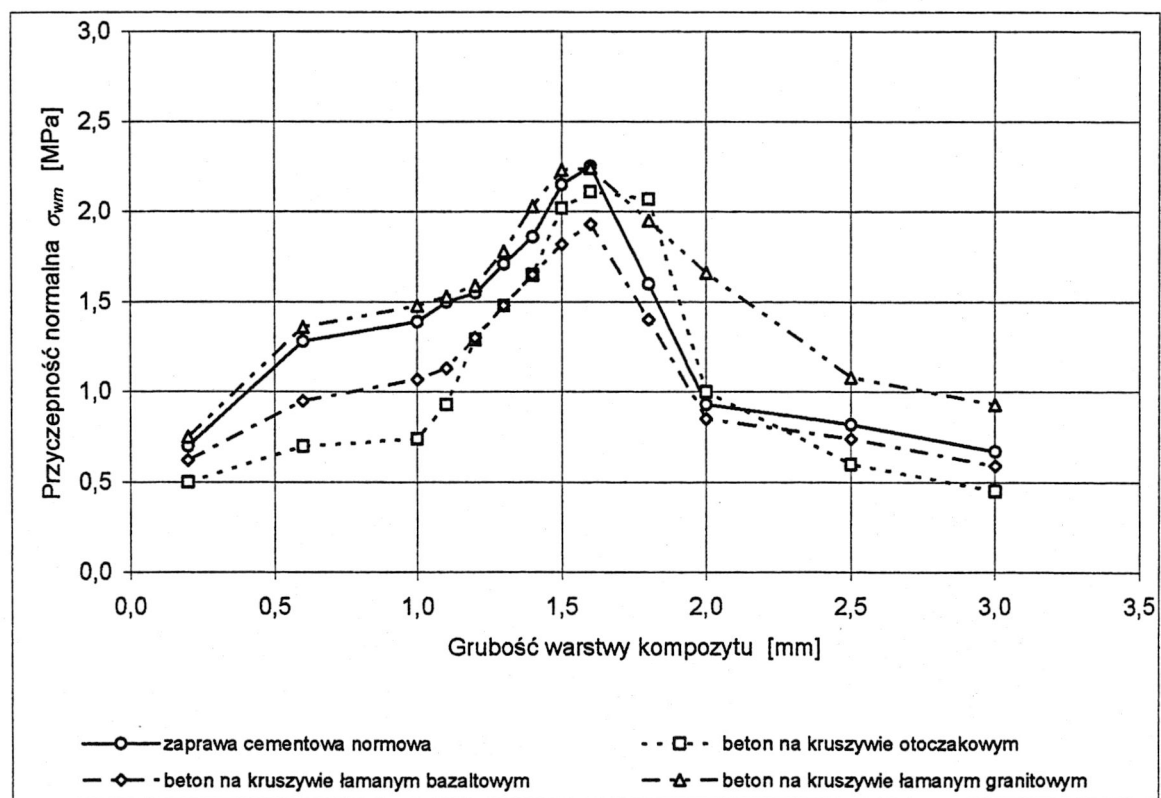
Rys. 6.23. Wartości średniej przyczepności normalnej polimerowego kompozytu siarkowego 2 do naturalnej powierzchni zaprawy cementowej normowej i betonu, w funkcji grubości warstwy kompozytu.



Rys. 6.24. Wartości średniej przyczepności normalnej polimerowego kompozytu siarkowego 3 do naturalnej powierzchni zaprawy cementowej normowej i betonu, w funkcji grubości warstwy kompozytu.



Rys. 6.25. Wartości średnie przyczepności normalnej polimerowego kompozytu siarkowego 2 do schropowanej poprzez młoteczkowanie powierzchni zaprawy cementowej normowej i betonu, w funkcji grubości warstwy kompozytu.



Rys. 6.26. Wartości średnie przyczepności normalnej polimerowego kompozytu siarkowego 3 do schropowanej poprzez młoteczkowanie powierzchni zaprawy cementowej normowej i betonu, w funkcji grubości warstwy kompozytu.

a)



b)



Rys. 6.27. Przykładowy widok powierzchni naturalnej betonu zwykłego, pokrytej warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 1,5 mm, po badaniu przyczepności normalnej, a) beton wykonany z użyciem kruszywa otoczkowego, b) beton wykonany z użyciem kruszywa łamanego granitowego.

6.3. Rezultaty badań polimerowych kompozytów siarkowych przechowywanych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie

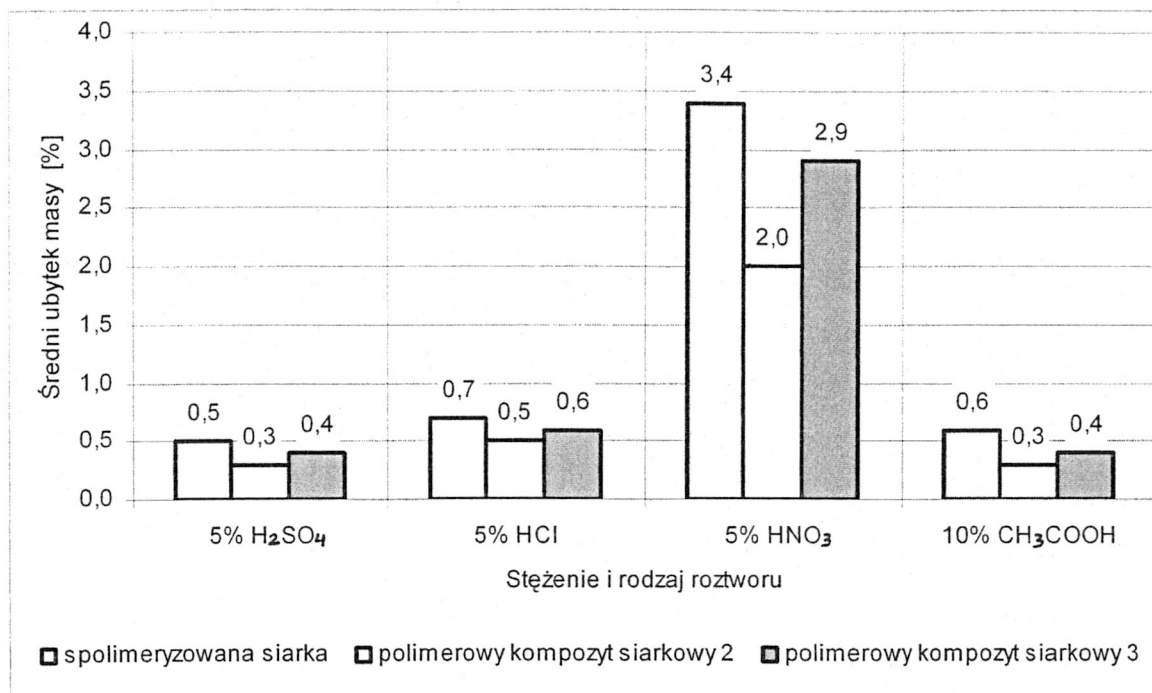
6.3.1. Ubytek masy kompozytów

Na rysunku 6.28 przedstawiono jak kształtują się wartości średnie procentowego ubytku masy próbek wykonanych z polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 i ze spolimeryzowanej siarki, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku. Z analizy rezultatów zamieszczonych na tym rysunku wynika, że średni ubytek masy obydwu badanych kompozytów w 5% roztworach H_2SO_4 i HCl oraz w 10% roztworze CH_3COOH jest bardzo niewielki i nie przekracza 0,6%. W przypadku spolimeryzowanej siarki ubytek ten jest nieco większy, nie przekraczający jednak 0,7%. Natomiast w 5% roztworze HNO_3 średni ubytek masy kompozytu 2 i 3 jest większy i wynosi odpowiednio 2,0 i 2,9%, zaś spolimeryzowanej siarki 3,4%.

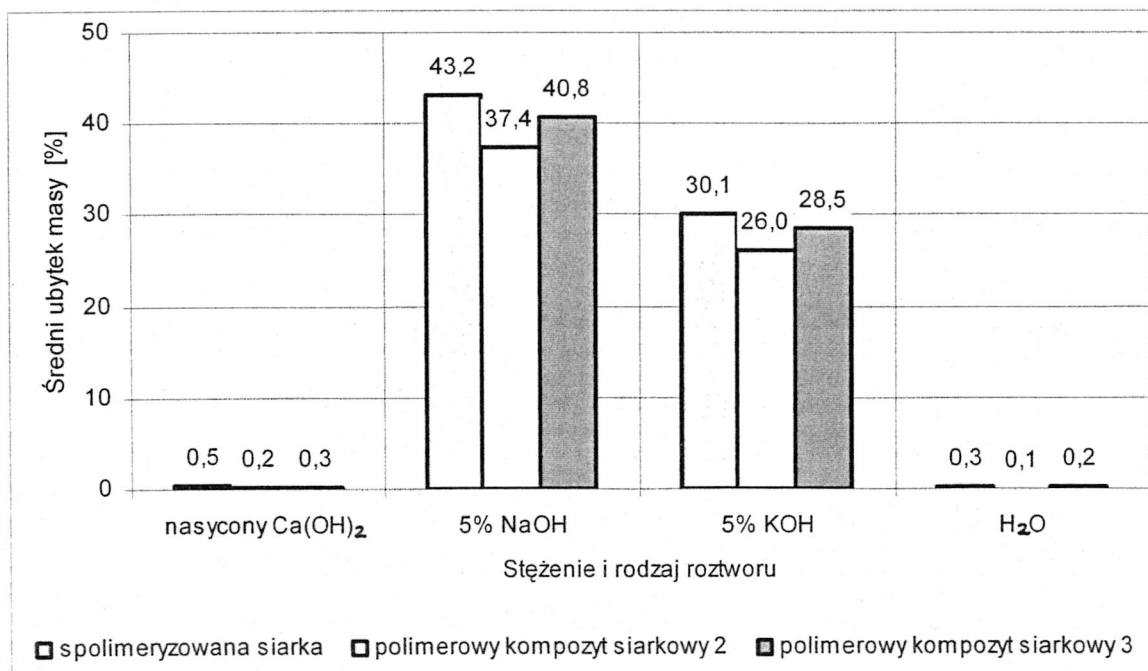
Natomiast na rysunku 6.29 pokazano analogiczne rezultaty badań, ale dla próbek obydwu badanych kompozytów zanurzonych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie, także przez okres 1 roku. Z rysunku tego wynika, że średni ubytek masy tych kompozytów w nasyconym roztworze $Ca(OH)_2$ oraz w H_2O jest bardzo niewielki i mieści się w przedziale 0,1 – 0,3%. Podobnie ma się rzecz z próbkami wykonanymi ze spolimeryzowanej siarki. Z kolei ubytek ten, zarówno w 5% roztworze $NaOH$ jak i 5% roztworze KOH jest bardzo wysoki i wynosi odpowiednio 37,4% i 26,0% dla kompozytu 2 i 40,8% i 28,5% dla kompozytu 3. Dla spolimeryzowanej siarki średni ubytek masy w obydwu roztworach jest jeszcze większy i wynosi odpowiednio 43,2% i 30,1%.

Z kolei wartości średnie procentowego ubytku masy badanych kompozytów siarkowych 2 i 3, zanurzonych przez okres 1 roku w roztworach wodnych soli przedstawiono na rysunku 6.30. Z rysunku tego wynika, że średni ubytek masy badanych kompozytów w 10% roztworze $NaCl$, 10% roztworze $(NH_4)_2SO_4$, 10% roztworze $CaCl_2$, 10% roztworze K_2CO_3 i 10% roztworze $CaCO_3$ jest niewielki i generalnie zawiera się w przedziale 0,1 – 0,5%. Nieco większy ubytek masy, ale nie przekraczający 0,6%, stwierdzono w przypadku spolimeryzowanej siarki.

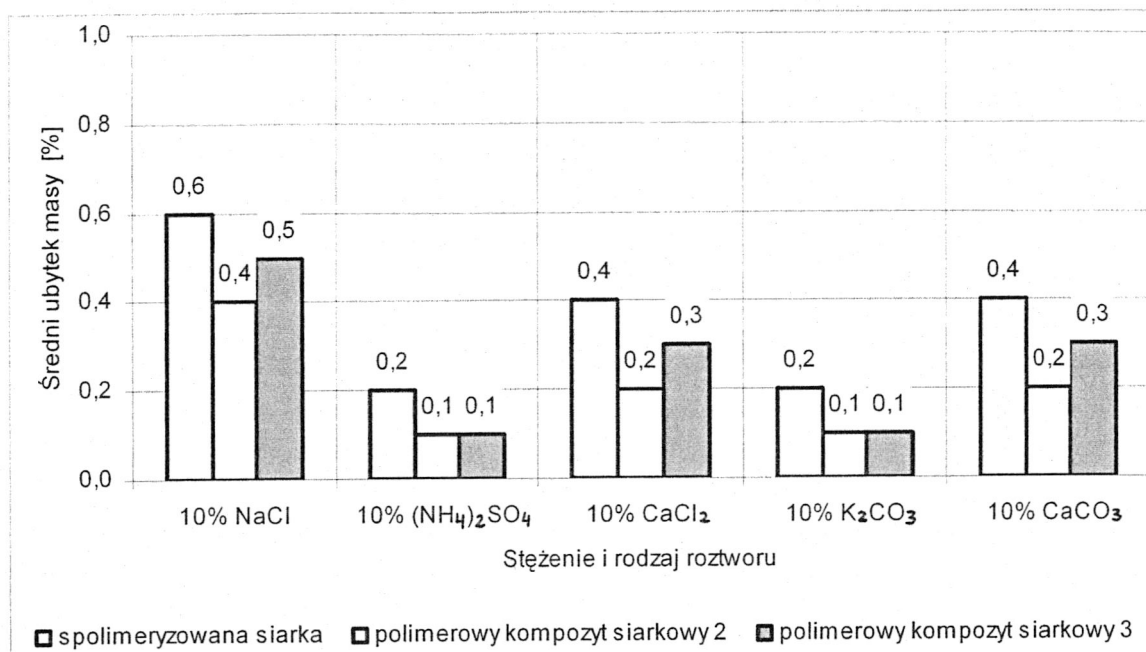
Na podstawie uzyskanych rezultatów można twierdzić, że obydwa badane polimerowe kompozyty siarkowe, zanurzone przez okres 1 roku w przedmiotowych roztworach wodnych kwasów i soli oraz w wodzie, za wyjątkiem kwasu silnie utleniającego 5% HNO_3 oraz alkaliów 5% $NaOH$ i 5% KOH , cechuje dobra odporność chemiczna.



Rys. 6.28. Średni procentowy ubytek masy próbek wykonanych z polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz ze spolimeryzowanej siarki, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



Rys. 6.29. Średni procentowy ubytek masy próbek wykonanych z polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz ze spolimeryzowanej siarki, zanurzonych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



Rys. 6.30. Średni procentowy ubytek masy próbek wykonanych z polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz ze spolimeryzowanej siarki, zanurzonych w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.

6.3.2. Ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich pokrytych warstwą kompozytów

Na rysunku 6.31 pokazano jak kształtują się wartości średnie procentowego ubytku masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 0,6 mm i o grubości 1,5 mm, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku. Natomiast na rysunku 6.32 przedstawiono analogiczne rezultaty badań, lecz dla prętów o średnicy 20 mm.

Z rysunków tych wynika, że średni ubytek masy prętów gładkich pokrytych kompozytem 2 i przechowywanych w 5% roztworach H₂SO₄ i HCl oraz w 10% roztworze CH₃COOH jest niewielki i nie przekracza 0,9% dla prętów o średnicy 10 mm i 1,1% w przypadku prętów o średnicy 20 mm. Natomiast w 5% roztworze HNO₃ średni ubytek masy tych prętów jest większy i wynosi odpowiednio 3,5 i 3,9%, a prętów o średnicy 20 mm 4,0 i 4,4%, w zależności od grubości warstwy ochronnej. Warto zauważyć, że ubytki masy prętów pokrytych badanym kompozytem w małym stopniu zależą od grubości warstwy. Stwierdzenie to dotyczy zarówno prętów zbrojeniowych o średnicy 10 mm jak i o średnicy 20 mm.

Analogiczne stwierdzenia do podanych wyżej wynikają z rysunków 6.37 i 6.38, na których pokazano wartości średnie procentowego ubytku masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm i 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3.

Natomiast na rysunkach 6.33 i 6.34 przedstawiono odpowiednio ubytki masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm i 20 mm, przechowywanych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie.

Z rysunków tych wynika, że średni ubytek masy tych prętów, pokrytych warstwą kompozytu 2 o grubości 0,6 mm i 1,5 mm, w nasyconym Ca(OH)_2 oraz w H_2O , jest bardzo niewielki i mieści się w przedziale 0,1 – 0,4%. Z kolei ubytek ten zarówno w 5% roztworze NaOH jak i 5% roztworze KOH jest bardzo wysoki i w zależności od grubości warstwy wynosi odpowiednio 47,8% i 30,0% dla prętów o średnicy 10 mm i 49,1% i 31,1% dla prętów o średnicy 20 mm.

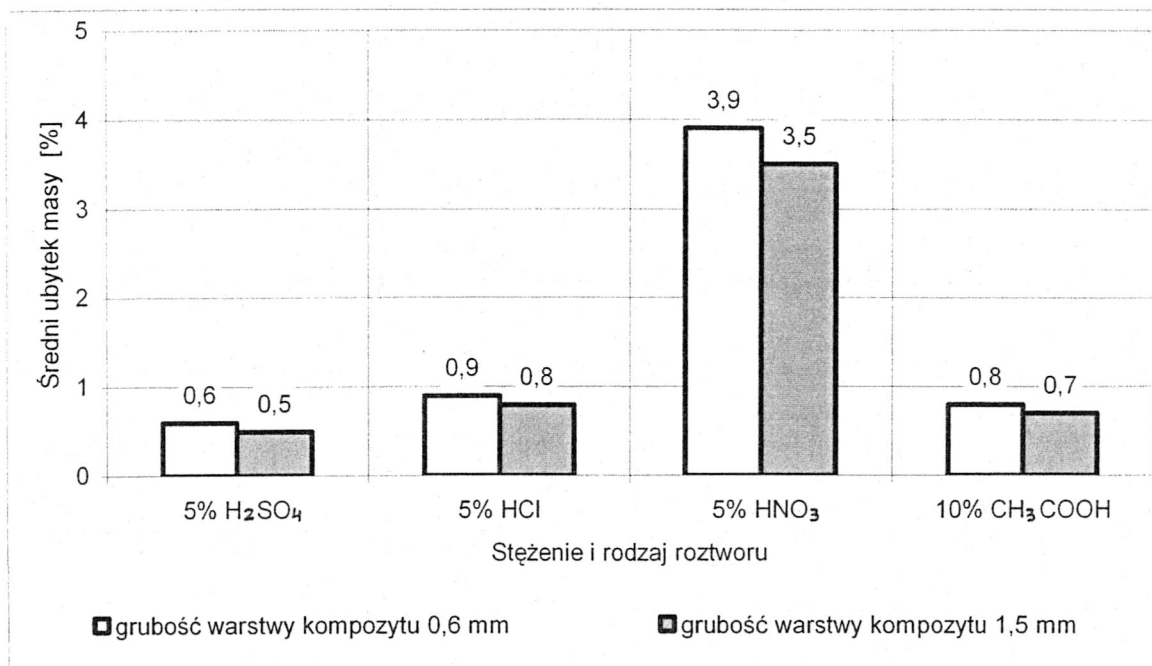
Podobne stwierdzenia do wynikających z rysunków 6.33 i 6.34 wynikają z rysunków 6.39 i 6.40, na których pokazano wartości średnie procentowego ubytku masy prętów zbrojeniowych wykonanych ze stali gładkiej, ale pokrytych warstwą kompozytu 3.

Z kolei wartości średnie ubytku masy prętów zbrojeniowych o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą kompozytu 2 i przechowywanych w roztworach wodnych soli przedstawiono na rysunku 6.35, a na rysunku 6.36 prętów o średnicy 20 mm, także pokrytych warstwą kompozytu 2.

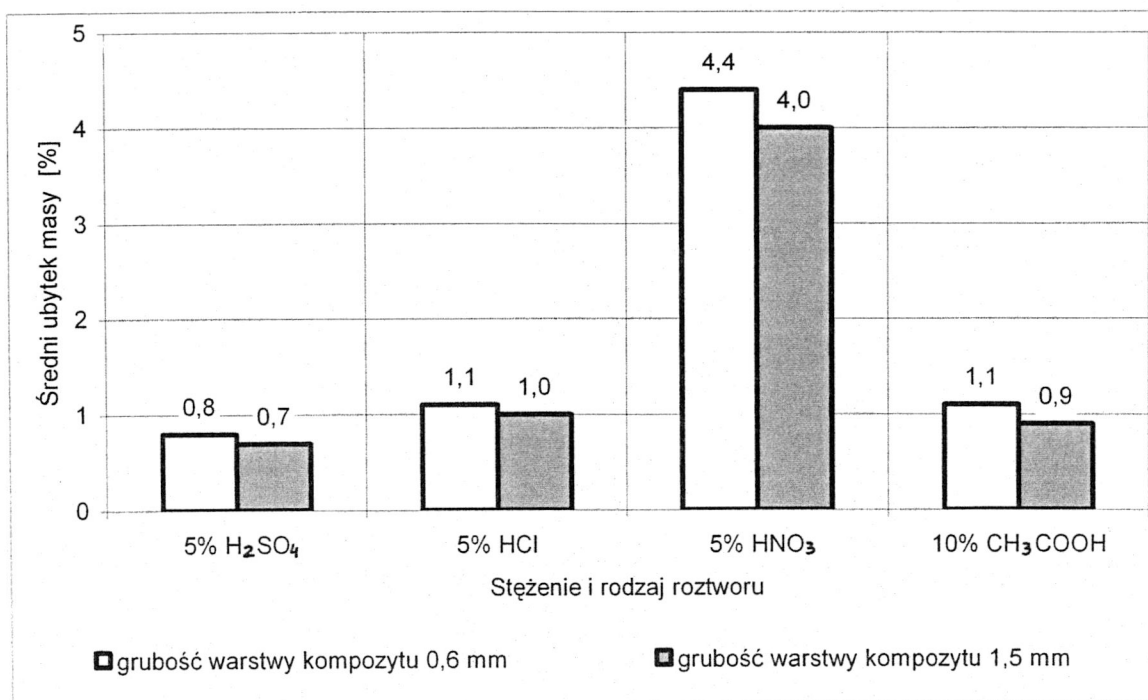
Z rysunków tych wynika, że średni procentowy ubytek masy badanych prętów w 10% roztworze NaCl , 10% roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10% roztworze CaCl_2 , 10% roztworze K_2CO_3 i 10% roztworze CaCO_3 jest niewielki i zawiera się w przedziale 0,1 – 0,7% dla prętów o średnicy 10 mm i w przedziale 0,1 – 0,9% w przypadku prętów zbrojeniowych o średnicy 20 mm.

Niemal identyczne stwierdzenia do powyższych wynikają z rysunków 6.41 i 6.42, na których pokazano analogiczne rezultaty badań, jak na rysunkach 6.35 i 6.36, z tą jednak różnicą, że pręty zbrojeniowe pokryte były warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3.

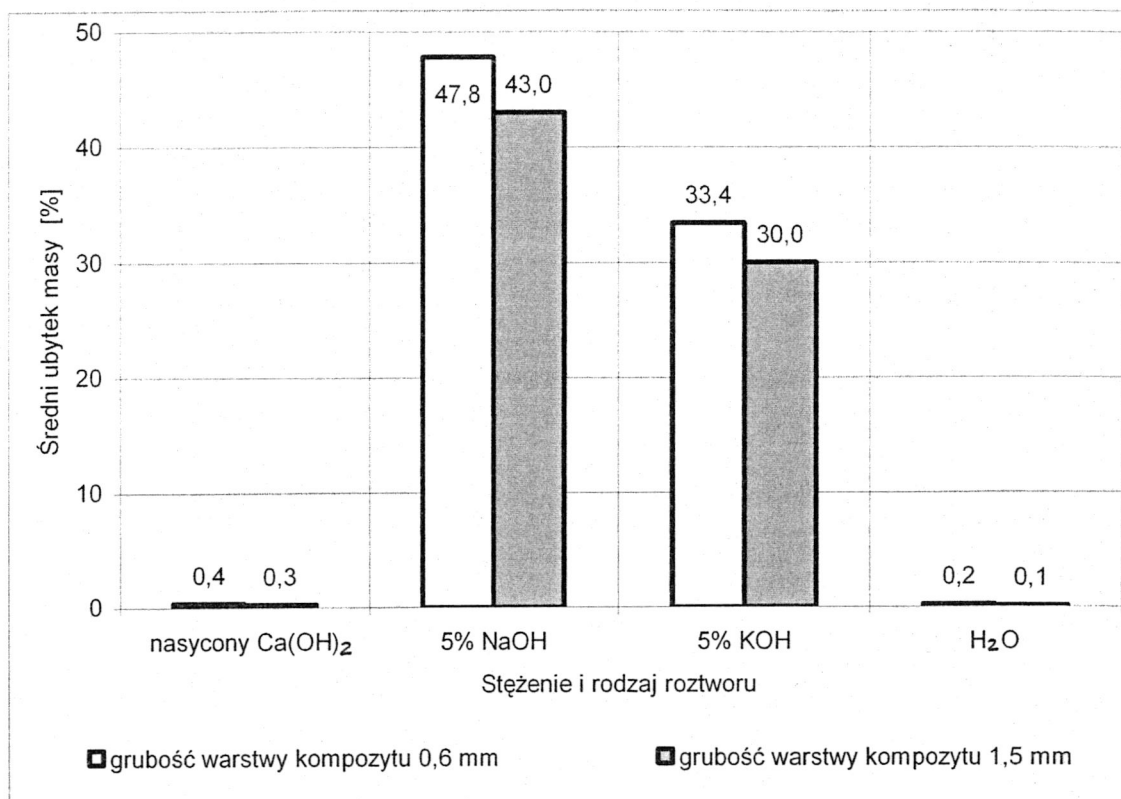
Analizując rezultaty badań zamieszczone na rysunkach 6.31 – 6.42 można zauważyć, że średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych zarówno o średnicy 10 mm i 20 mm jest mniejszy, gdy pokryto je warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 oraz nieco mniejszy wtedy, gdy warstwa ta miała większą grubość, czyli 1,5 mm.



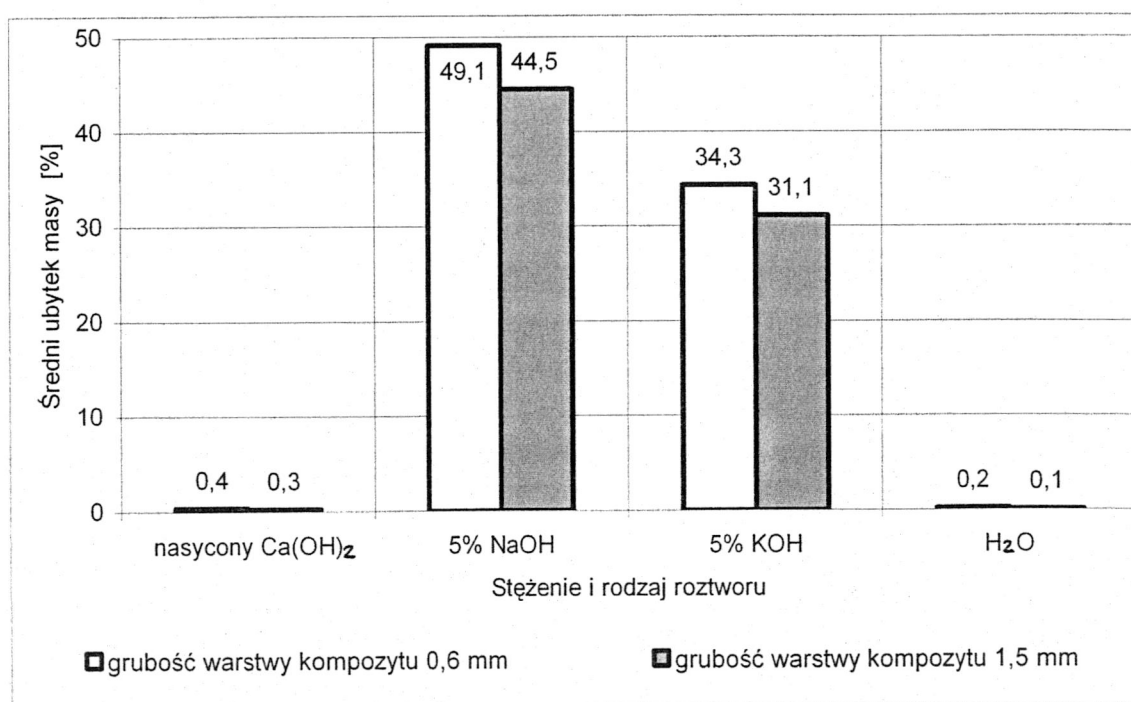
Rys. 6.31. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



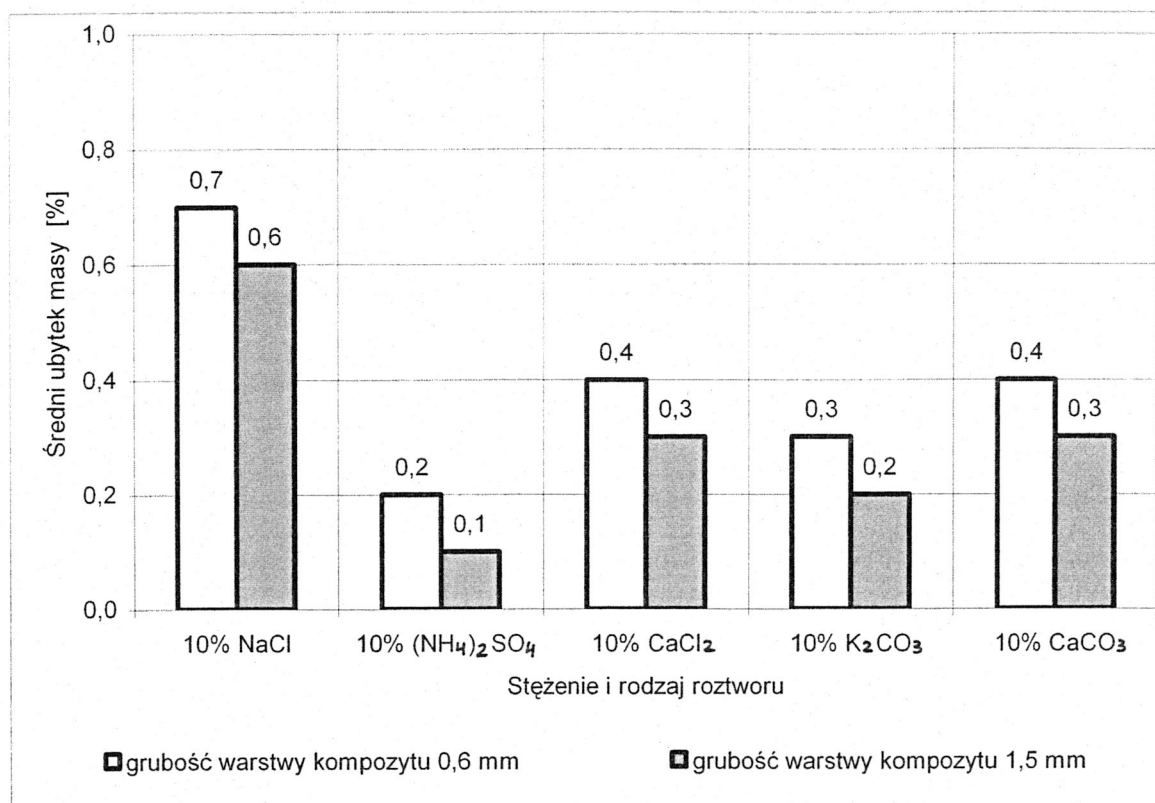
Rys. 6.32. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



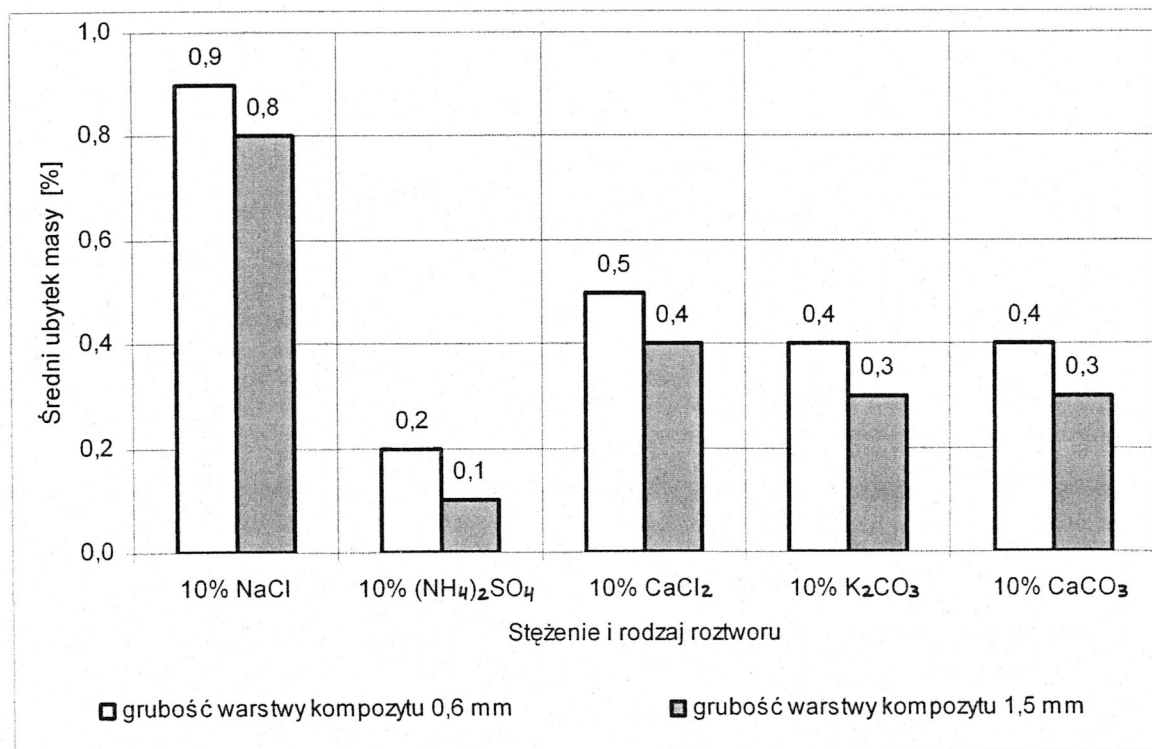
Rys. 6.33. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



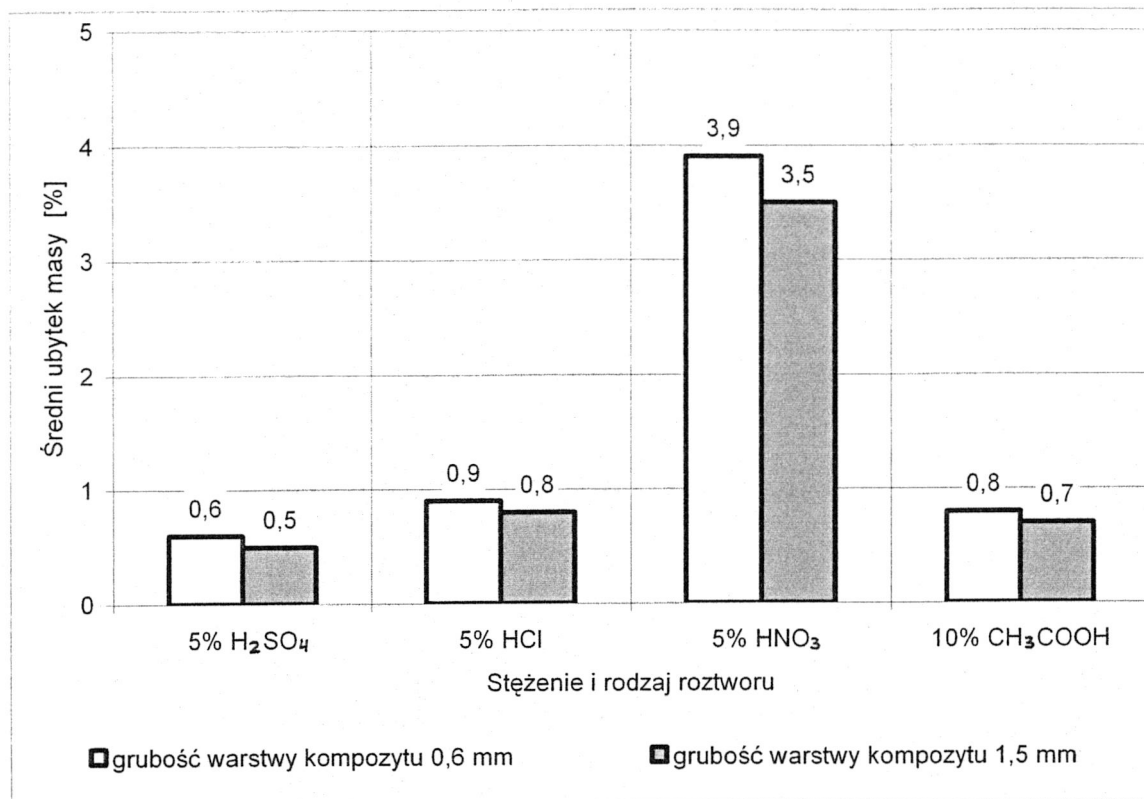
Rys. 6.34. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



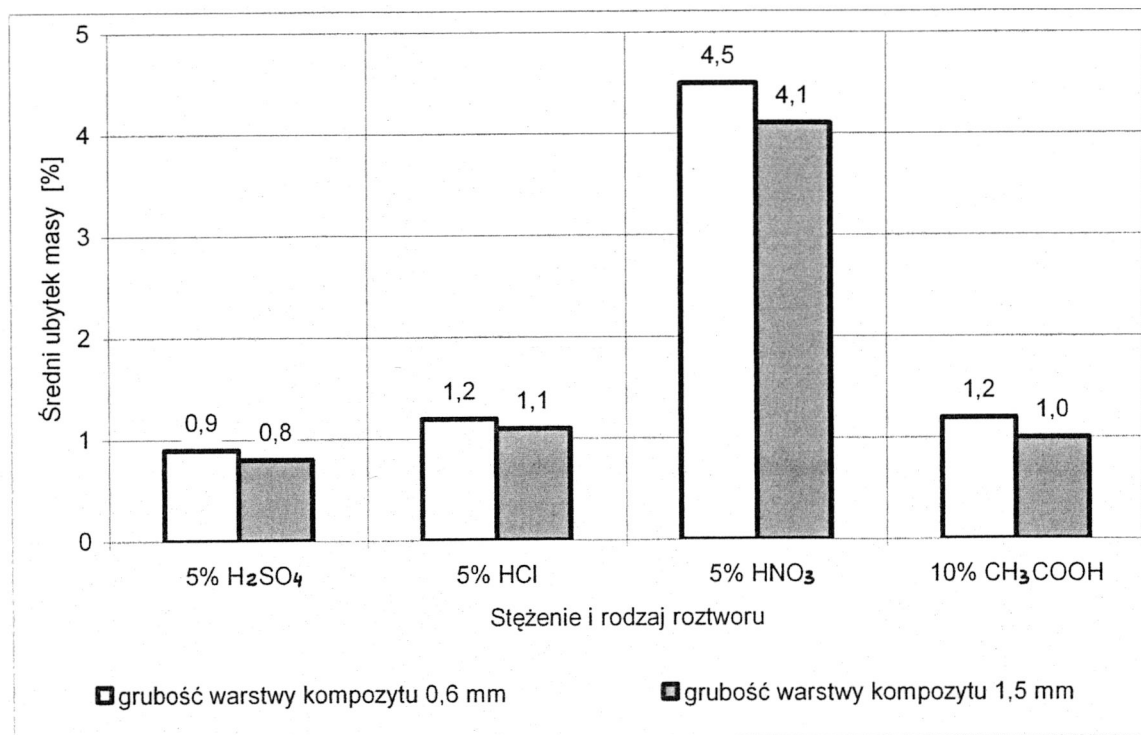
Rys. 6.35. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonych w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.



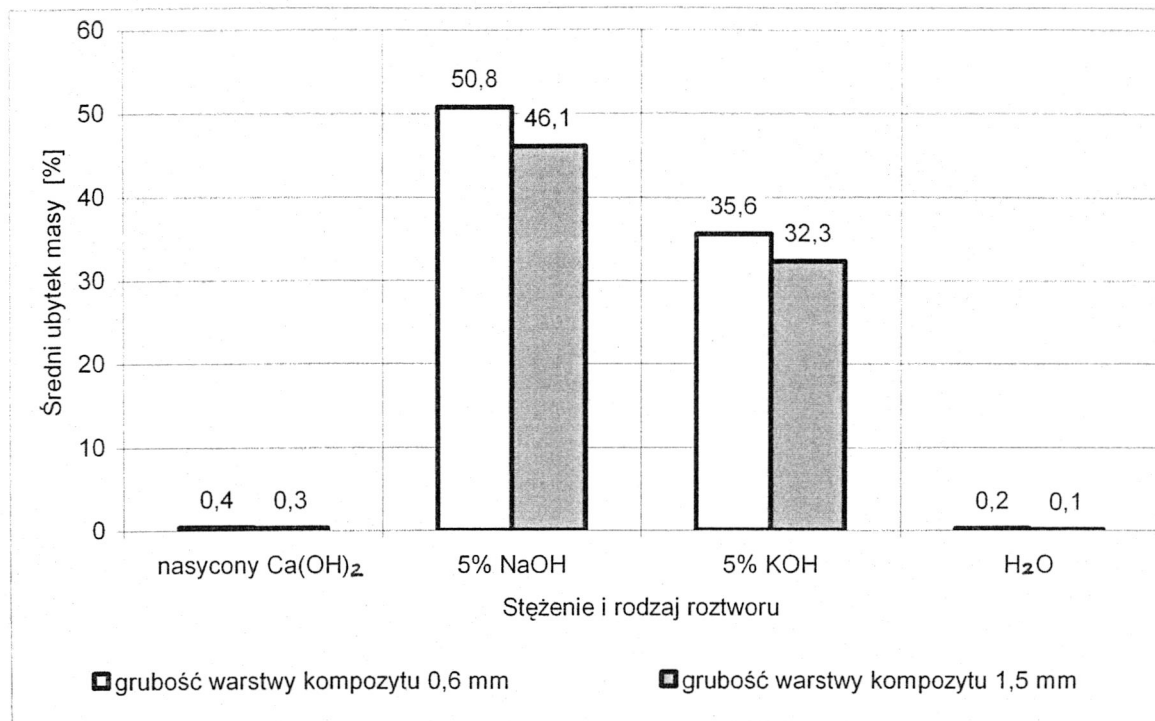
Rys. 6.36. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonych w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.



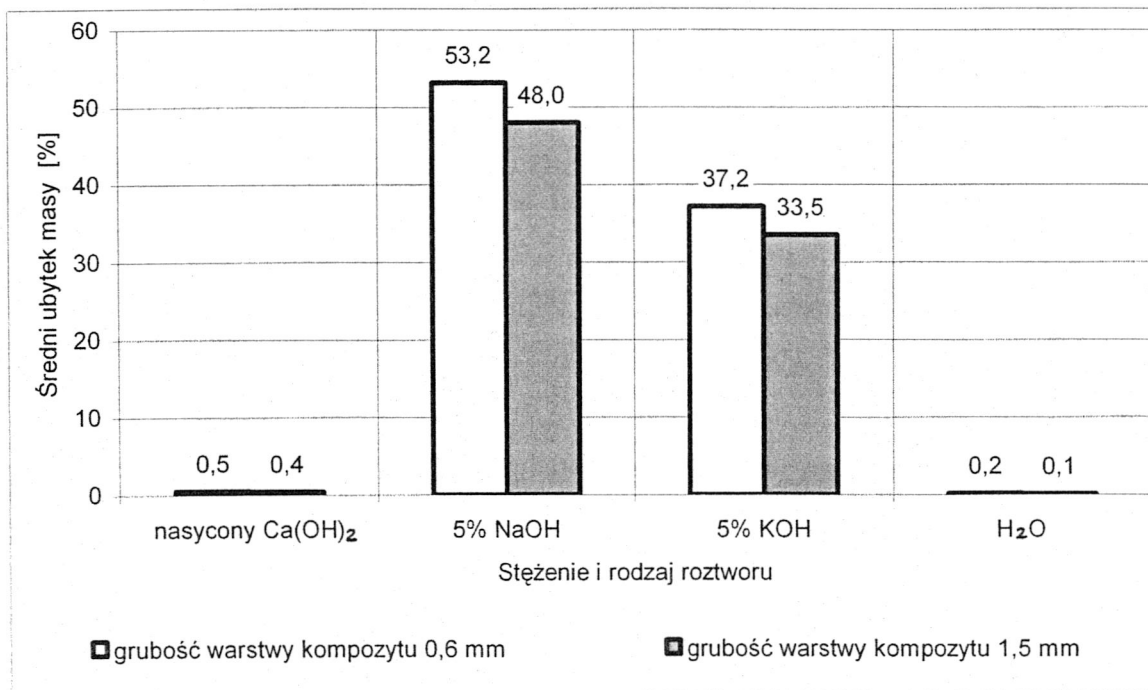
Rys. 6.37. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



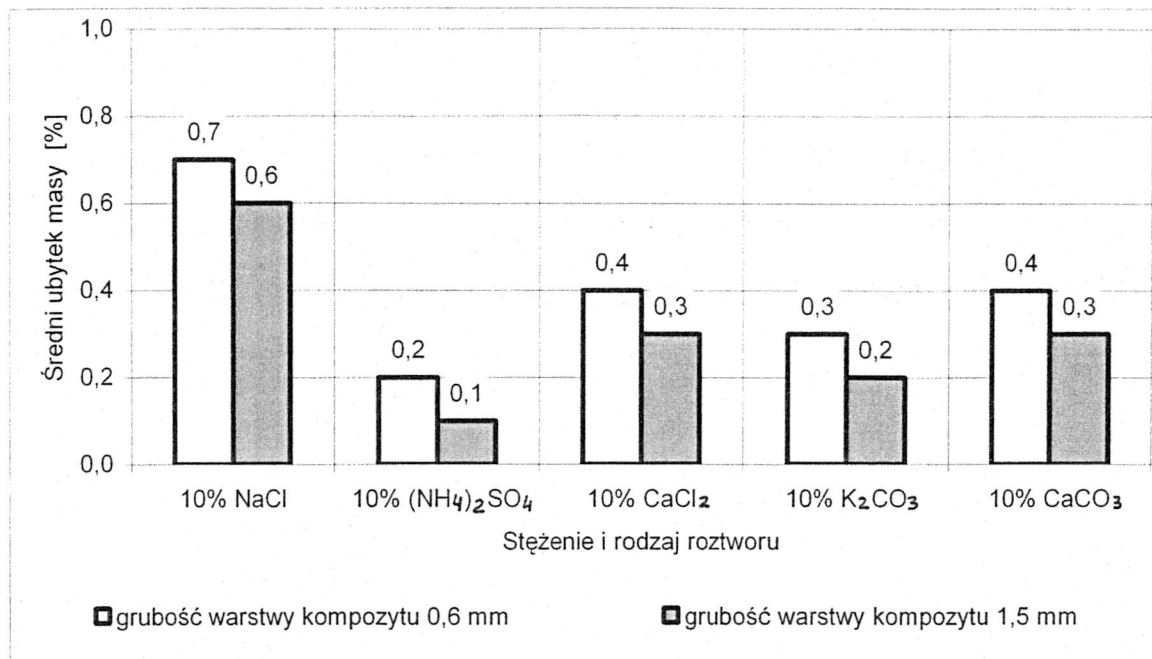
Rys. 6.38. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonych w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



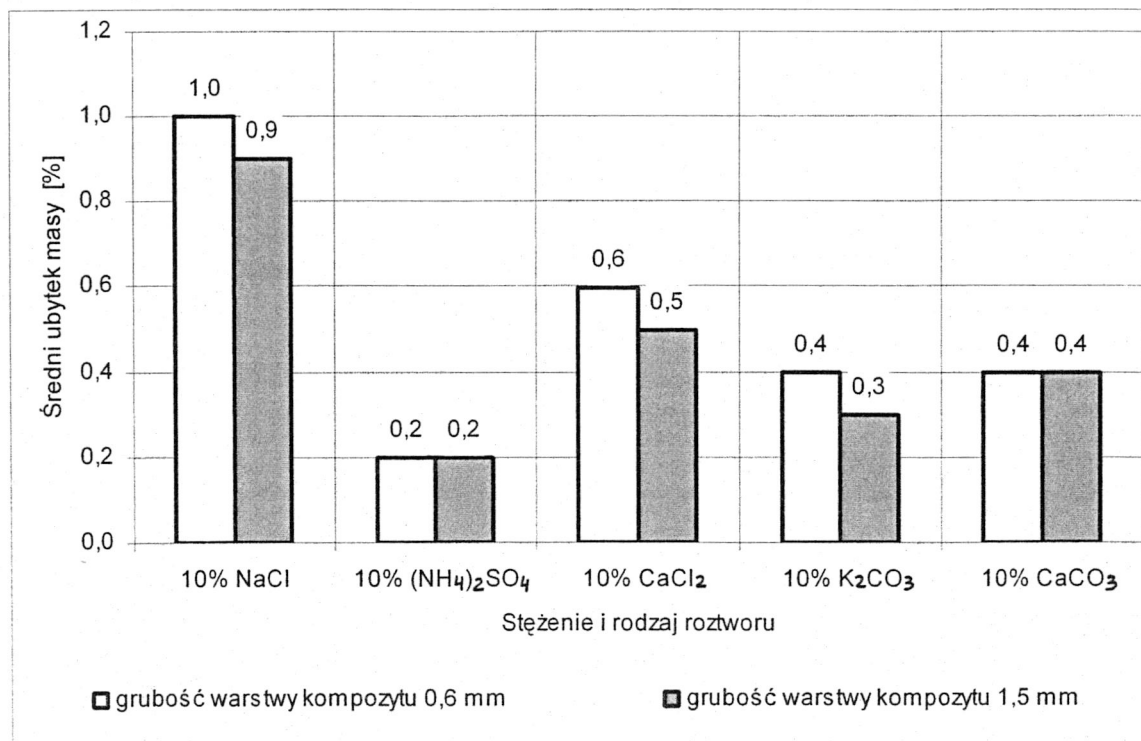
Rys. 6.39. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



Rys. 6.40. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonych w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



Rys. 6.41. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonych w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.



Rys. 6.42. Średni procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 20 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonych w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.

6.3.3. Ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą kompozytów

Na rysunku 6.43 przedstawiono wartości średnie procentowego ubytku masy betonu zwykłego, wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego, pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 0,6 mm i o grubości 1,5 mm, zanurzonego w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.

Z analizy tego rysunku wynika, że średni ubytek masy betonu, pokrytego kompozytem 2 w 5% roztworach H_2SO_4 i HCl oraz w 10% roztworze CH_3COOH jest niewielki i nie przekracza 0,8% i 0,6%, odpowiednio dla warstwy o grubości 0,6 mm i 1,5 mm.

Na drodze badawczej ustalono także, że niewielki jest średni spadek wytrzymałości na ściskanie f_c próbek badanego betonu, po wyjęciu ich z przedmiotowych roztworów po upływie 1 roku, w stosunku do próbek świadkowych przechowywanych w warunkach laboratoryjnych. Rezultaty te zamieszczono na rysunku 6.44. Jak wynika z tego rysunku, spadek tej wytrzymałości nie przekracza 1,4 – 1,6%. Z kolei w 5% roztworze HNO_3 średni ubytek masy betonu zwykłego, pokrytego kompozytem 2 jest większy i w zależności od grubości warstwy kompozytu wynosi odpowiednio 3,5 i 3,3%, a średni spadek wytrzymałości f_c wynosi 7,0 i 6,6%, także w zależności od grubości warstwy ochronnej.

Z analizy uzyskanych rezultatów wynika jednak, że zarówno ubytek masy jak i spadek wytrzymałości betonu zwykłego pokrytego kompozytem 2 jest niewiele mniejszy, gdy grubość warstwy kompozytu wynosi 1,5 mm.

Podobne stwierdzenia do zamieszczonych na rysunkach 6.43 i 6.44 wynikają z rysunków 6.49 i 6.50, na których pokazano odpowiednio, jak kształtują się wartości średnie procentowego ubytku masy oraz spadku wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3.

Z analizy tych rysunków wynika jednak, że średni ubytek masy oraz średni spadek wytrzymałości na ściskanie betonu, pokrytego warstwą kompozytu 3 jest nieco większy, w porównaniu do betonu pokrytego warstwą z kompozytu 2.

Na rysunkach 6.45 i 6.46 pokazano rezultaty badań analogiczne do omówionych wyżej, ale dla betonu zwykłego zanurzonego w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie.

Z analizy tych rysunków wynika, że średni procentowy ubytek masy betonu, pokrytego badanym kompozytem 2 o grubości warstwy 0,6 mm i 1,5 mm, w nasyconym $Ca(OH)_2$ oraz w H_2O , jest bardzo niewielki i zawiera się w przedziale 0,1 – 0,4%.

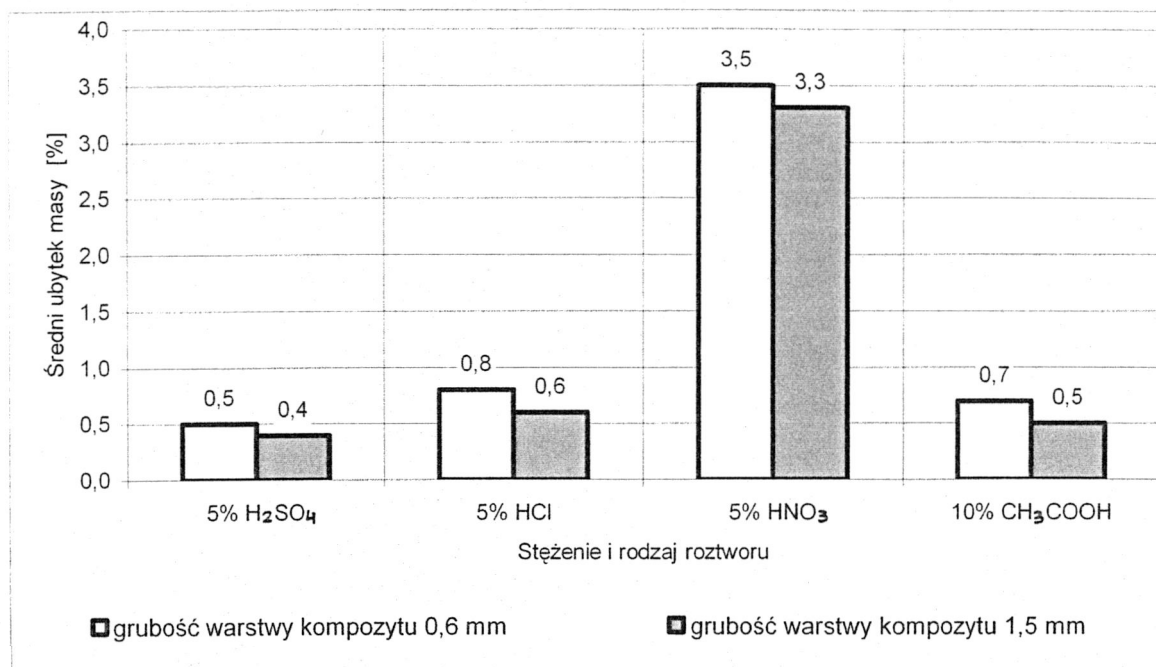
Również średni spadek wytrzymałości f_c przedmiotowego betonu, przechowywanego przez okres 1 roku w tych roztworach jest niewielki i zawiera się w przedziale 0,2 – 0,8%, co wynika z rysunku 6.46. Z kolei ubytek masy betonu zarówno w 5% roztworze NaOH jak i 5% roztworze KOH jest bardzo wysoki i wynosi odpowiednio 44,2% i 30,9% przy grubości warstwy kompozytu 0,6 mm i 42,9% i 30,0% przy grubości warstwy kompozytu 1,5 mm. Podobnie rzecz ma się w przypadku spadku wytrzymałości na ściskanie, co obrazuje rysunek 6.46.

Zbieżne stwierdzenia do wynikających z rysunków 6.45 i 6.46 wynikają z rysunków 6.51 i 6.52, na których pokazano kształtowanie się wartości procentowego ubytku masy oraz spadku wytrzymałości f_c betonu, pokrytego warstwą kompozytu 3. Z analizy rezultatów badań zawartych na tych rysunkach wynika jednak, że generalnie średni ubytek masy betonu jest mniejszy, gdy jest on pokryty warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2.

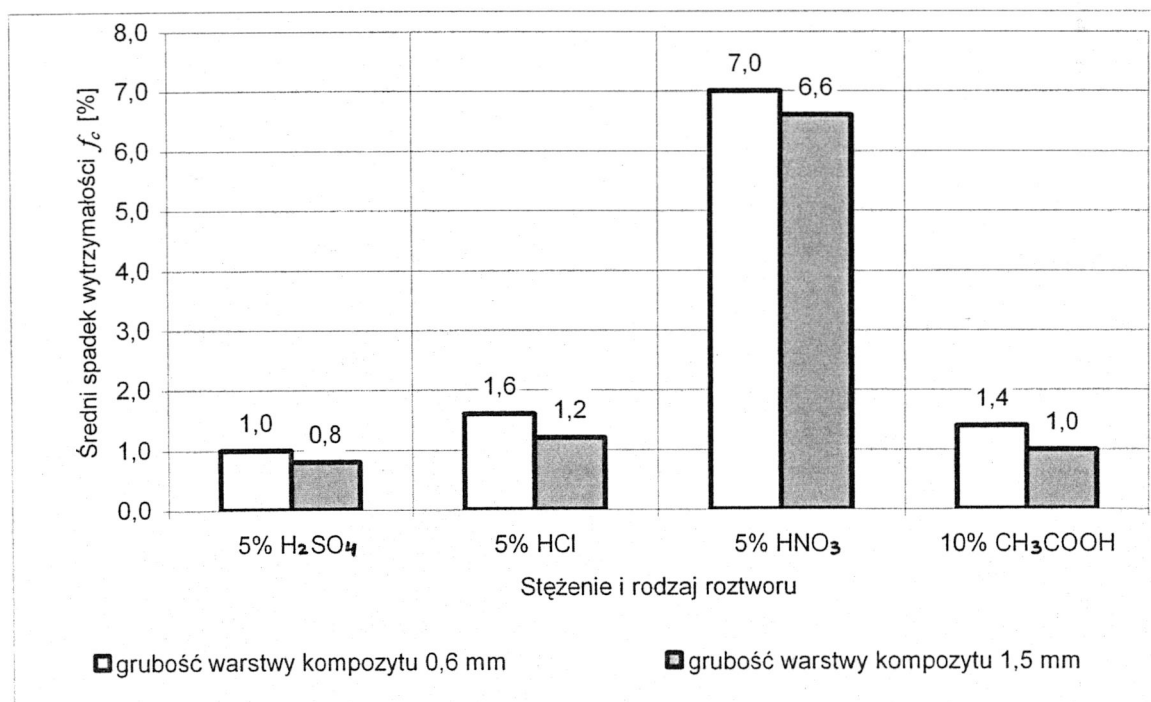
Z kolei wartości średnie procentowego ubytku masy betonu, zanurzonego w roztworach wodnych soli przedstawiono na rysunku 6.47, a na rysunku 6.48 wartości średnie spadku wytrzymałości na ściskanie, pokrytego warstwą kompozytu 2 o grubości 0,6 mm i 1,5 mm.

Z analizy tych rysunków wynika, że średni ubytek masy oraz średni spadek wytrzymałości f_c badanego betonu w 10% roztworze NaCl, 10% roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10% roztworze CaCl_2 , 10% roztworze K_2CO_3 i 10% roztworze CaCO_3 jest niewielki i generalnie zawiera się w przedziale 0,1 – 0,6% w przypadku ubytku masy i 0,3 – 1,1% w przypadku spadku wytrzymałości na ściskanie.

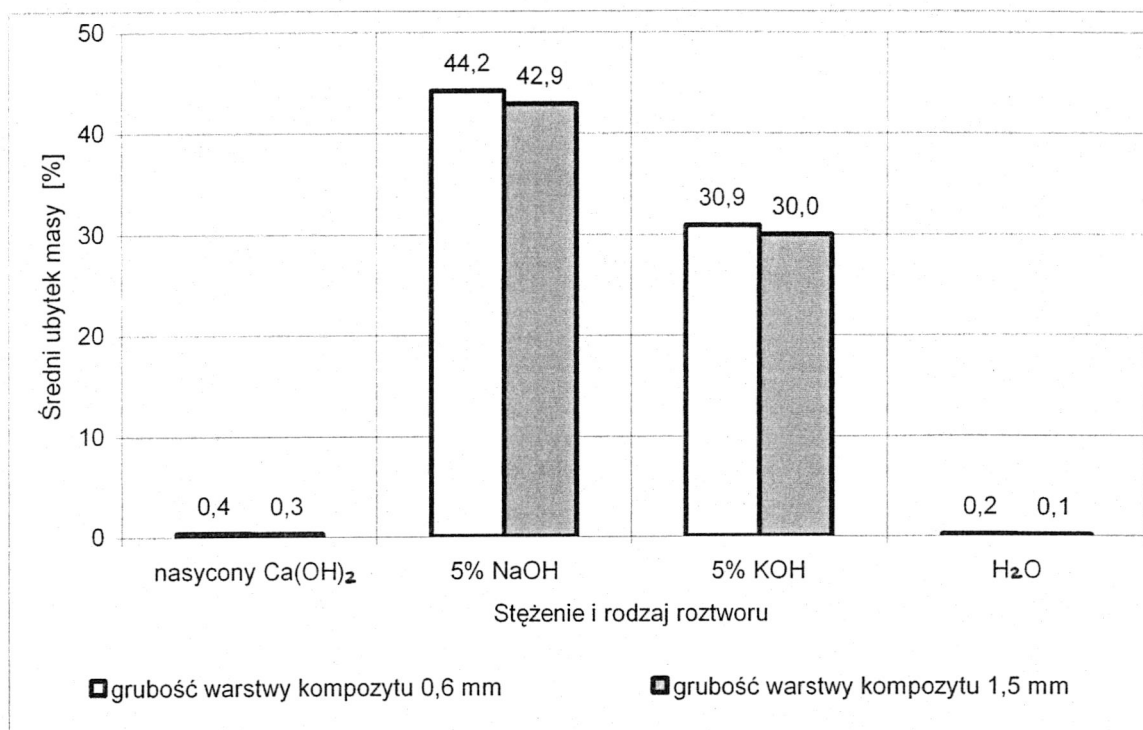
Podobne stwierdzenia do powyższych wynikają z rysunków 6,53 i 6,54, na których pokazano analogiczne rezultaty badań, jak na rysunkach 6.47 i 6.48, lecz dla betonu pokrytego warstwą wykonaną z polimerowego kompozytu siarkowego 3. Z porównania rezultatów zamieszczonych na tych rysunkach wynika jednak, że średni ubytek masy betonu jest mniejszy, gdy warstwę wykonano z polimerowego kompozytu siarkowego 2.



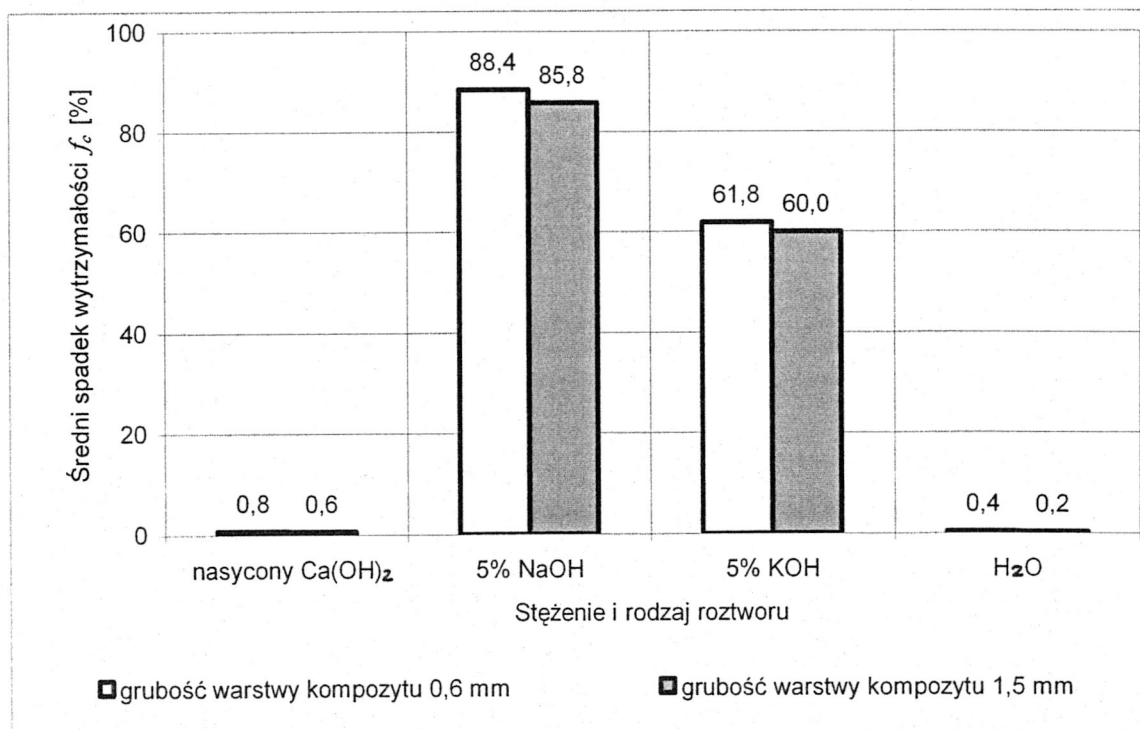
Rys. 6.43. Średni procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonego w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



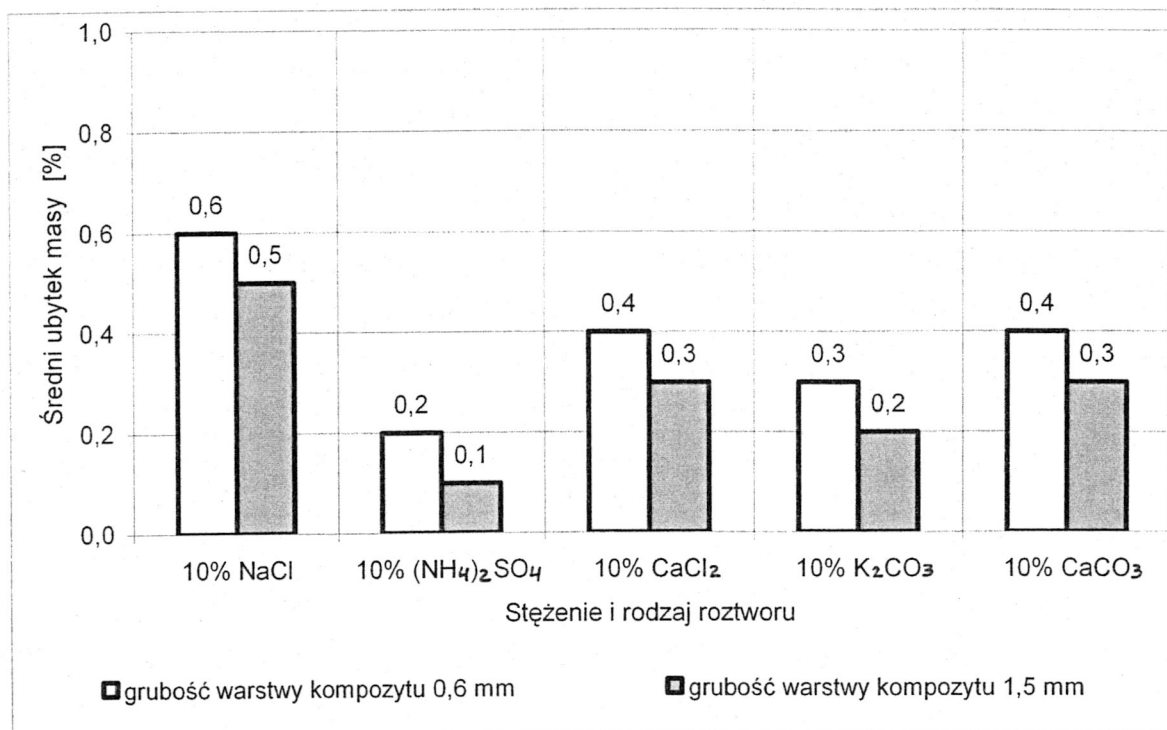
Rys. 6.44. Średni procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonego w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



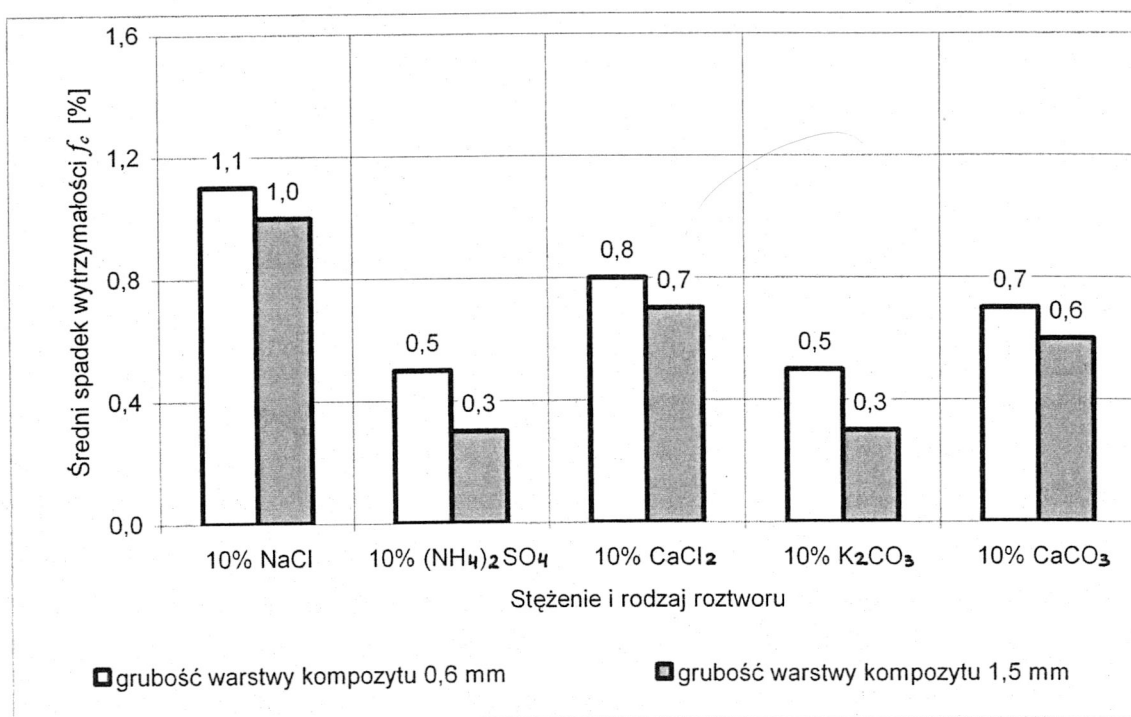
Rys. 6.45. Średni procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonego w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



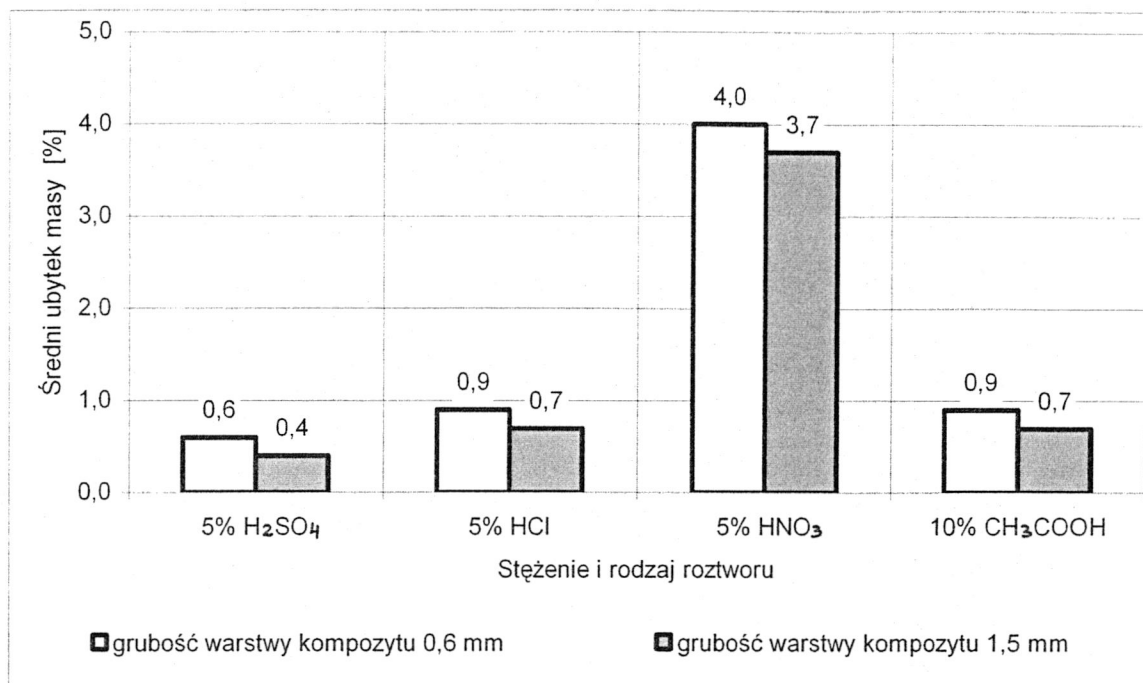
Rys. 6.46. Średni procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonego w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



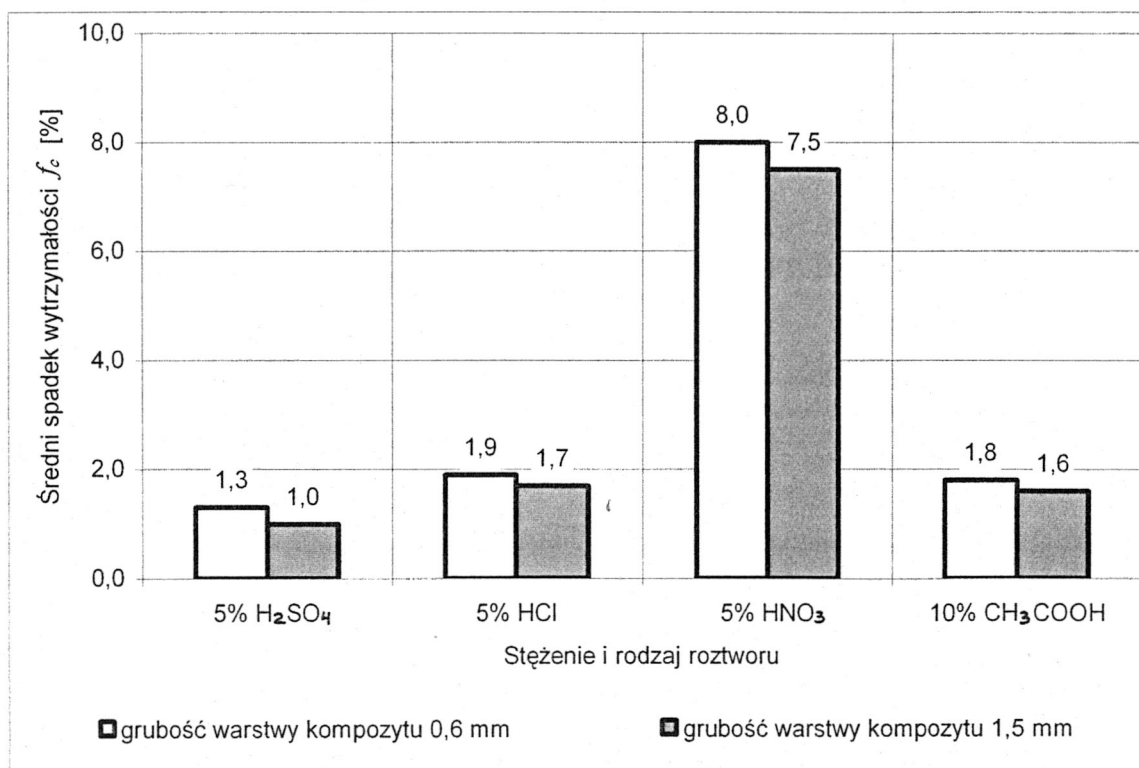
Rys. 6.47. Średni procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonego w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.



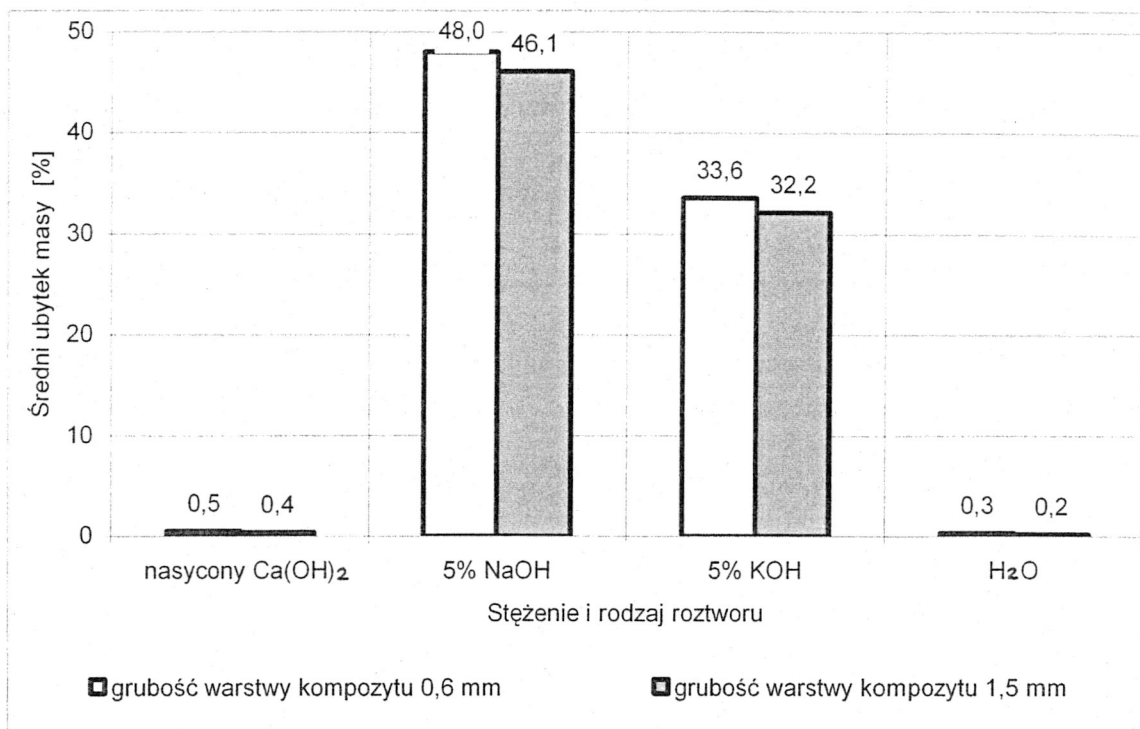
Rys. 6.48. Średni procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, zanurzonego w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.



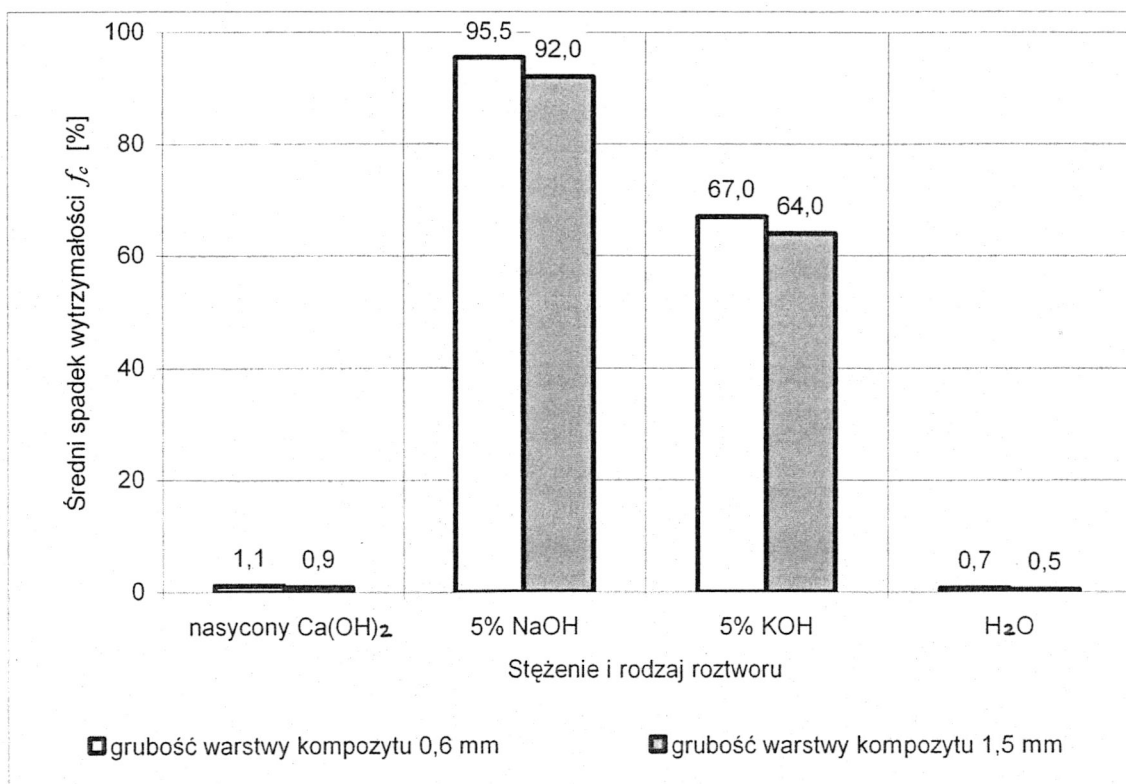
Rys. 6.49. Średni procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonego w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



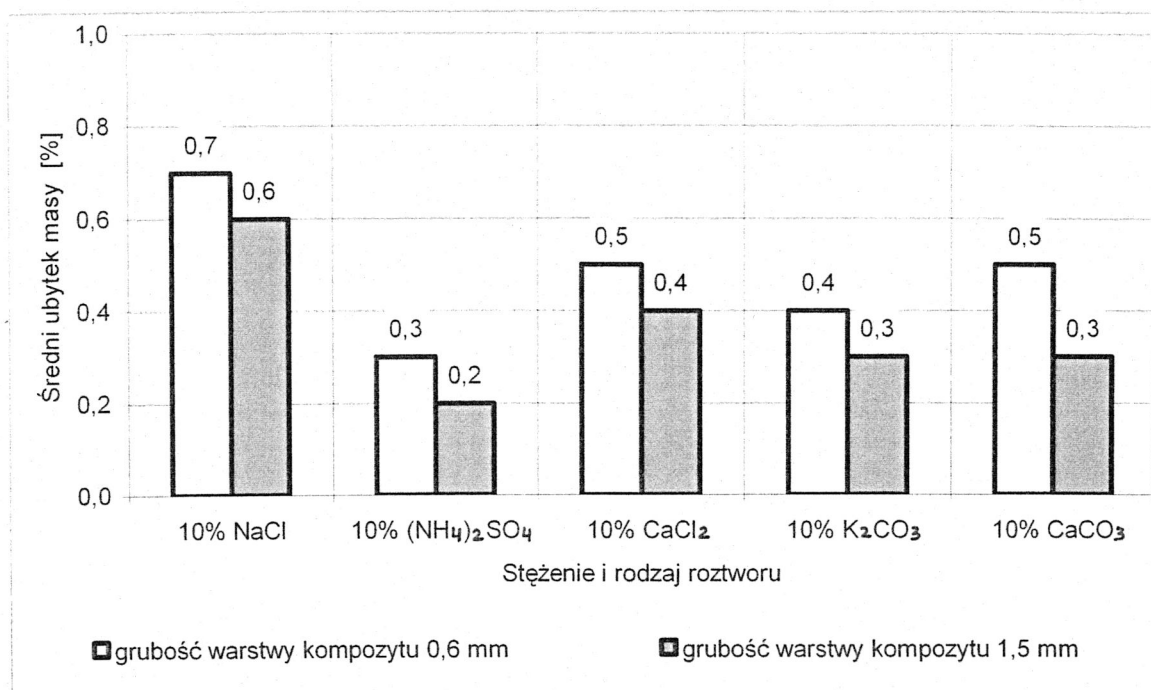
Rys. 6.50. Średni procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonego w roztworach wodnych kwasów przez okres 1 roku.



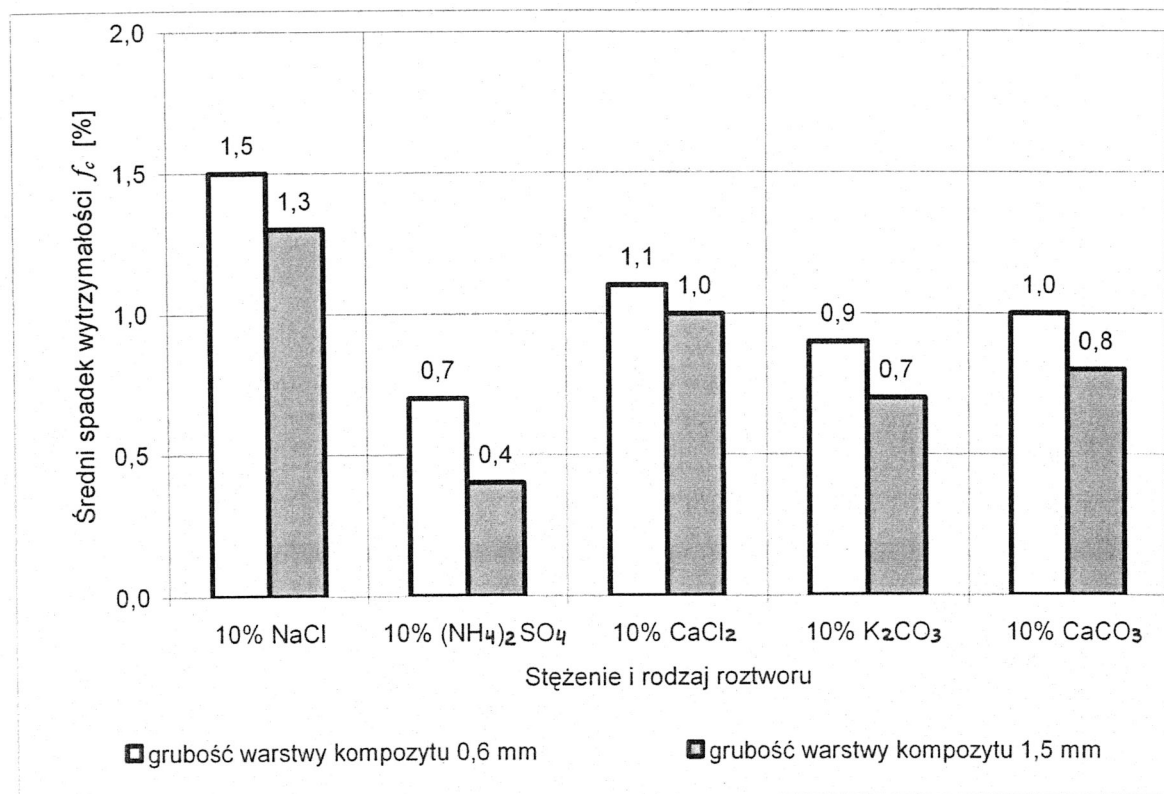
Rys. 6.51. Średni procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonego w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



Rys. 6.52. Średni procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonego w roztworach wodnych wodorotlenków i w wodzie przez okres 1 roku.



Rys. 6.53. Średni procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonego w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.



Rys. 6.54. Średni procentowy spadek wytrzymałości na ściskanie betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, zanurzonego w roztworach wodnych soli przez okres 1 roku.

6.4. Wyniki badań polaryzacyjnych krążków stalowych pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych

6.4.1. Rezultaty pomiaru gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego w funkcji grubości warstwy kompozytu

Na rysunku 6.55 przedstawiono, jak kształtuje się zależność gęstości prądu korozyjnego i_o dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o grubości 2,0 mm, i powierzchni czynnej wynoszącej $1,0 \text{ cm}^2$, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 lub 3, w funkcji grubości warstwy, po 1 godzinie badań. Grubość warstwy obydwu kompozytów mieściła się w przedziale od 0,2 mm do 2,0 mm. Rezultaty te zamieszczono także w załączniku w tabelach Z.3 i Z.4.

Z przedstawionych na tym rysunku zależności wynika, że średnia wartość gęstości prądu korozyjnego, bez względu na grubość warstwy, jest zawsze wyższa w przypadku polimerowego kompozytu siarkowego 3. Wraz ze wzrostem grubości warstwy obydwu kompozytów wyraźnie maleje wartość gęstości tego prądu, z tym, że przy grubości warstwy mieszczącej się w przedziale 0,6 – 1,5 mm tendencja spadkowa jest mniej wyraźna.

Natomiast na rysunku 6.56 pokazano jak kształtuje się zależność potencjału stacjonarnego E_o dla badanych krążków, pokrytych odpowiednio warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 lub 3, także w przedziale grubości warstwy 0,2 – 2,0 mm, po 1 godzinie badań.

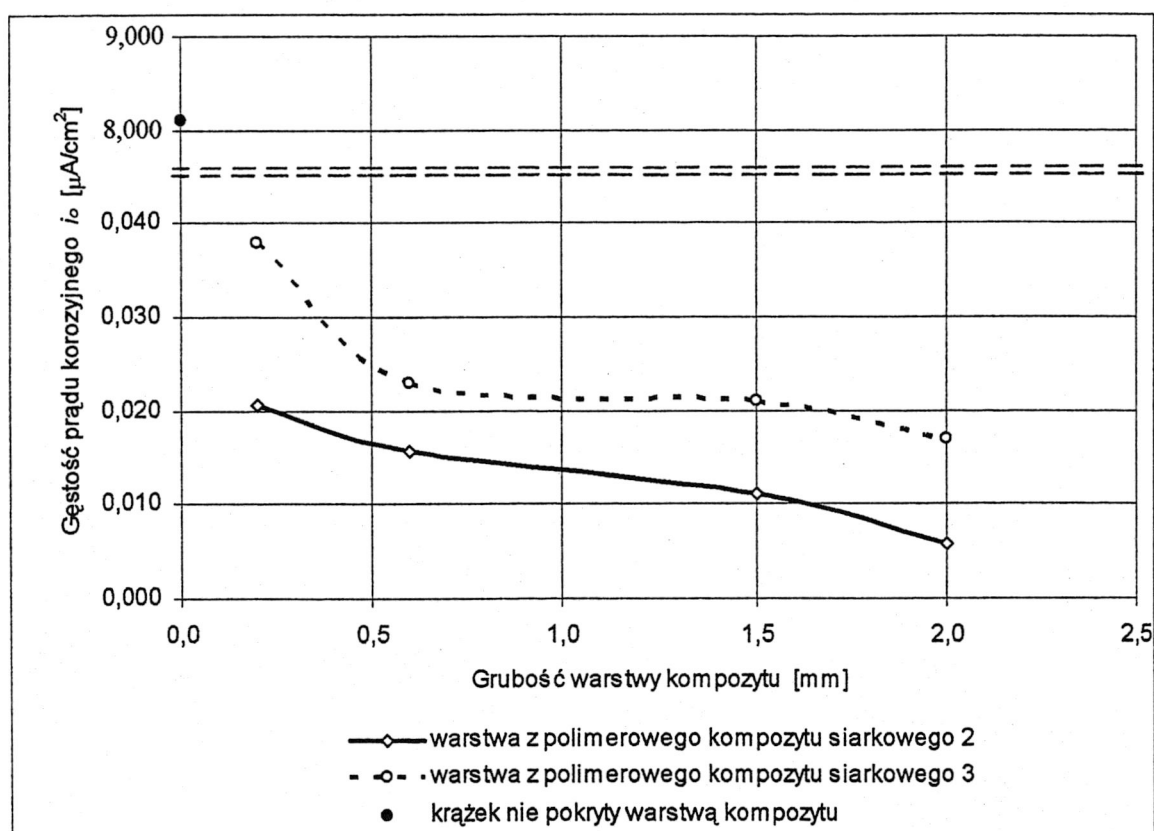
Z przedstawionych na tym rysunku zależności wynika, że bez względu na grubość warstwy kompozytu, potencjał ten ma nieco wyższą wartość w przypadku polimerowego kompozytu siarkowego 2. Ponadto, wraz ze wzrostem grubości warstwy rośnie wartość potencjału stacjonarnego E_o , dla obydwu kompozytów. Natomiast wartość tego potencjału w przypadku krążków porównawczych, nie pokrytych warstwą kompozytu siarkowego, jest stała i wynosi -393,7 mV.

Podobne stwierdzenia do wynikających z rysunku 6.55 wynikają także z rysunku 6.57, na którym pokazano jaki przebieg ma szybkość korozji H_t dla krążków, po 1 godzinie badań, także w funkcji grubości warstwy kompozytu 2 i 3. Wartości szybkości korozji obliczono z podanej niżej zależności (6.1) [61]:

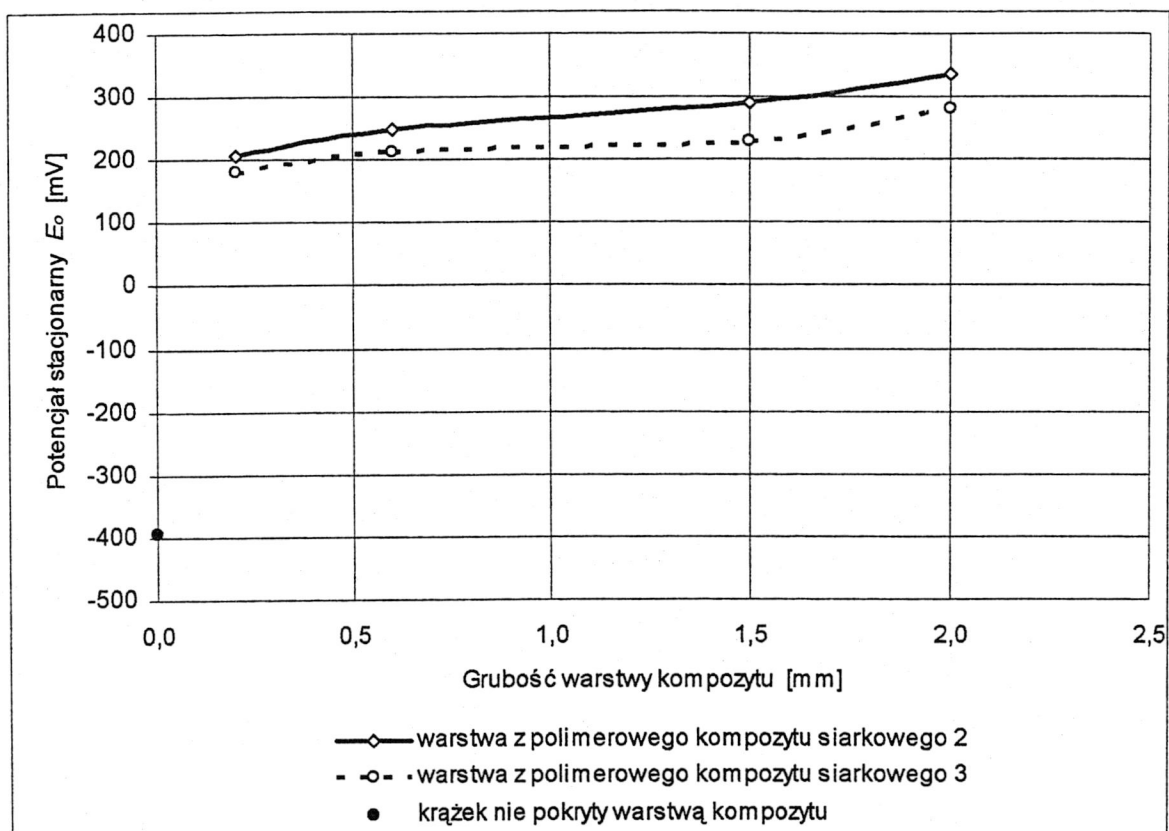
$$H_t = 1,123 \cdot k_o \cdot i_o \quad (6.1)$$

Z analizy rysunków 6.55 – 6.57 wynika, że wraz ze wzrostem grubości warstwy kompozytu 2 i 3, w przedziale od 0,2 mm do 2,0 mm, rośnie potencjał stacjonarny E_o , i maleje szybkość korozji H_t . Rezultaty te wskazują na to, że warstwa wykonana z tych kompozytów wykazuje własności ochronne stali zbrojeniowej przed korozją. Należy przypomnieć, że badania przedmiotowych krążków stalowych realizowane były w modelowym roztworze, odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi.

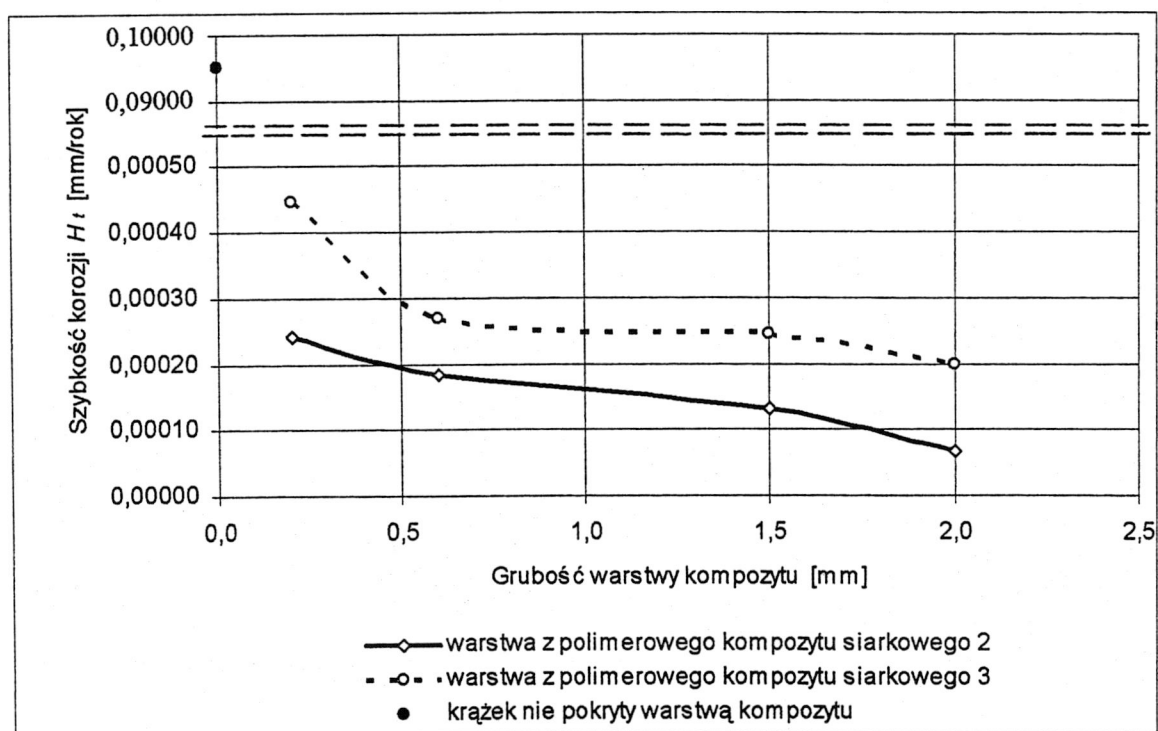
Na rysunkach 6.55 – 6.57 i w załączniku w tabelach Z.3 i Z.4 zamieszczono także rezultaty porównawczych badań polaryzacyjnych krążków stalowych, nie pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3. Z analizy tych rezultatów wynika, że wartości szybkości korozji takich krążków są o dwa trzy rzędy wyższe, w porównaniu z rezultatami uzyskanymi dla krążków stalowych pokrytych warstwą kompozytu 2 i 3.



Rys. 6.55. Zależność gęstości prądu korozyjnego dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, oraz krążków nie pokrytych warstwą tych kompozytów, w funkcji grubości warstwy, po 1 godzinie badań.



Rys. 6.56. Zależność potencjału stacjonarnego dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, oraz nie pokrytych warstwą tych kompozytów, w funkcji grubości warstwy, po 1 godzinie badań.



Rys. 6.57. Zależność szybkości korozji dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, oraz krążków nie pokrytych warstwą tych kompozytów, w funkcji grubości warstwy, po 1 godzinie badań.

6.4.2. Rezultaty pomiaru gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego w funkcji czasu, przy stałej grubości warstwy kompozytu

Na rysunku 6.58 pokazano jak zmienia się gęstość prądu korozyjnego i_o dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o grubości 2,0 mm, i powierzchni czynnej wynoszącej $1,0 \text{ cm}^2$, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3 o grubości 1,5 mm, w funkcji czasu. Rezultaty te zamieszczono także w załączniku w tabeli Z.3 i Z.4.

Z przedstawionych na tym rysunku zależności wynika, że gęstość prądu korozyjnego maleje w funkcji czasu, dla warstwy wykonanej z kompozytu 3 począwszy od wartości $0,0210 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ do wartości $0,0137 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Natomiast w przypadku kompozytu siarkowego 2 zaobserwowano w początkowym okresie badań tendencję wzrostową gęstości prądu korozyjnego. Po upływie około 30 godzin, tendencja ta uległa zmianie na spadkową. Po upływie 72 godzin od momentu rozpoczęcia pomiarów wartości gęstości tego prądu ustabilizowały się na poziomie zbliżonym do około $0,0135 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$.

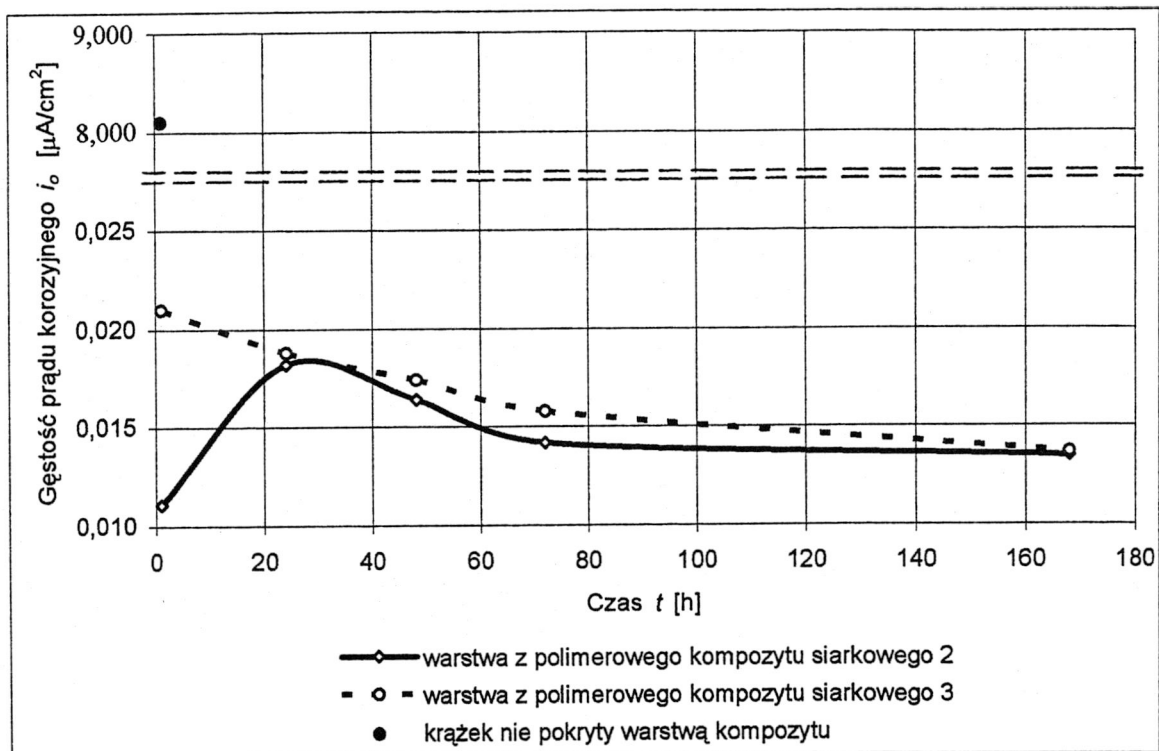
Natomiast na rysunku 6.59 przedstawiono jak kształtuje się zależność potencjału stacjonarnego E_o dla przedmiotowych krążków, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3 o grubości 1,5 mm, w funkcji czasu.

Z przedstawionych na tym rysunku zależności wynika, że potencjał ten ma wyższą wartość w przypadku warstwy wykonanej z polimerowego kompozytu siarkowego 2. Ponadto wynika, że wraz z upływem czasu wolno rośnie wartość potencjału E_o , zarówno dla krążków pokrytych warstwą kompozytu 2 jak i 3.

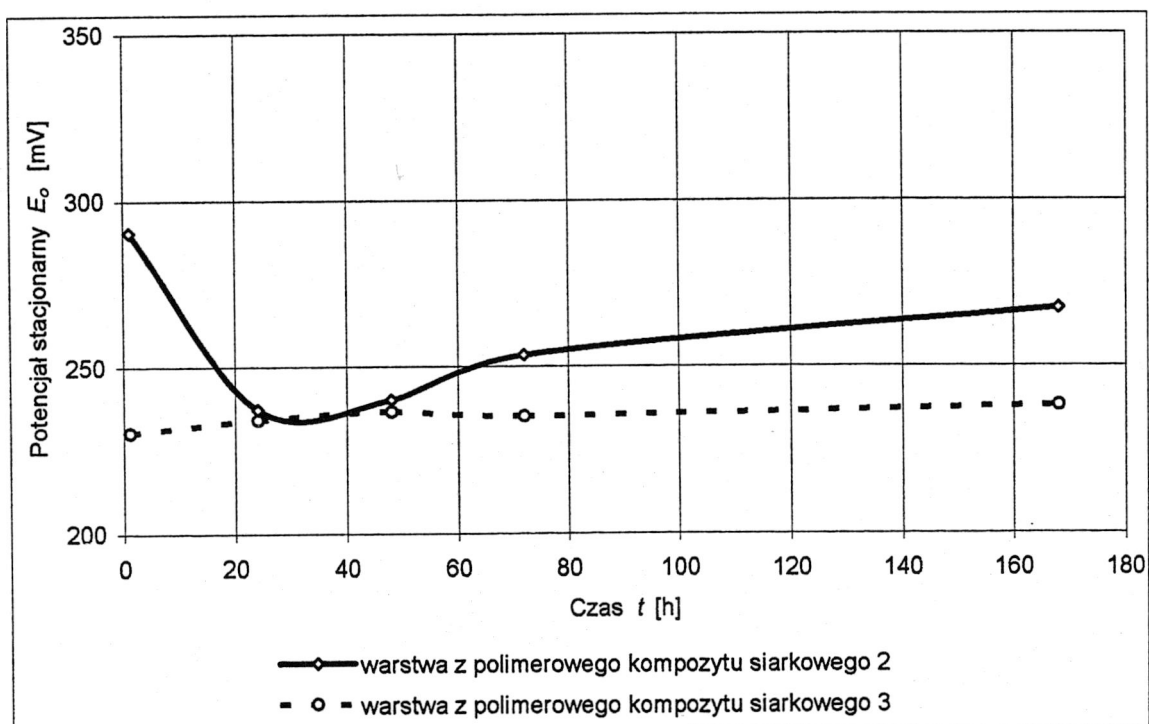
Z kolei na rysunku 6.60 pokazano jak kształtuje się szybkość korozji H_t dla badanych krążków, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3 o grubości 1,5 mm, także w funkcji czasu. Wartości szybkości tej korozji także obliczono z zależności (6.1), podanej w punkcie 6.4.1.

Z analizy tego rysunku wynika, że wraz z upływem czasu maleje szybkość korozji H_t , dla krążków pokrytych warstwą polimerowego kompozytu 3. Dla krążków pokrytych warstwą kompozytu 2 także ona maleje, ale dopiero po około 30 godzinach, licząc od momentu rozpoczęcia badań. Świadczy to o tym, że warstwa wykonana z obydwu badanych kompozytów, ale zwłaszcza z kompozytu 3, wykazuje własności ochronne stali zbrojeniowej przed korozją, w modelowym roztworze, odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi. Świadczy o tym także podana na tym rysunku wartość średnia korozji krążków nie pokrytych tymi kompozytami

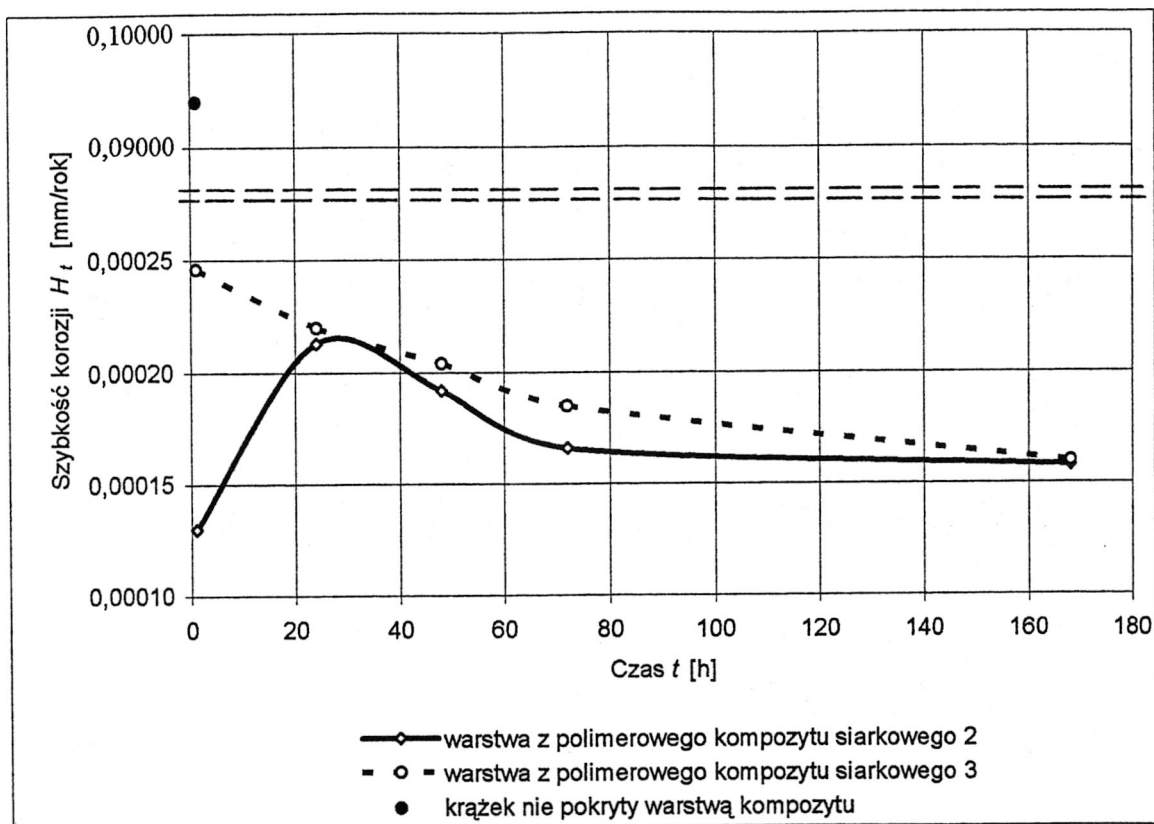
(po 1 godzinie badań). Jest ona przynajmniej o dwa rzędy wyższa, w porównaniu z rezultatami uzyskanymi dla krążków pokrytych warstwą kompozytów 2 i 3.



Rys. 6.58. Zależność gęstości prądu korozyjnego dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, o grubości 1,5 mm, w funkcji czasu badań.



Rys. 6.59. Zależność potencjału stacjonarnego dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3, o grubości 1,5 mm, w funkcji czasu badań.



Rys. 6.60. Zależność szybkości korozji dla krążków wyciętych z prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 10 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3 o grubości 1,5 mm, oraz krążków nie pokrytych warstwą tych kompozytów po 1 godzinie badań, w funkcji czasu badań.

6.5. Rezultaty badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych pokrytych polimerowymi kompozytami siarkowymi

Na rysunku 6.61 przedstawiono jak kształtuje się zależność natężenia prądu korozyjnego I_o w funkcji czasu, w przedziale czasu 1 – 3 godzin, i w funkcji rosnącego naprężenia rozciągającego σ_a od 0 MPa do 194,5 MPa w prętach zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm. Chodzi o pręty pokryte warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubościach 0,5 mm i 1,5 mm. Natomiast na rysunku 6.62 pokazano analogiczne rezultaty badań, lecz zrealizowane w przedziale czasu 3 – 168 godzin, przy stałej wartości naprężenia rozciągającego σ_a panującego w badanych prętach, wynoszącej 194,5 MPa.

Z analizy tych rysunków, a także rezultatów zamieszczonych w załączniku w tabelach Z.5, Z.6 i Z.10 wynika, że w pierwszych trzech godzinach badań wraz ze wzrostem naprężenia rozciągającego σ_a , rośnie natężenie prądu korozyjnego, w przypadku warstwy kompozytu o grubości 0,5 mm. Po osiągnięciu w prętach zbrojeniowych naprężenia rozciągającego σ_a równego 194,5 MPa, w przedziale czasu 3 – 168 godzin

następuje wahanie się wartości natężenia tego prądu. Ostatecznie, po około 90 godzinach od chwili rozpoczęcia badań natężenie to zaczyna spadać i po upływie 168 godzin wynosi około $4 \mu\text{A}$. Natomiast w przypadku warstwy o grubości 1,5 mm, wartość badanego natężenia prądu korozyjnego w bardzo małym stopniu zależna była zarówno od czasu oraz od rosnącego naprężenia rozciągającego, panującego w prętach zbrojeniowych. Utrzymywała się ona na niemal niezmiennym poziomie, w przedziale $0,594 - 0,788 \mu\text{A}$.

Podobne rezultaty badań do opisanych wyżej zawierają rysunki 6.63 – 6.66, na których pokazano kolejno kształtowanie się zależności gęstości prądu korozyjnego i_o i szybkości korozji H_t , dla przedmiotowych prętów zbrojeniowych rozciąganych, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubościach 0,5 mm i 1,5 mm. W przypadku szybkości korozji, jej zmianę w funkcji czasu, opisują równania podane na rysunkach 6.65 i 6.66. Z rysunków tych wynika, że szybkość korozji utrzymywała się na bardzo niskim poziomie w całym czasie badania. Jest ona niższa w przypadku prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą kompozytu o grubości 1,5 mm. Jak wynika z rysunków 6.65 i 6.66, dla prętów zbrojeniowych nie pokrytych warstwą tego kompozytu szybkość korozji jest wyższa o trzy rzędy.

Z kolei na rysunku 6.67 i 6.68 przedstawiono zależność potencjału stacjonarnego E_o dla badanych prętów zbrojeniowych, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubościach 0,5 mm i 1,5 mm, w funkcji czasu i naprężenia rozciągającego. Na rysunkach tych pokazano także, dla porównania, jak kształtuje się potencjał stacjonarny E_o w analogicznych prętach zbrojeniowych, lecz nie pokrytych warstwą tego kompozytu. Wszystkie te zależności opisują równania podane na tych rysunkach.

Z przedstawionych rezultatów wynika, że wraz ze wzrostem naprężenia rozciągającego σ_a do wartości 194,5 MPa, potencjał E_o nieznacznie maleje, jeśli pręt pokryty jest warstwą o grubości 0,5 mm. Po osiągnięciu w prętach zbrojeniowych naprężenia rozciągającego σ_a równego 194,5 MPa, zaobserwowano wraz z upływem czasu niewielki wzrost potencjału stacjonarnego. Natomiast w przypadku warstwy ochronnej o grubości 1,5 mm, potencjał E_o utrzymuje się przez cały okres badań na stałym poziomie zbliżonym do 0 mV. Również wartość tego potencjału dla prętów porównawczych nie pokrytych warstwą kompozytu 2, była generalnie stała w czasie badań, ale zdecydowanie odbiegająca od 0 mV.

Natomiast na rysunkach 6.69 i 6.70, 6.71 i 6.72, 6.73 i 6.74 oraz 6.75 i 6.76 pokazano analogiczne rezultaty badań polaryzacyjnych, do pokazanych na rysunkach 6.61–6.68, lecz dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą o

grubościach 0,5 mm i 1,5 mm z polimerowego kompozytu siarkowego 3. Rezultaty te zamieszczone są także w załączniku w tabelach Z.8, Z.9 i Z.11.

Z rysunków 6.69 i 6.70 wynika, że wraz z upływem czasu i wzrostem naprężenia rozciągającego w prętach zbrojeniowych od 0 do 194,5 MPa, natężenie prądu korozyjnego rośnie w przypadku obydwu badanych grubości warstw kompozytu. Następnie po osiągnięciu w prętach zbrojeniowych naprężenia rozciągającego σ_a równego 194,5 MPa, w przedziale czasu 3 – 168 godzin zaobserwowano początkowo wzrost, a następnie spadek wartości natężenia tego prądu, w przypadku grubości warstwy wynoszącej 0,5 mm. Ostatecznie, po upływie 168 godzin wartość tego parametru wyniosła około 5 μA . Natomiast w przypadku warstwy o grubości 1,5 mm, wartość natężenia prądu korozyjnego w przedziale czasu 1 – 3 godzin wzrosła od 0,712 μA do 4,205 μA , a następnie w bardzo małym stopniu zmieniała się w czasie badań. Utrzymywała się ona na poziomie mieszczącym się w przedziale 4,205 – 3,397 μA .

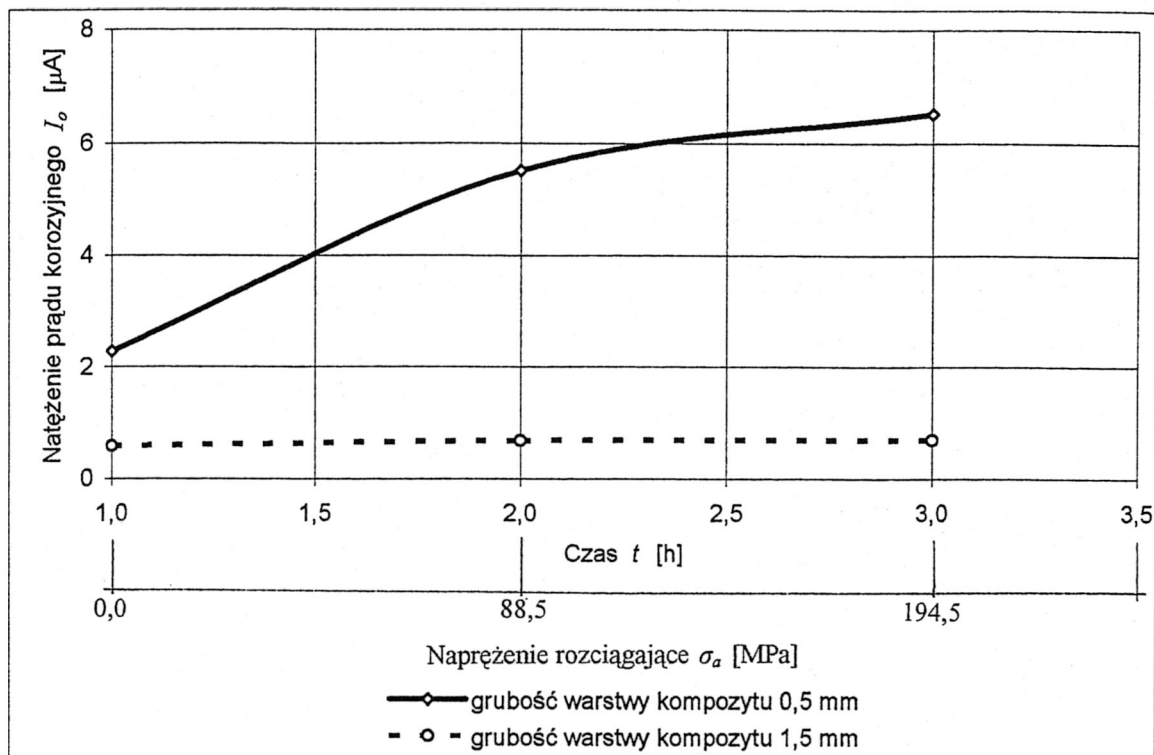
Podobne rezultaty badań, do pokazanych na rysunkach 6.69 i 6.70, zawierają rysunki 6.71 i 6.72 oraz 6.73 i 6.74, na których przedstawiono kolejno rezultaty gęstości prądu korozyjnego i_o i szybkości korozji H_t dla przedmiotowych prętów zbrojeniowych rozciąganych, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, o grubościach 0,5 mm i 1,5 mm. Pokazane na rysunkach 6.73 i 6.74 zależności szybkości korozji opisano równaniami. Równania te podano na tych rysunkach. Jak można zauważyć, szybkość korozji H_t w przypadku prętów pokrytych warstwą tego kompozytu, o grubości 1,5 mm, ustabilizowała się po upływie trzech godzin, od chwili rozpoczęcia badań, na bardzo niskim poziomie. Dla prętów nie pokrytych kompozytem była ona natomiast o dwa rzędy wyższa.

Z kolei na rysunkach 6.75 i 6.76 przedstawiono zależność potencjału stacjonarnego E_o dla badanych prętów zbrojeniowych, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, o grubościach 0,5 mm i 1,5 mm, w funkcji czasu i naprężenia rozciągającego. Na rysunkach tych pokazano także, dla porównania, jaki potencjał stacjonarny E_o występuje w porównawczych prętach zbrojeniowych, nie pokrytych warstwą tego kompozytu. Wszystkie te zależności opisują równania, podane na tych rysunkach.

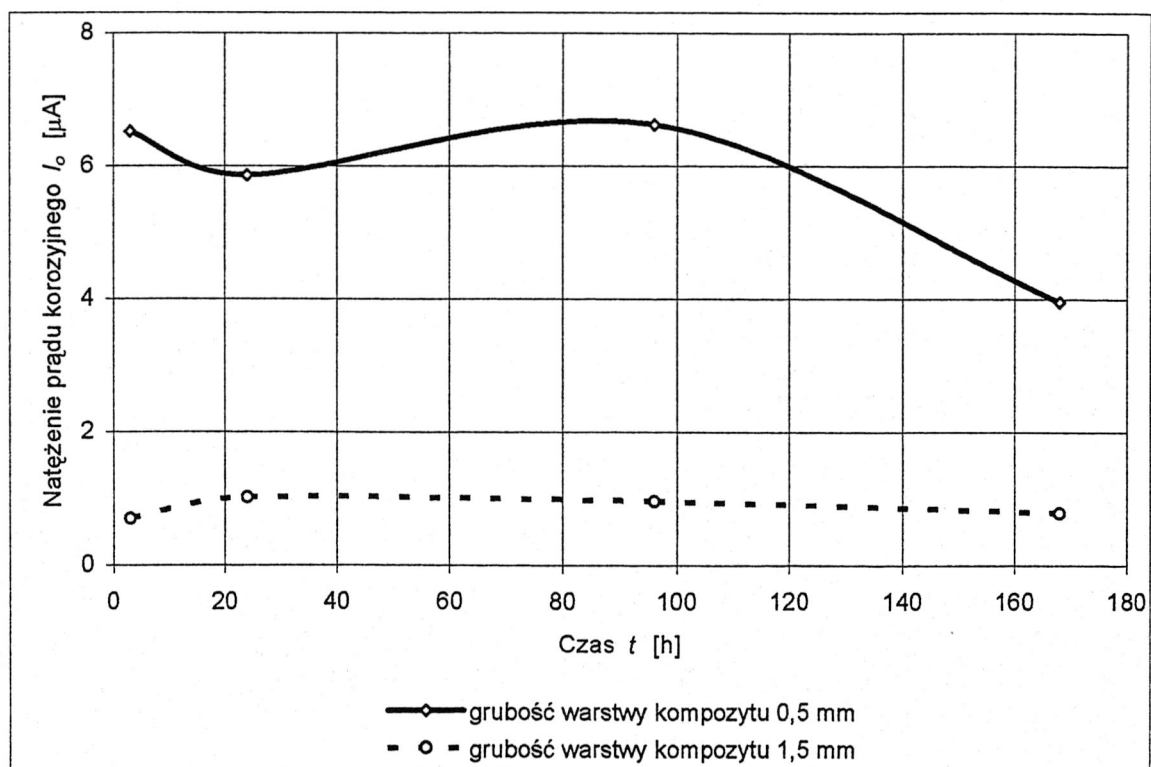
Z przedstawionych rezultatów wynika, że wraz ze wzrostem naprężenia rozciągającego σ_a od 0 do 194,5 MPa, E_o nieznacznie maleje, w przypadku warstwy kompozytu o grubości 0,5 mm. Po osiągnięciu w prętach zbrojeniowych naprężenia rozciągającego σ_a równego 194,5 MPa, zaobserwowano wraz z upływem czasu niewielki

wzrost tego potencjału. Natomiast w przypadku warstwy kompozytu o grubości 1,5 mm, potencjał E_o oscyluje przez cały okres badań na niemal niezmiennym poziomie.

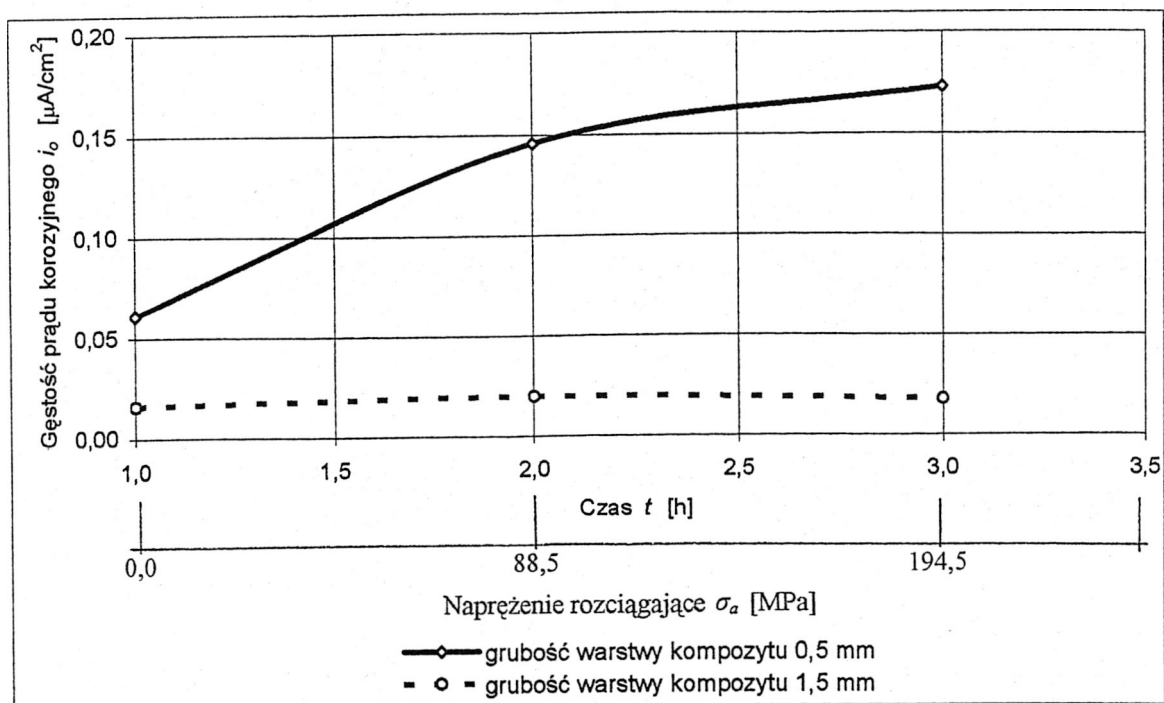
W zakończeniu analizy warto podkreślić, że utrzymująca się na bardzo niskim poziomie szybkość korozji, w przypadku badanych prętów pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i 3 o grubości 1,5 mm jest zjawiskiem korzystnym, pozwalającym uznać taką warstwę za przydatną w ochronie stali zbrojeniowej przed korozją, w modelowym roztworze odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi. Jak wykazały badania, szybkość korozji prętów zbrojeniowych nie pokrytych warstwą tych kompozytów jest diametralnie wyższa.



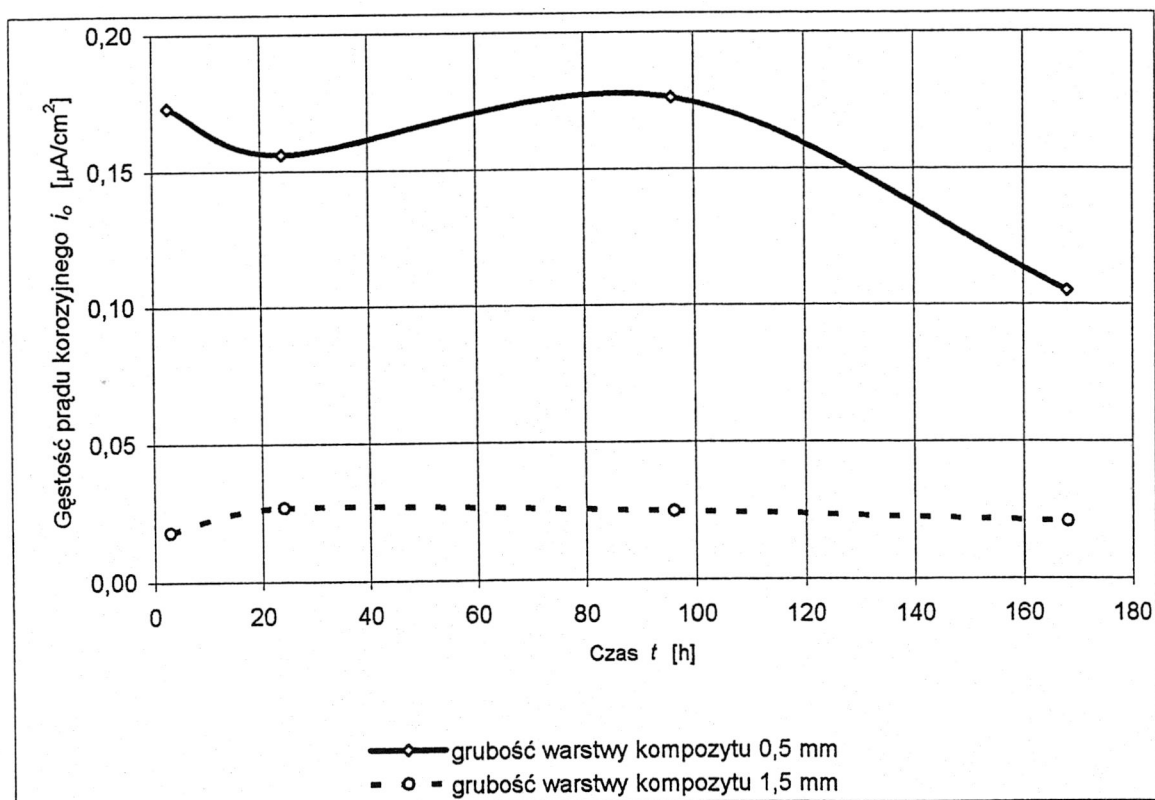
Rys. 6.61. Zależność natężenia prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



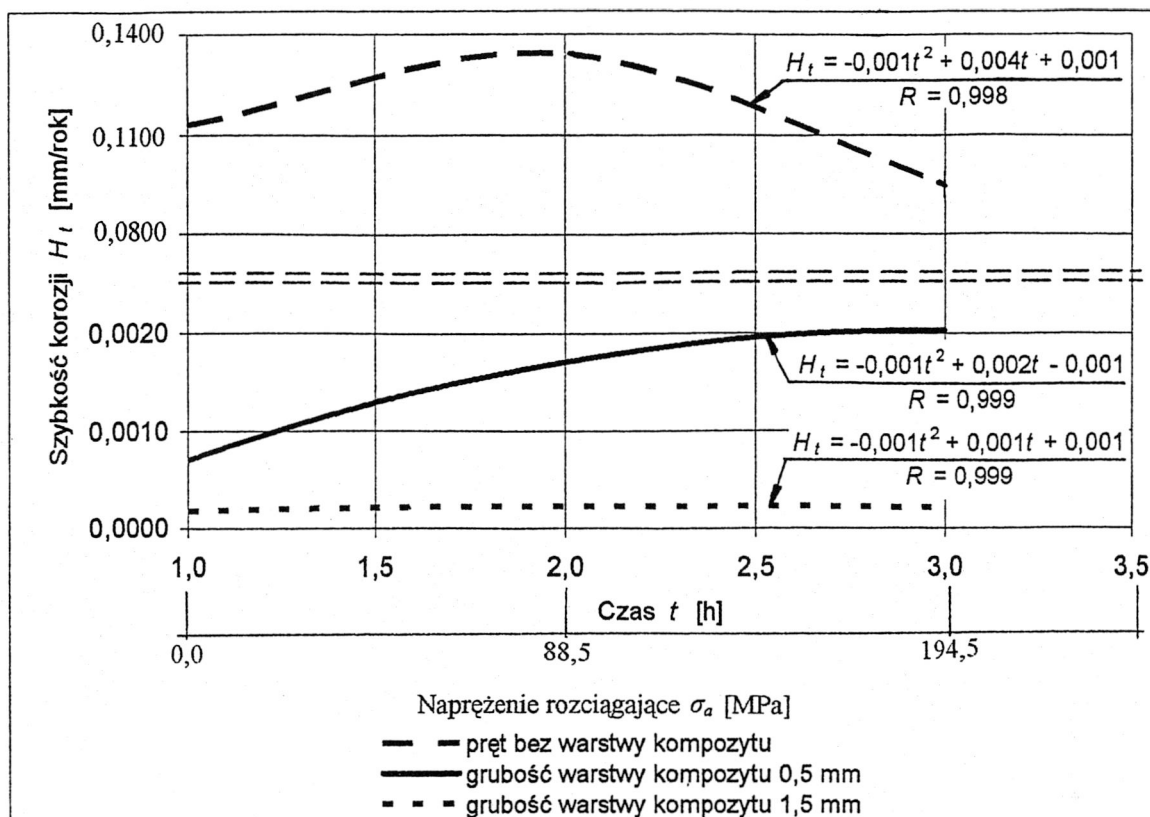
Rys. 6.62. Zależność natężenia prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



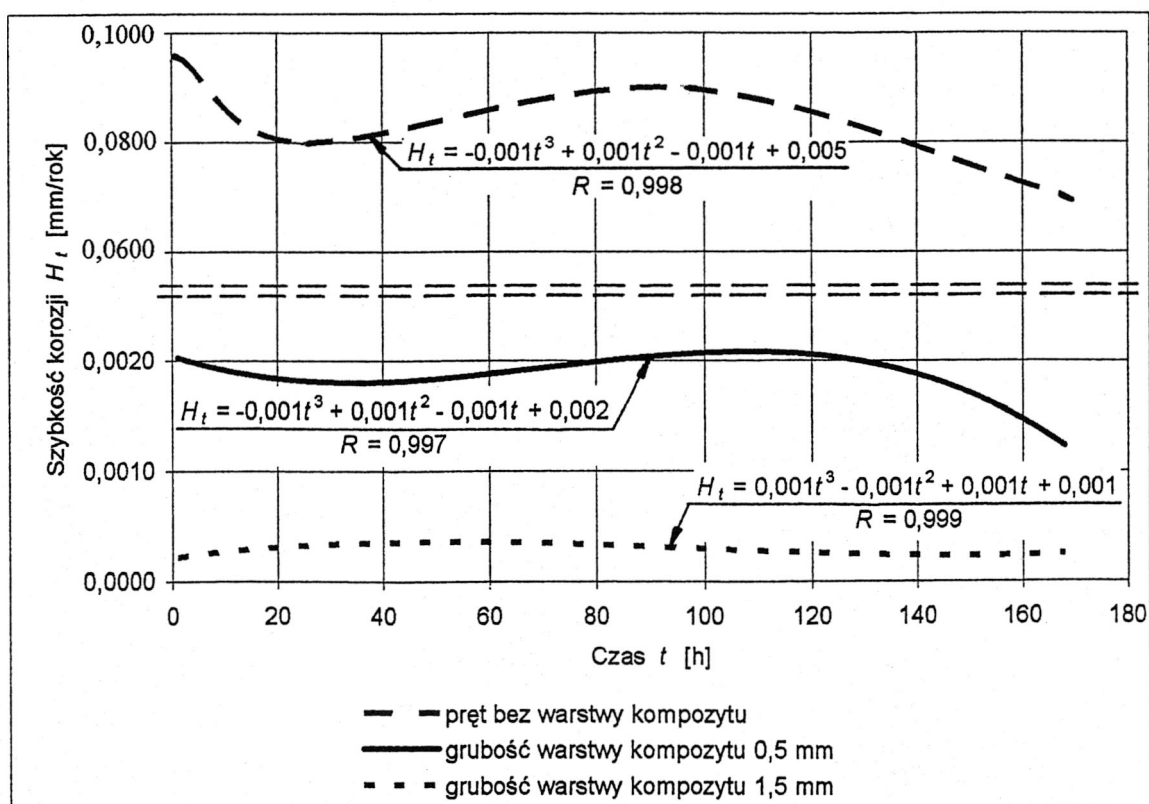
Rys. 6.63. Zależność gęstości prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



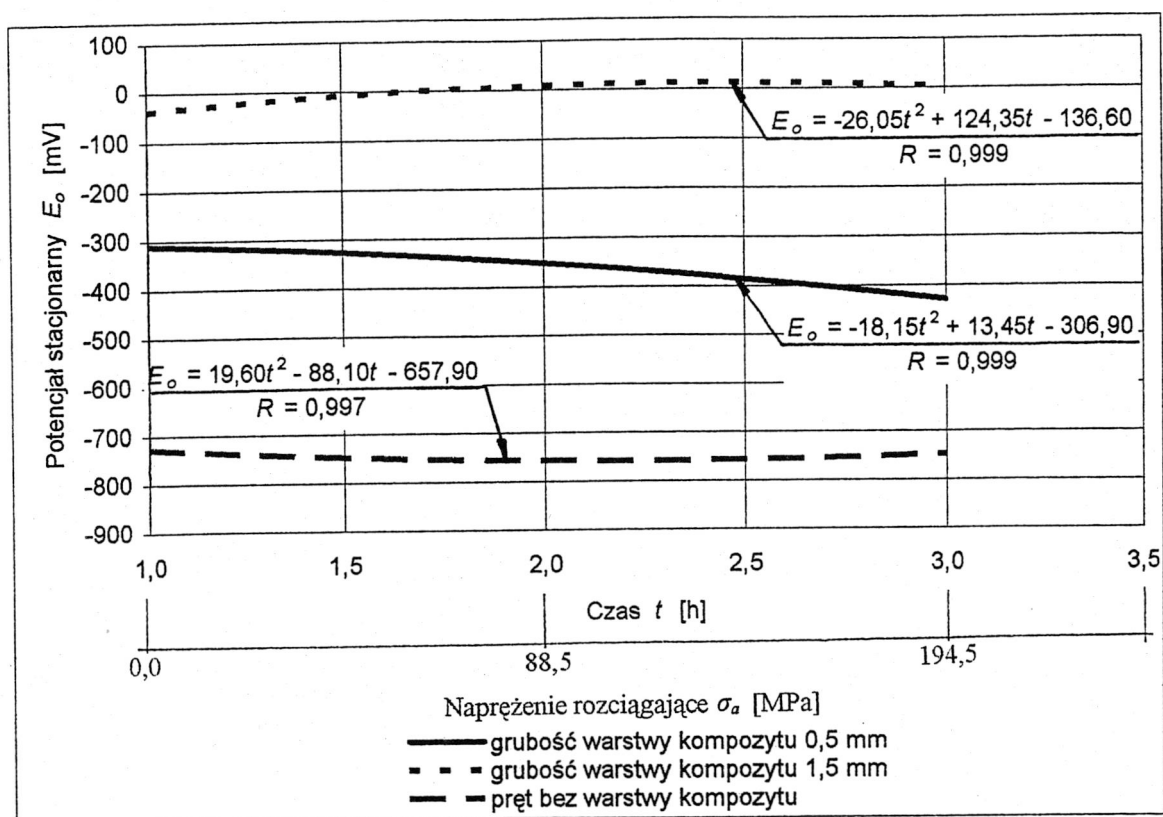
Rys. 6.64. Zależność gęstości prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



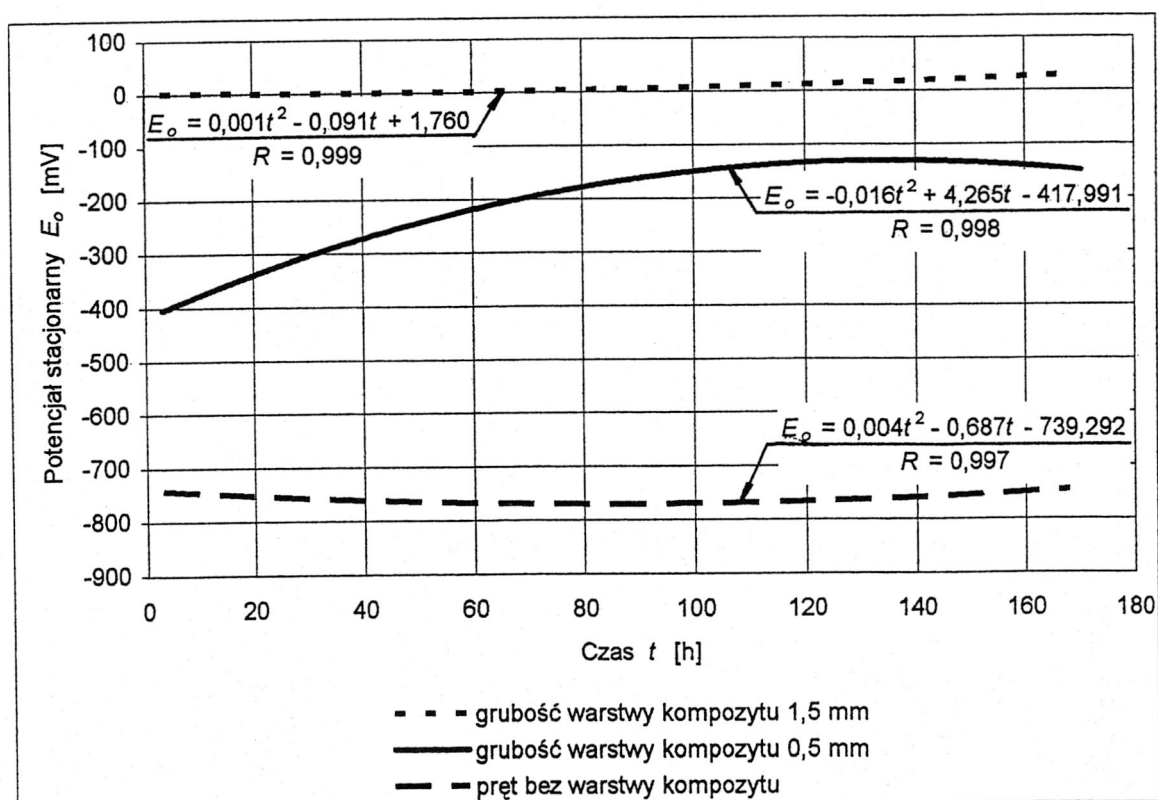
Rys. 6.65. Zależność szybkości korozji dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



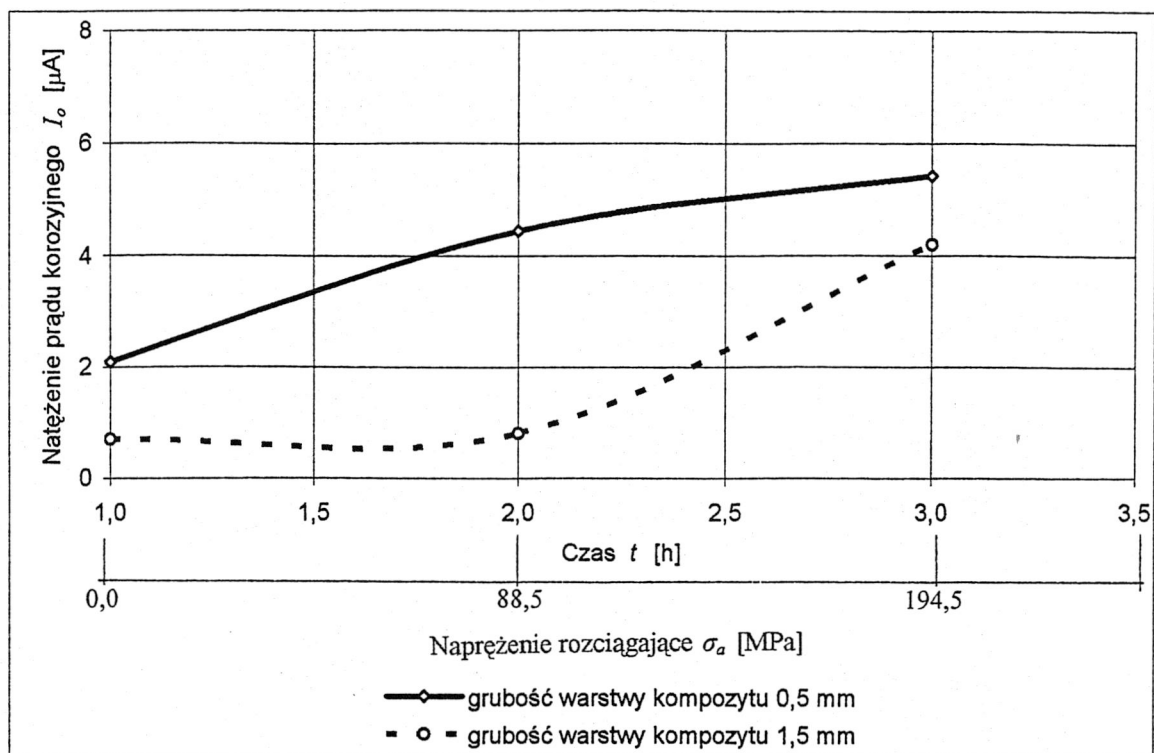
Rys. 6.66. Zależność szybkości korozji dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



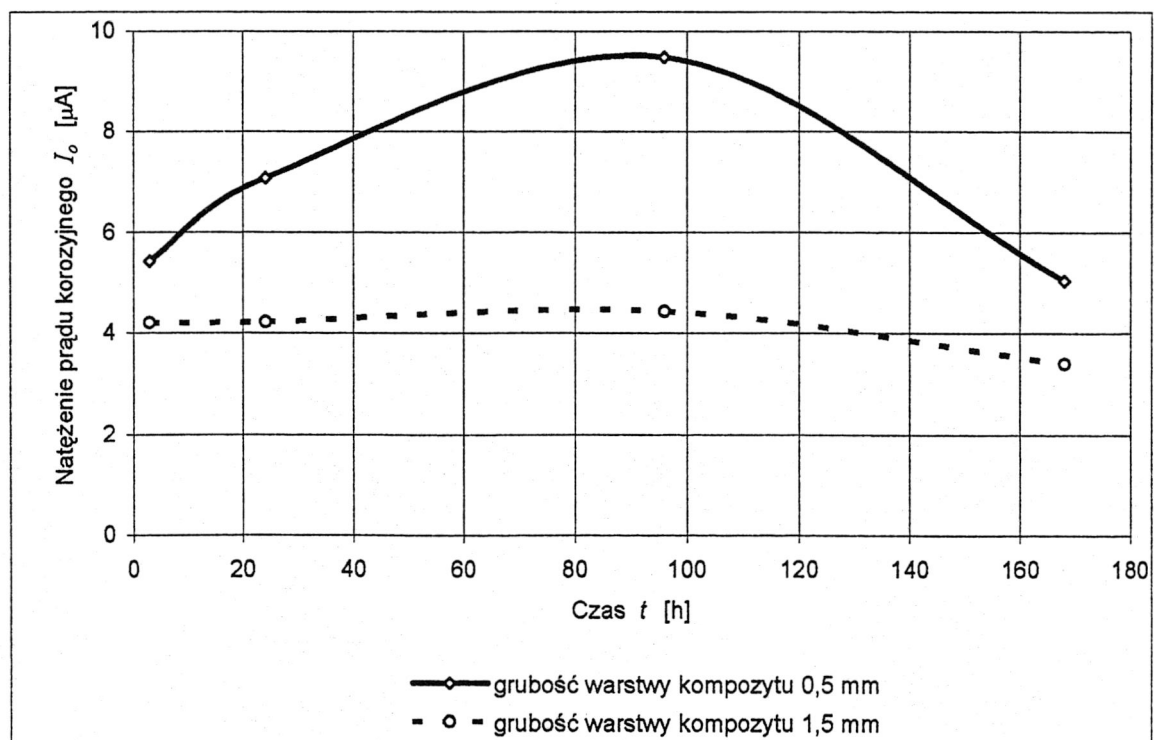
Rys. 6.67. Zależność potencjału stacjonarnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



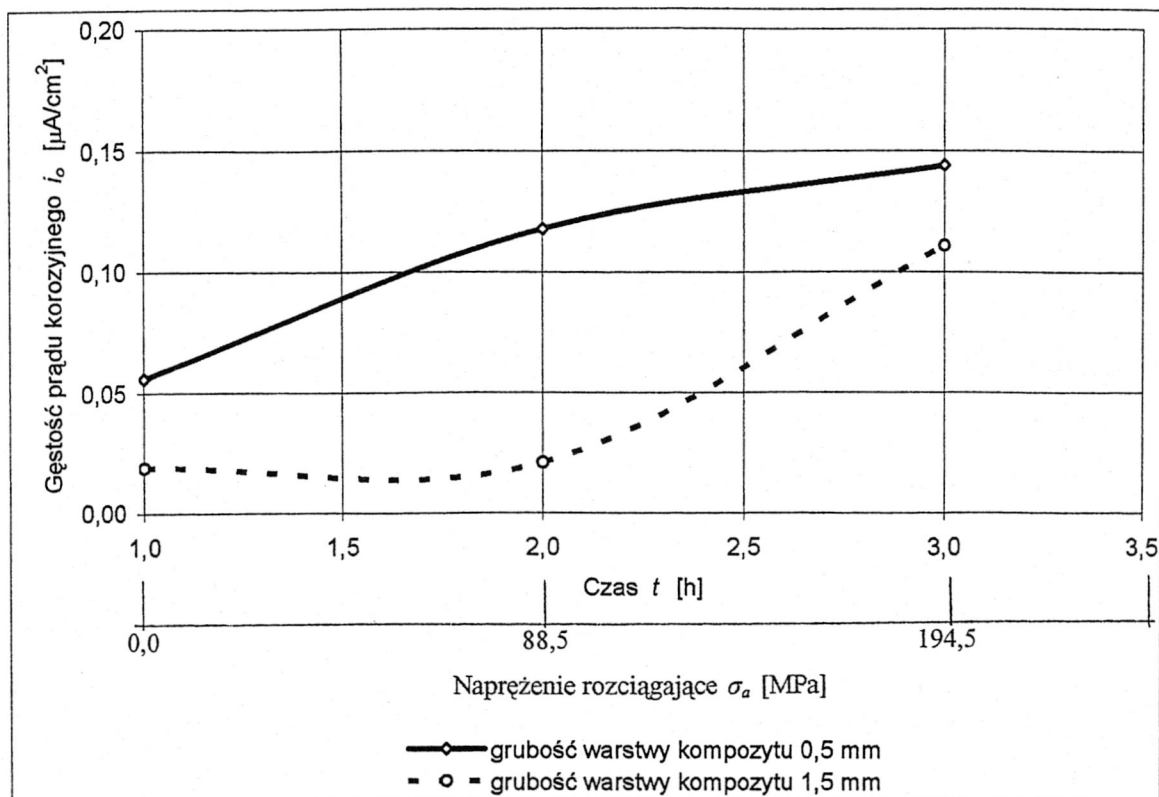
Rys. 6.68. Zależność potencjału stacjonarnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



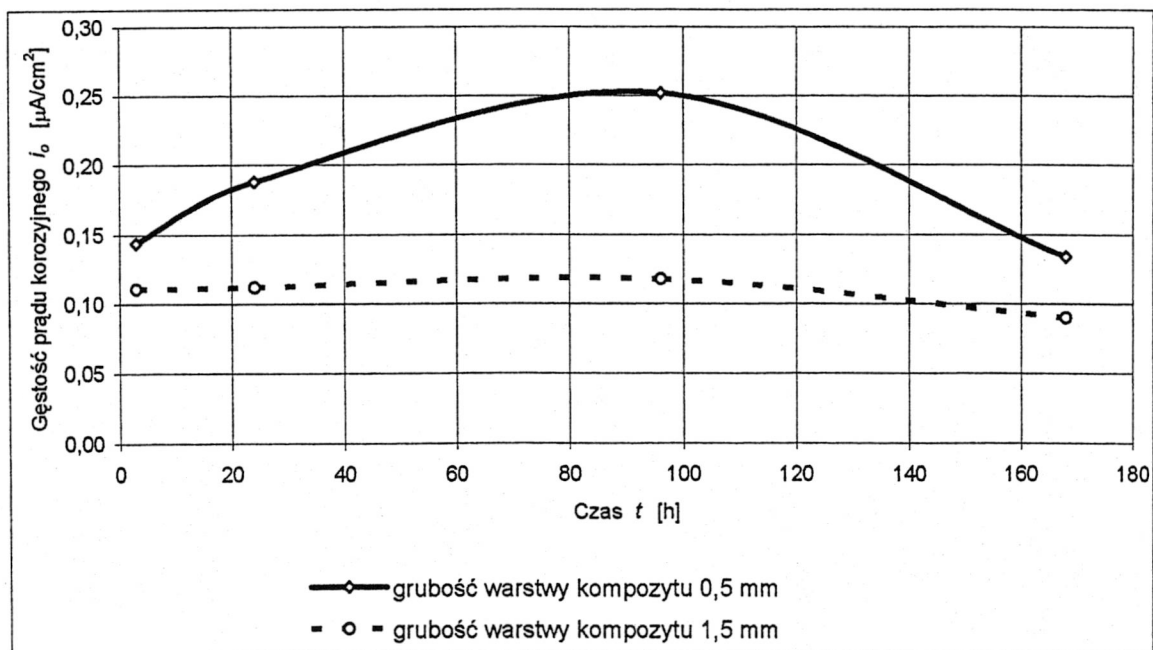
Rys. 6.69. Zależność natężenia prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



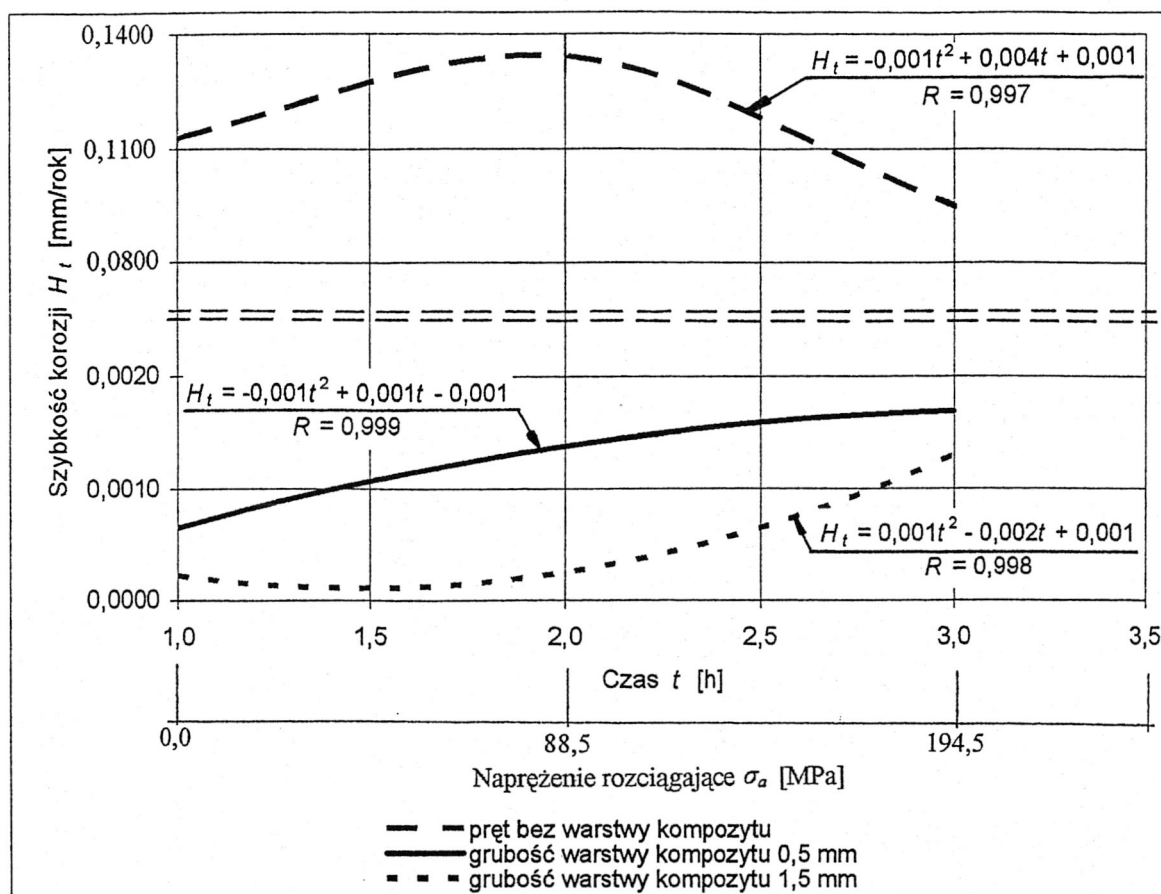
Rys. 6.70. Zależność natężenia prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



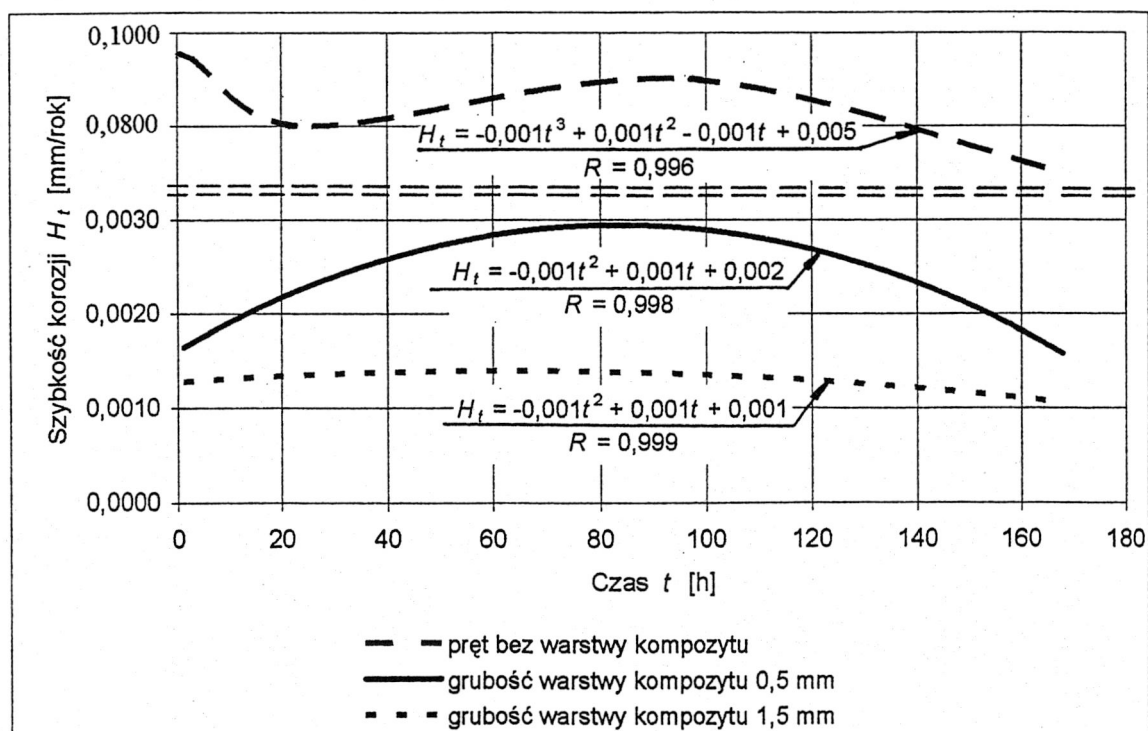
Rys. 6.71. Zależność gęstości prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



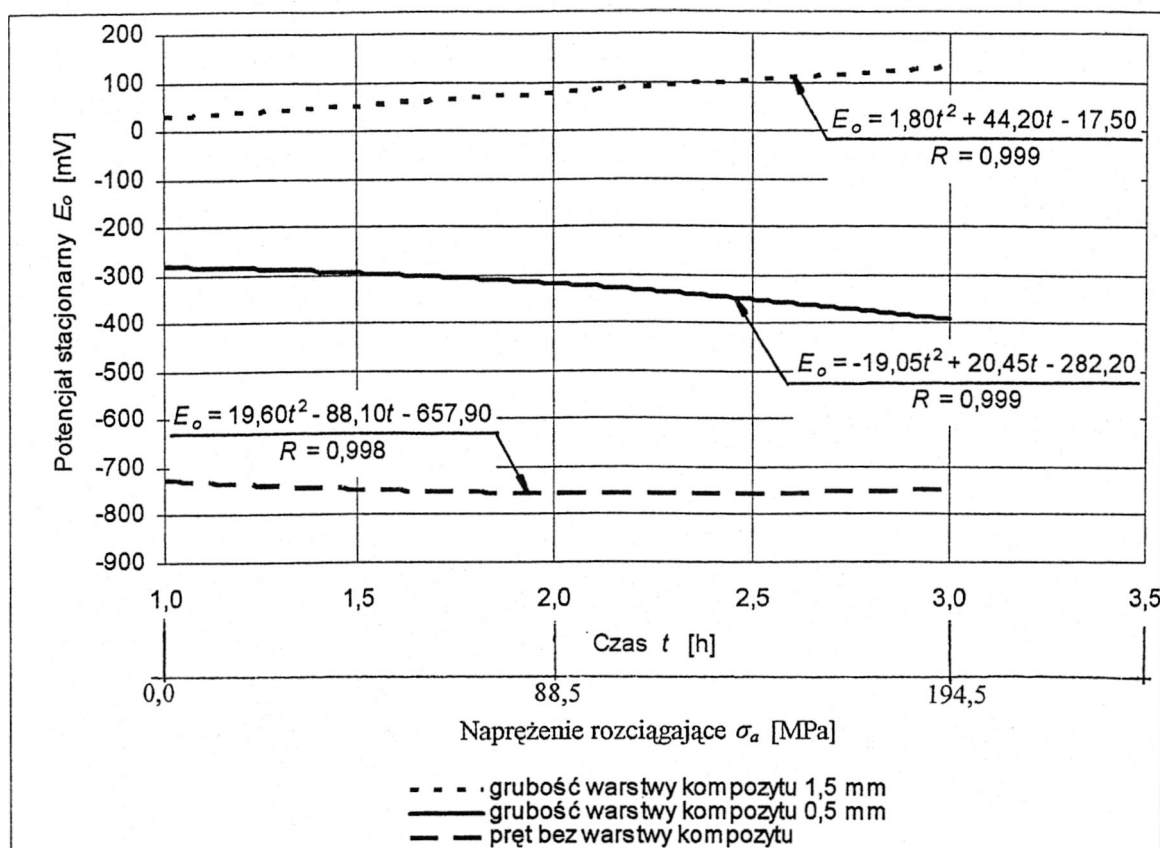
Rys. 6.72. Zależność gęstości prądu korozyjnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



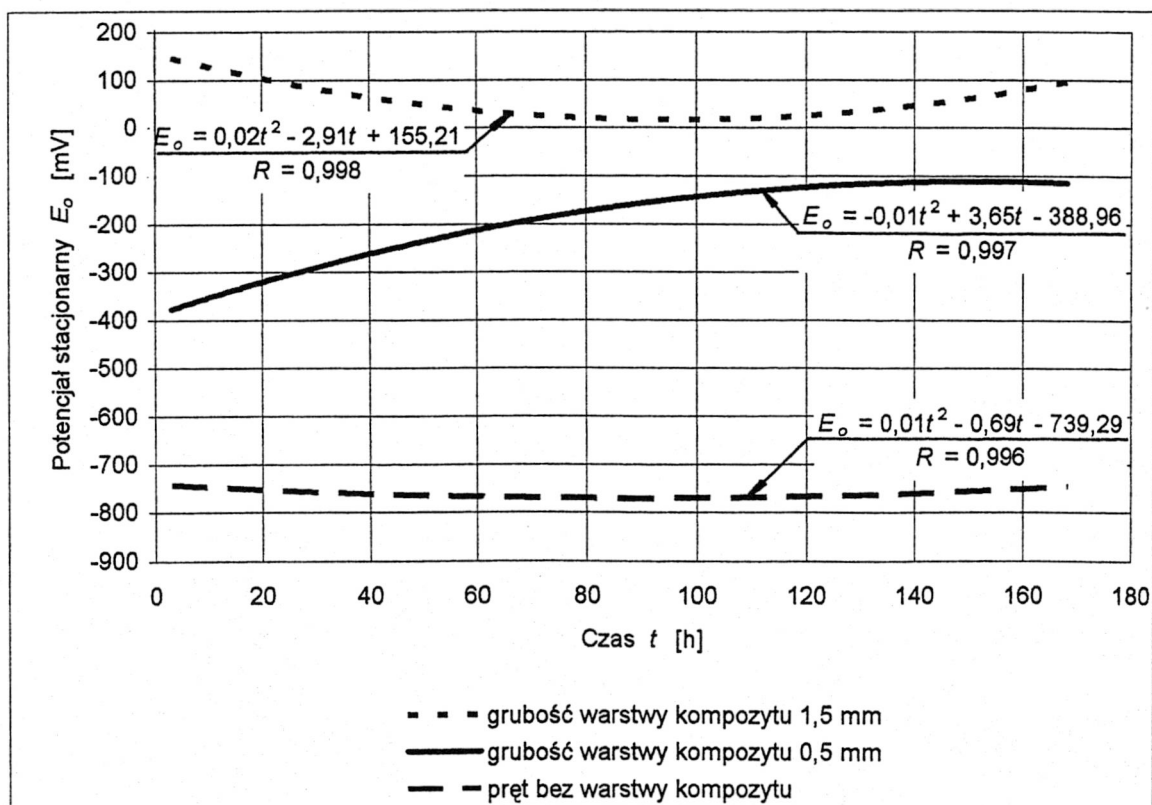
Rys. 6.73. Zależność szybkości korozji dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



Rys. 6.74. Zależność szybkości korozji dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.



Rys. 6.75. Zależność potencjału stacjonarnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tego kompozytu, w funkcji czasu i rosnącego naprężenia rozciągającego.



Rys. 6.76. Zależność potencjału stacjonarnego dla prętów zbrojeniowych gładkich o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, oraz dla prętów nie pokrytych warstwą tych kompozytów, w funkcji czasu i stałego naprężenia rozciągającego $\sigma_a = 194,5$ MPa.

7. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

Na podstawie przedstawionych i zinterpretowanych oraz przeanalizowanych rezultatów badań sformułowano podsumowanie i wnioski końcowe, wskazujące na prawidłowość postawionych w rozprawie tez.

7.1. Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy była próba wykazania przydatności polimerowych kompozytów siarkowych do powierzchniowej ochrony przed korozją stali zbrojeniowej i betonu.

Przyjęte w rozprawie za punkt wyjścia tezy zostały zdaniem autora udowodnione, a postawiony cel osiągnięty.

Prawidłowość postawionej tezy pierwszej mówiącej o tym, że polimerowe kompozyty siarkowe o odpowiednio dobranym składzie i warunkach wytwarzania mogą stanowić powierzchniowe zabezpieczenie przed korozją stali zbrojeniowej i betonu, z zastrzeżeniem, że skuteczność takiego zabezpieczenia zależy od grubości warstwy kompozytu i rodzaju środowiska korozyjnego, została w pracy potwierdzona. Wykazano to przede wszystkim w punktach 6.3 i 6.5, na podstawie rezultatów badań wybranych polimerowych kompozytów siarkowych oraz prętów zbrojeniowych i betonu zwykłego pokrytych warstwą tych kompozytów i przechowywanych w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków, soli i w wodzie, a także badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych rozciąganych, umieszczonych w modelowym roztworze odwzorującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego, skażonego jonami chlorkowymi.

Z kolei prawidłowość tezy drugiej mówiącej o tym, że warstwa polimerowego kompozytu siarkowego o określonej grubości, nałożona na pręty zbrojeniowe gładkie i żebrowane o różnych średnicach, nie obniża przyczepności stycznej betonu do tych prętów w stosunku do tej, jaką posiadają pręty bez takiej warstwy, wykazano w punkcie 6.1, konkretnie w podpunkcie 6.1.4.

Natomiast prawidłowość tezy trzeciej mówiącej o tym, że przyczepność normalna polimerowych kompozytów siarkowych do betonu zależy od grubości warstwy kompozytu, wykazano w punkcie 6.2, konkretnie w podpunkcie 6.2.3.

Na podstawie uzyskanych rezultatów badań wnioskuje się, że polimerowe kompozyty siarkowe, oznaczone w rozprawie cyframi 2 i 3, mogą stanowić powierzchniowe zabezpieczenie przed korozją stali zbrojeniowej i betonu. Z punktu

widzenia tego zastosowania ważna jest odpowiednia grubość warstwy kompozytu i rodzaj otaczającego środowiska korozyjnego.

7.2. Wnioski ogólne

1. Z analizy rezultatów badań zamieszczonych w pracy wynika, że polimerowe kompozyty siarkowe oznaczone cyframi 2 i 3 mogą stanowić powierzchniowe zabezpieczenie przed korozją stali zbrojeniowej i betonu. Spośród nich bardziej przydatnym do tego celu jest kompozyt 2. Skuteczność takiego zabezpieczenia zależy od grubości warstwy tych kompozytów i od rodzaju środowiska korozyjnego. Z badań wynika, że wystarczająca jest grubość warstwy wynosząca 1,5 mm. Wynika także, że obydwa przedmiotowe kompozyty nie powinny być stosowane w środowisku roztworów wodnych kwasu HNO_3 oraz wodorotlenków KOH i NaOH .
2. Na podstawie badań ustalono, że warstwa polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 o grubości 1,5 mm, nałożona na pręty zbrojeniowe gładkie i żebrowane o różnych średnicach, nie obniża przyczepności stycznej betonu zwykłego do tych prętów, w stosunku do tej, jaką posiadają pręty pozbawione takiej warstwy.
3. Badania wykazały, że przyczepność normalna polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do betonu zwykłego, wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego oraz łamanego granitowego i bazaltowego, zależy od grubości warstwy tych kompozytów. Maksymalna wartość tej przyczepności występuje wtedy, gdy grubość warstwy kompozytu 2 i 3 wynosi około 1,5 – 1,6 mm.

7.3. Wnioski szczegółowe

1. Na podstawie badań wstępnych, z trzydziestu próbnych polimerowych kompozytów siarkowych, oznaczonych w pracy cyframi od 1 do 30 z indeksem p, wybrano do dalszych badań kompozyty 30p i 15p. O wyborze tym zdecydowały przede wszystkim: niska wartość skurczu podczas krzepnięcia wynosząca 4,0% dla kompozytu 30p i 4,5% dla kompozytu 15p, niska wartość nasiąkliwości wagowej wynosząca zaledwie 0,05% dla kompozytu 30p i 0,10% dla kompozytu 15p, wysokie wartości wytrzymałości na zginanie i na rozciąganie podczas rozłupywania wynoszące odpowiednio 11,9 MPa i 3,4 MPa dla kompozytu 30p i 10,5 MPa oraz 2,6 MPa dla kompozytu 15p, wysoka wartość wytrzymałości na ściskanie wynosząca 51,2 MPa dla

- kompozytu 30p i 57,6 MPa dla kompozytu 15p. Upraszając oznaczenia tych kompozytów, od punktu 6 pracy, przyjęto oznaczenie 2 zamiast 30p i 3 zamiast 15p.
2. Z badań wynika, że odspojenie warstwy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 o grubości w przedziale 0,2 – 4,0 mm, od powierzchni prętów zbrojeniowych żebrowanych rozciąganych i zginanych, następuje zawsze przy wyższych wartościach naprężeń panujących w tych prętach, w stosunku do prętów zbrojeniowych gładkich o analogicznych średnicach. W przypadku rozciąganych prętów, żebrowanych, za optymalną grubość warstwy wykonanej z obydwu badanych kompozytów można uznać 1,5 mm. Natomiast w przypadku prętów zbrojeniowych zginanych, gładkich i żebrowanych, za optymalną grubość warstwy należy uznać 0,2 mm, chociaż wydaje się, że może to być również 1,5 mm.
 3. Przyczepność styczna warstwy o grubości 1,5 mm polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 do prętów zbrojeniowych żebrowanych jest ponad dwukrotnie wyższa, niż do prętów gładkich, o analogicznych średnicach. Ponadto jest ona wyższa do prętów zbrojeniowych o mniejszej średnicy, bez względu na to, czy są one gładkie czy żebrowane. Z punktu widzenia tej przyczepności lepsze rezultaty uzyskuje się wtedy, gdy warstwa wykonana zostanie z polimerowego kompozytu siarkowego 2. Stwierdzenie to dotyczy zarówno prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych.
 4. Na podstawie badań można wnioskować, że wartości przyczepności stycznej betonu zwykłego, wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego oraz łamanego bazaltowego i granitowego, do prętów zbrojeniowych gładkich i żebrowanych o różnych średnicach, pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 o grubości 1,5 mm, są zawsze wyższe w porównaniu z wartościami tej przyczepności uzyskanymi do analogicznych prętów nie pokrytych taką warstwą. Na tej podstawie można twierdzić, że warstwa o grubości 1,5 mm tych kompozytów, nałożona na pręty zbrojeniowe, nie obniża przyczepności stycznej w stosunku do tej, jaką charakteryzują się pręty bez takiej warstwy.
 5. Z uzyskanych rezultatów badań wynika, że przyczepność normalna polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 o grubości w przedziale 0,2 – 3,0 mm, zarówno do naturalnej jak i schropowanej, poprzez młoteczkowanie, powierzchni betonu wykonanego z użyciem kruszywa otoczkowego oraz łamanego bazaltowego i granitowego, zależy od grubości warstwy tych kompozytów. Maksymalną jej wartość stwierdzono przy grubości warstwy wynoszącej 1,5 – 1,6 mm. W przypadku polimerowego kompozytu siarkowego 2 uzyskuje się nieco wyższe wartości przyczepności normalnej.

6. Na podstawie badań stwierdzono, że procentowy ubytek masy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3, przechowywanych przez okres 1 roku w roztworach wodnych różnych kwasów, jest zróżnicowany. W środowisku 5% roztworów H_2SO_4 i HCl oraz w 10% roztworze CH_3COOH jest on bardzo niewielki i mieści się w przedziale 0,3 – 0,6%. Natomiast w 5% roztworze kwasu HNO_3 ubytek ten jest zdecydowanie większy i mieści się w przedziale 2,0 – 2,9%. Korzystniej prezentuje się kompozyt 2, dla którego ubytek masy jest mniejszy.
7. Także z badań wynika, że procentowy ubytek masy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3, przechowywanych przez okres 1 roku w roztworach wodnych wodorotlenków 5% KOH i NaOH , jest bardzo znaczny i wynosi odpowiednio 26 – 28,5% i 37,4 – 40,8%. Natomiast ubytek masy obydwu kompozytów w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i w wodzie jest bardzo niewielki. Zawiera się on odpowiednio w przedziale 0,2 – 0,3% i 0,1 – 0,2%. Korzystniej prezentuje się kompozyt 2, dla którego ubytek masy jest zawsze mniejszy w porównaniu z kompozytem 3.
8. Badania wykazały także, że procentowy ubytek masy polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 przechowywanych przez okres 1 roku w roztworach wodnych soli, tzn. w 10% roztworach NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCl_2 , K_2CO_3 i CaCO_3 , jest bardzo niewielki i w skrajnym przypadku nie przekracza 0,5%. Także w tym środowisku korzystniej prezentuje się kompozyt 2, dla którego ubytek masy jest mniejszy.
9. Z badań wynika, że procentowy ubytek masy prętów zbrojeniowych gładkich pokrytych warstwą polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3, przechowywanych przez okres 1 roku w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, zależy przede wszystkim od rodzaju środowiska, natomiast w mniejszym stopniu zależy od grubości warstwy. Jest on mniejszy dla kompozytu 2. Przykładowo, przy grubości warstwy tego kompozytu, wynoszącej 1,5 mm, największy ubytek masy przedmiotowych prętów zbrojeniowych stwierdzono w: 5% roztworze kwasu HNO_3 – wynosi on 4%, oraz w 5% roztworach wodorotlenków KOH i NaOH – wynosi on odpowiednio 31,1% i 44,5%. Natomiast najmniejszy ubytek masy tych prętów stwierdzono w wodzie. Wynosi on 0,1%.
10. Z badań wynika, że procentowy ubytek masy betonu zwykłego pokrytego warstwą polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3, przechowywanego przez okres 1 roku w roztworach wodnych kwasów, wodorotlenków i soli oraz w wodzie, zależny jest od rodzaju środowiska i od grubości warstwy kompozytu. Jest on mniejszy przy grubości warstwy wynoszącej 1,5 mm, w porównaniu z warstwą o grubości 0,6 mm. Jest on także mniejszy dla kompozytu 2, w porównaniu z kompozytem 3. Przykładowo, przy

1,5 mm grubości warstwy kompozytu 2 największy ubytek masy betonu stwierdzono w: 5% roztworze kwasu HNO_3 – wynosi on 3,3%, oraz w 5% roztworze wodorotlenków KOH i NaOH – wynosi on odpowiednio 30% i 42,9%. Natomiast najmniejszy ubytek, wynoszący 0,1%, stwierdzono w wodzie.

11. Badania polaryzacyjne prętów zbrojeniowych gładkich rozciąganych, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 1,5 mm i umieszczonych w modelowym roztworze odwzorowującym ciecz porową betonu skarbonatyzowanego skażonego jonami chlorkowymi pozwoliły ustalić, że szybkość korozji tych prętów w funkcji czasu badania i naprężenia rozciągającego utrzymywała się na bardzo niskim i niemal niezmiennym poziomie. Analogiczne badania, zrealizowane dla prętów pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3, o tej samej grubości wykazały, że szybkość korozji jest nieco wyższa. Ustalono także, że gdy warstwa posiada grubość 0,5 mm, to bez względu na to czy wykonana jest z kompozytu 2 czy 3, szybkość korozji jest wyższa. Natomiast dla prętów nie pokrytych warstwą tych kompozytów szybkość korozji w funkcji czasu badania i naprężenia rozciągającego jest bardzo wysoka, o dwa trzy rzędy wyższa, w porównaniu z rezultatami uzyskanymi dla prętów pokrytych warstwą kompozytu 2 i 3.

7.4. Proponowane kierunki dalszych badań

Dalsza kontynuacja tematu pracy, zdaniem autora, powinna dotyczyć między innymi:

1. Badań przyczepności betonu do prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, w żelbetowych, mimośrodowo rozciąganych elementach, z zastosowaniem techniki pomiarowej elastooptycznej i tensometrycznej.
2. Badań polaryzacyjnych i impedancyjnych prętów zbrojeniowych pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2, stanowiących zbrojenie zginanych elementów żelbetowych.

Literatura

- [1] Al-Baghadi N., Tworzenie nowych materiałów budowlanych. Zmodyfikowana siarka jako materiał budowlany stosowany w Iraku i na świecie. I Konferencja Naukowo-Techniczna nt. Inżynieria Materiałowa. Tom I, Bydgoszcz, 1989, s. 1-10.
- [2] Anioł S., Inhibitory korozji metali, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1986, s. 294-324.
- [3] Augustyński Ł., Możliwości ograniczenia korozji stali w konstrukcjach mostowych, wykonanych z betonu zbrojonego, Ochrona przed Korozją, nr 10, 2002, s. 267.
- [4] Badowska H., Danilecki W., Mączyński M., Ochrona budowli przed korozją, Arkady, Warszawa, 1974, s. 365-380.
- [5] Bastian S., Gruener M., Tężyczki W., MCI-nowa technika antykorozyjnego zabezpieczenia zbrojenia w żelbecie, Inżynieria i Budownictwo, nr 1, 1999, s. 37-39.
- [6] Bieńkiewicz G., Badania nad kitami siarkowymi o własnościach optymalnych dla wykładzin kwasoodpornych, Ochrona przed Korozją, nr 3, 1971, s. 11-16.
- [7] Błasiak I., Chemiczna modyfikacja siarki polisiarczkami organicznymi. Praca doktorska, Tarnobrzeg-Rzeszów, 1978.
- [8] Błasiak I., i inni, Zastosowanie siarki modyfikowanej do wytwarzania betonów siarkowych, Chemik, nr 9, 1988, s. 243-245.
- [9] Brandt A.M., Kucharska L., Współczesne kierunki projektowania trwałości betonu, Materiały Konferencyjne, Jadwisin, 2000.
- [10] Brandt A.M., Problem of durability of high performance concrete, RILEM-3C-Workshop „Durability of HPC”, Vienna, 1994.
- [11] Broniewski T., Aktualne problemy ochrony budowli przed korozją i dydaktyki przedmiotu chemia budowlana, Kraków, 1995, s. 209-216.
- [12] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 2000.
- [13] Cairns J., Ramli B.A., Influence of Rib Geometry on Strength of Epoxy-Coated Reinforcement. ACI Structural Journal, I-II, 1995.
- [14] Chmielewski A., Problemy z korozją. Zabezpieczanie przeciwkorozyjne konstrukcji stalowych – powłoki malarskie. Wyd. II zmienione, Wrocław, 1997.

- [15] Ciak N., Orłowska K., Biodegradacja i odporność na agresję biologiczną materiałów kompozytowych modyfikowanych siarką. Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych. II Konferencja Naukowa, Łódź, 2001, s. 264-267.
- [16] Czarnecki L., Korozja w budownictwie; korozja betonu-ochrona-naprawa. Ochrona przed Korozją, nr 4, 1993, s. 77-79.
- [17] Czarnecki L., Broniewski T., Henning O., Chemia w budownictwie, Arkady, Warszawa, 1994/1995.
- [18] Czarnecki L., Wysokiński L., Beton siarkowy – nowy materiał konstrukcyjny w budownictwie morskim, Inżynieria Morska i Geotechnika, nr 5, 1994, s. 262-266.
- [19] Czarnecki L., Głodkowska W., Model współpracy kompozytu polimerowego z betonem. X Konferencja KONTRA'96 – Trwałość Budowli i Ochrona przed Korozją, Zakopane, 1996, s. 69-74.
- [20] Czarnecki L., Jamroży Z., Rozwiązania materiałowo-technologiczne w naprawach i ochronie budowli betonowych, Materiały Budowlane, nr 8, 1996, s. 2-6.
- [21] Czarnecki L., Mierzwa J., Korozja siarczanowa betonu – skutki intensywności oddziaływania środowiska. XI Konferencja Naukowo-Techniczna KONTRA'98, Warszawa-Zakopane, 1998, s. 71-77.
- [22] Czarnecki L., Suchan M., Wymagania techniczne dla materiałów do napraw konstrukcji przez uzupełnianie ubytków betonu. XVI Konferencja Naukowo-Techniczna, Jadwisin, 1998.
- [23] Czarnecki L., Ściślewski Z., Wymagania dotyczące trwałości naprawianych konstrukcji żelbetowych, Przegląd Budowlany, nr 11, 1998, s. 4-8.
- [24] Czarnecki L., Materiały do napraw i ochrony budowli betonowych, Materiały Budowlane, nr 11, 1998, s. 8-14.
- [25] Czarnecki L., Emmons P.H., Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych, Wyd. Polski Cement, Kraków, 2002.
- [26] Czarnecki L., Chmielewska B., Fizykochemiczne uwarunkowania adhezji w złączach budowlanych. Księga Jubileuszowa z okazji 70. lecia Prof. dra hab. inż. Włodzimierza Starosolskiego, Politechnika Śląska, Gliwice, 2003, s. 99-107.
- [27] Czarnecki L., Fleszar A., Królikowski A., Majewski M., Ocena skuteczności ochrony zbrojenia metodą protektorową w elementach żelbetowych wymagających naprawy, Ochrona przed Korozją, nr 1, 2003, s. 7-11.

- [28] Czemplik A., Pręty powlekane epoksydami jako zbrojenie żelbetu. IV Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Nowe rozwiązania konstrukcyjne i techniczne w budownictwie betonowym”, Wrocław, 1994, s. 177-179.
- [29] Deja J., Małolepszy J., Jaśkiewicz G., Wpływ korozji chlorkowej na trwałość zbrojenia w betonie, Cement-Wapno-Gips, nr 12, 1991.
- [30] Durzyński W., Wpływ siarki na poprawę właściwości termomechanicznych asfaltowych mas posadzkowych. Praca Doktorska, Wrocław, 1981, s. 16-76.
- [31] Durzyński W., Beton siarkowy – perspektywy zastosowań, KONTRA'88, VIII Konferencja Naukowo-Techniczna, Szklarska Poręba, 1988, s. 17-22.
- [32] Durzyński W., Rozwój technologii betonu siarkowego, jego właściwości techniczne i możliwości zastosowań, Ochrona przed Korozją, nr 10, 1989, s. 221-223.
- [33] Durzyński W., Możliwości stosowania siarki w budownictwie, Materiały Budowlane, nr 17, 1990, s. 5-7.
- [34] Fagerlund G., Trwałość konstrukcji betonowych, Arkady, Warszawa, 1997.
- [35] Fiertak M., Broniewski T., Badanie i ocena własności ochronnych materiałów antykorozyjnych, Politechnika Krakowska, Kraków, 1980, s. 1-22.
- [36] Fiertak M., Bodnar M., Kity i inne mieszanki uszczelniające, Materiały Budowlane, nr 12, 1996, s. 2-4.
- [37] Fiertak M., Dębska D., Wybrane przypadki korozji chlorkowej betonu. XII Konferencja Naukowo-Techniczna KONTRA'2000, Warszawa-Zakopane, 2000, s. 79-84.
- [38] Flis J., Ocena szybkości korozji stalowego zbrojenia metodą elektrochemiczną, Ochrona przed Korozją, nr 8, 1996, s. 201-205.
- [39] Gałdecki Z., i inni, Badania nad strukturą, przemianami fazowymi i stabilizacją siarki. Sprawozdanie z pracy wykonanej dla OBR PS „Siarkopol”, Tarnobrzeg, 1974.
- [40] Gillot Z.E., i inni, „Sulphur 82”, London, 1982, s. 1-45.
- [41] Głodkowska W., Współpraca kompozytu polimerowego z betonem zwykłym. Rozprawa Doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 1994.
- [42] Głodkowska W., O kryteriach doboru powłok do zabezpieczeń powierzchniowych betonu, Inżynieria i Budownictwo, nr 10, 2002, s. 550-552.
- [43] Gromysz K., Lokalne naprężenia przyczepności zbrojenia do betonu. Księga Jubileuszowa z okazji 70. lecia Prof. dra hab. inż. Włodzimierza Starosolskiego, Politechnika Śląska, Gliwice, 2003, s. 159-165.

- [44] Gruener M., Korozja i ochrona betonu, Arkady, Warszawa, 1983.
- [45] Haber A., Błasiak I., Materiały z II Ogólnopolskiego Sympozjum „Siarka Elementarna”, Baranów Sandomierski, 1975.
- [46] Hadje-Ghafari H., et al., Bond of Epoxy-Coated Reinforcement: Cover, Casting Position, Slump, and Consolodation. ACI Structural Journal, I-II, 1994.
- [47] Hansel H., Podstawy rachunku błędów. PWN, Warszawa, 1968.
- [48] Hoła J., Naprężenia inicjujące i krytyczne a destrukcja naprężeniowa w betonie ściskany. Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej Nr 76, Seria Monografie Nr 33, Wrocław, 2000.
- [49] Hoła J., Wpływ czynników technologicznych i eksploatacyjnych na poziomy naprężeń inicjujących i krytycznych w betonie ściskany w świetle dotychczasowych badań, Cement-Wapno-Beton, nr 2, 2001, s. 49-52.
- [50] Hoła J., Experimentally determined effects of technological and service factors on stress-induced destruction of concrete under compression, Engineering Transactions, vol. 50, 2002, pp. 251-265.
- [51] Instrukcja ITB nr 351/98. Zabezpieczenie przed korozją konstrukcji betonowych i żelbetowych, Wyd. ITB, Warszawa, 1998.
- [52] Jankowski L., Pędziwiatr J., Styś D., Wybrane zagadnienia związane z badaniem przyczepności betonu i stali. XVIII Sympozjum Mechaniki Eksperymentalnej Ciała Stałego, Jachranka, 1998, s. 217-222.
- [53] Jaśniok M., Zybura A., Przemiany zachodzące podczas elektrochemicznej realkalizacji skarbonizowanego betonu, Cement-Wapno-Beton, nr 3, 2000, s. 97-104.
- [54] Jaśniok M., Jaśniok T., Zybura A., Badania korozji zbrojenia w betonie metodami stało i zmiennoprądowymi. Księga Jubileuszowa z okazji 70. lecia Prof. dra hab. inż. Włodzimierza Starosolskiego, Politechnika Śląska, Gliwice, 2003, s. 183-190.
- [55] Juchniewicz R., Ochrona elektrochemiczna obiektów żelbetowych. XII Konferencja Naukowo-Techniczna Kontra 2000, Warszawa-Zakopane, 2000, s. 7-18.
- [56] Kamiński M., Naprawy i wzmocnienia żelbetowych chłodni kominowych, Materiały Budowlane, nr 5, 2000, s. 34-39.
- [57] Kamiński M., Pędziwiatr J., Styś D., Konstrukcje betonowe. Projektowanie belek, słupów i płyt żelbetowych według normy PN-B-03264-1999. Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 2001.

- [58] Karyś J., Korozja siarczanowa i siarczanoodporność betonu cementowego. Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej Nr 56, seria: Monografie Nr 22, Wrocław, 1989.
- [59] Karyś J., Cementowo-polimerowe kompozyty naprawcze i ich odporność korozyjna w środowisku powietrznym. Ochrona przed Korozją, nr 3, 1996.
- [60] Karyś J., Książek M., Klasyfikacja metod badań odporności korozyjnej kompozytów cementowych. XIII Konferencja Naukowo-Techniczna „KONTRA 2002”. Trwałość budowli i ochrona przed korozją, Warszawa – Zakopane, 2002, s. 113-120.
- [61] Klakočar-Ciepac M., Doświadczalne modelowanie makroogniwa korozyjnego w żelbecie. Praca Doktorska, Wrocław, 1998.
- [62] Klakočar-Ciepac M., Książek M., Investigation of the intensity of corrosion processes influenced by tensile stress for reinforcing steel covered with sulfuric coating. Chemicals in sustainable agriculture, Jesenik, 2003, 761-766.
- [63] Kowalski W., Studia nad właściwościami ciekłej siarki w oparciu o ultraakustyczne metody pomiarów, Praca habilitacyjna, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 36, 1961, s. 5-7.
- [64] Królikowski A., Nowoczesne metody badania odporności korozyjnej powłok ochronnych. Powłoki Ochronne, nr 5/6, 1987, s. 2-8.
- [65] Książek M., Spoiwa siarkowe – ich potencjalne możliwości zastosowań w budownictwie. Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej Nr 75, Wrocław, 1999, s. 71-78.
- [66] Książek M., Niszczenie mechaniczne kompozytów siarkowych. Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej Nr 80, Wrocław, 2001, s. 105-112.
- [67] Książek M., Ocena właściwości ochronnych polimerowych kompozytów siarkowych za pomocą badań elektrochemicznych. Raport Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej Serii SPR Nr 28/2003, Wrocław, 2003, s. 1-10.
- [68] Kubik J., Zybura A., Analiza procesów fizykochemicznych związanych z korozją żelbetu, Archiwum Inżynierii Lądowej T XXVI, nr 3, 1980, s. 481-501.
- [69] Kubik J., Zybura A., Wpływ korozji stali zbrojeniowej na trwałość konstrukcji żelbetowych. Ochrona przed Korozją, nr 6, 1998, s. 154-161.
- [70] Kucharska L., Katastrofy, awarie i uszkodzenia, a beton i jego rozwój. XX Konferencja Naukowo-Techniczna „AWARIE BUDOWLANE”, Szczecin-Międzyzdroje, 2001, s. 89-118.

- [71] Łukasik A.M. Antykorozyjne działanie sadzy w polimerowych warstwach przewodzących. IV Konferencja Naukowo-Techniczna „ANTYKOROZJA”, systemy, materiały, powłoki, Ustroń-Jaszowiec, 1997, s. 1-7.
- [72] Madryas C., Odnowa przewodów kanalizacyjnych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Lądowej Politechniki Wrocławskiej Nr 42, Seria: Monografie Nr 16, Wrocław, 1993.
- [73] Madryas C., Kolonko A., Wysocki L., Konstrukcje przewodów kanalizacyjnych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002.
- [74] Madryas C., Wysocki L., Badania odporności betonu na korozję siarczanowo-magnezową. Raport Instytutu Inżynierii Lądowej Politechniki Wrocławskiej Serii SPR Nr 54/2003, Wrocław, 2003.
- [75] Mieluch J., Impedancyjne metody badań elektrochemicznych cz. II. Obwody zastępcze układów elektrycznych, Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, 1989, s. 16-28.
- [76] Możaryn T., Sokalska A., Wymagania techniczne – powłoki ochronne, Materiały Budowlane, nr 11, 1998, s. 20-24.
- [77] Neville A.M., Właściwości betonu. Polski Cement, Kraków, 2000.
- [78] Nicles G., Inorganic Sulphur Chemistry, Amsterdam-Londyn-Nowy Jork, 1968.
- [79] Nurek A., Zybura A., Określenie postępu korozji zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych na podstawie badań polaryzacyjnych, XVI Konferencja Naukowo-Techniczna „Beton i prefabrykacja”, Jadwisin, 1998, s. 505-512.
- [80] Ochrona przed korozją – Poradnik, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1986, s. 457-460.
- [81] Penczek S., Otrzymywanie polimerów siarki i badania ich zastosowań. Sprawozdanie Instytutu Badań Makro- i Mikromolekularnych, Łódź, 1973.
- [82] Penczek S., Otrzymywanie polimerów siarki i badanie ich zastosowań. Sprawozdanie z prac wykonanych na zlecenie OBR PS „Siarkopol”, Tarnobrzeg, 1973-1974.
- [83] Pędziwiatr J., The New model for cracking analysis of tension reinforced concrete members based on bond slip relationships, Archives of Civil Engineering, XLII, 1, 1996, pp. 47-64.
- [84] Piasta W.G., Sawicz Z., Koprowski G., Trwałość obciążonego betonu w warunkach agresywności chemicznej. Inżynieria i Budownictwo, nr 6, 1996, s. 368-369.
- [85] Piasta W.G., Korozja siarczanowa betonu pod obciążeniem długotrwałym. Politechnika Świętokrzyska, Kielce, 2000.

- [86] PN-80/B-01800. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Klasyfikacja i określenie środowisk.
- [87] PN-82/B-01801. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Podstawowe zasady projektowania.
- [88] PN-85/B-01800. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Klasyfikacja i określenie środowisk.
- [89] PN-85/B-01805. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Ogólne zasady ochrony.
- [90] PN-86/B-01802. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Nazwy i określenia.
- [91] PN-86/B-01806. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Ogólne zasady użytkowania, konserwacji i napraw.
- [92] PN-88/B-01808. Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Zasady określania uszkodzeń powłok zabezpieczających konstrukcje stalowe i żelbetowe.
- [93] Pourbaix M., Wykłady z korozji elektrochemicznej, PWN, Warszawa, 1978.
- [94] Praca zbiorowa pod red. J. Głuszka i M. Danielewskiego, Ćwiczenia rachunkowe z korozji i ochrony przed korozją, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1990.
- [95] Rekalic V.I., Materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum „Siarka Elementarna”, Baranów Sandomierski, 1975.
- [96] Seruga T., Seruga A., Przyczepność betonu do stali zbrojeniowej chronionej powłokami antykorozyjnymi i skuteczność stosowania powłok, Kraków, 1995, s. 209-217.
- [97] Siarka mielona sublimowana. Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej, Wrocław, 2001, s. 1-4.
- [98] Siwiec B., Królikowski A., Impedancyjne badanie korozji stali zbrojeniowej w skarbonatyzowanym betonie. Ochrona przed Korozją, nr 2, 1995, s. 36-40.
- [99] Standke B., Nowa metoda zabezpieczenia antykorozyjnego betonu zbrojonego. Ochrona przed Korozją, nr 1, 2003, s. 15-17.
- [100] Stankiewicz H., Zabezpieczenie budowli przed wilgocią, wodą gruntową i korozją, Arkady, Warszawa, 1984.
- [101] Surowce mineralne świata. Siarka – S. Praca zbiorowa pod redakcją I. Pollo, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1986, s. 9-19.

- [102] Szauer T., Bordziłowski J., Darowicki K., Ocena mechanizmu działania i własności ochronnych powłok niemetalicznych w oparciu o pomiary impedancyjne, *Ochrona przed Korozją*, nr 25, 1982, s. 35-41.
- [103] Ściślewski Z., *Korozja i ochrona zbrojenia*, Arkady, Warszawa, 1990.
- [104] Ściślewski Z., *Utrzymanie konstrukcji żelbetowych*, Wyd. ITB, Warszawa, 1997.
- [105] Ściślewski Z., Suchan M., Sokalska A., Wójtowicz M., Możaryn T., *Zabezpieczenie przed korozją konstrukcji betonowych i żelbetowych. Instrukcja ITB nr 351/98*, Wyd. ITB, Warszawa, 1998.
- [106] Ściślewski Z., *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa, 1999.
- [107] Ściślewski Z., Interpretacja wyników badań karbonizacji i penetracji chlorków oraz wynikająca z tych badań prognoza rozwoju korozji żelbetu. Konferencja Naukowo-Techniczna „Warsztat Pracy Projektanta Konstrukcji”, Ustroń, 2000, s. 275-289.
- [108] Święcki Z., Współczesne materiały kompozytowe – charakterystyka, właściwości, zastosowanie. *Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej* Nr 69, Seria: Konferencje Nr 22, Wrocław, 1997, s. 9-28.
- [109] Święcki Z., Trwałość materiałów – refleksje materiałoznawcy. XI Konferencja Naukowo-Techniczna „KONTRA’98”, Warszawa-Zakopane, 1998, s. 7-20.
- [110] Święcki Z., Polesiński Z., Badura R., Osiński B., Kotz J., Buczek A., Rosiek G., Wala D., Sulphur containing biomaterials, *Szkło i Ceramika*, nr 6, 1998, s. 32-34.
- [111] Święcki Z., Opracowanie problematyki wytwarzania i stosowania biokompozytów zawierających siarkę. Raport Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej Serii SPR Nr 41/99, Wrocław, 1999, s. 1-25.
- [112] Tomaszow N.D., *Teoria korozji i ochrony metali*, PWN, Warszawa, 1962.
- [113] Treece R.A., Jirsa J.O., Bond Strength of Eposy-Coated Reinforcing Bars. *ACI Materials Journal*, III-IV, 1989.
- [114] Tuller W.N., *The Natur of Sulphur*, Data Book, New York, 1954.
- [115] Wieczorek G., Progowa zawartość CaCl_2 w betonie wywołująca korozję stali zbrojeniowej, *Cement-Wapno-Gips*, nr 11, 1988, s. 233-238.
- [116] Wieczorek G., Wpływ chlorków na korozję stali zbrojeniowej w betonie, Wydawnictwo ITB, Warszawa, 1993.
- [117] Wieczorek G., Backiel-Brzozowska B., Zagrożenia korozyjne w betonie, wywołane przez chlorki, *Ochrona przed Korozją*, nr 7, 2001, s. 171.
- [118] Wieczorek G., Siemaszko-Lotkowska D., Korozja zbrojenia w cieczy wypełniającej pory betonu zawierającego chlorki, *Cement-Wapno-Beton*, nr 1, 2001, s. 19-25.

- [119] Wieczorek G., Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 2002.
- [120] Wójcik M., Przegląd alotropów siarki. Sprawozdanie OBR PS „Siarkopol”, Tarnobrzeg, 1973.
- [121] Wójcik M., Rentgenograficzne badania składu alotropowego siarki nierozpuszczalnej oraz wpływu różnych czynników na stabilność tego układu. Praca Doktorska, Łódź, 1978.
- [122] Wranglen G., Podstawy korozji i ochrony metali, WNT, Warszawa, 1985.
- [123] Wytyczne przeprowadzenia badań odporności korozyjnej w elementach żelbetowych. Ministerstwo Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych ITB, Warszawa, 1972.
- [124] Zabezpieczenie przed korozją konstrukcji betonowych i żelbetowych. Instrukcja ITB nr 351/98, Warszawa, 1998.
- [125] Zastosowanie polimeru siarki w budownictwie. Nowe Materiały i Technologie. Przedsiębiorstwo Zagraniczne „Marbet”, Materiały Budowlane, nr 2, 2001, s. 65-66.
- [126] ZUAT-15/VI.05-3/2002, Wyroby do zabezpieczania powierzchni betonowych przed korozją. Wyd. ITB, Warszawa, 2002.
- [127] Zybura A., Stan elektrochemiczny zbrojenia w żelbecie podczas korozji. Archiwum Inżynierii Lądowej, nr 3-4, 1989, s. 329-348.
- [128] Zybura A., Degradacja żelbetu w warunkach korozyjnych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, z. 72, Gliwice, 1990.
- [129] Zybura A., Wpływ czynników mechanicznych na postęp korozji zbrojenia w żelbecie. Archiwum Inżynierii Lądowej, nr 1-2, 1990, s. 137-155.
- [130] Zybura A., Mechanizmy elektrochemiczne korozji zbrojenia w żelbecie. IV Konferencja Naukowo-Techniczna „Fizyka Budowli w teorii i Praktyce”, Łódź, 1993, s. 315-322.
- [131] Zybura A., Badanie wpływu korozji zbrojenia na trwałość żelbetu. Projekt badawczy nr 7 S103 047 04, Gliwice-Wrocław, 1993-1995.
- [132] Zybura A., Modelling of the Reinforcement Corrosion of the Scratching Concrete Cover. Corrosion of Cement Paste, Kraków, 1994.
- [133] Zybura A., Metody oceny zagrożenia korozyjnego konstrukcji żelbetowych, XIII Ogólnopolska Konferencja „Warsztat pracy projektanta konstrukcji”, Ustroń, 1998, tom 1 referaty, s. 345-360.

- [134] Zybura A., Jaśniok A., O mechanizmach i trwałości zabiegu realkalizacji karbonizowanego betonu. XII Konferencja Naukowo-Techniczna „KONTRA 2000”. Trwałość budowli i ochrona przed korozją, Warszawa – Zakopane, 2000, s. 131-138.
- [135] Zybura A., Jaśniok M., Określenie zasięgu polaryzacji w badaniach korozji zbrojenia. XIII Konferencja Naukowo-Techniczna „KONTRA 2002”. Trwałość budowli i ochrona przed korozją, Warszawa – Zakopane, 2002, s. 89-96.
- [136] Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa, 2000.
- [137] Żwiruk S., Materiały konferencyjne II Ogólnopolskiego Sympozjum Polimerów Siarkowych, Politechnika Poznańska, Poznań, 1980, s. 38-39.

ZAŁĄCZNIK

Tabela Z.1. Zestawienie wartości współczynnika sprężystości podłużnej E_{dm} przy zginaniu dla polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz spolimeryzowanej siarki.

Lp.	Oznaczenie polimerowego kompozytu siarkowego	E_{dm} [MPa]					$\bar{E}_{dm}$ [MPa]
		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Spolimeryzowana siarka	62121	57641	56040	57231	55172	57641
2	Kompozyt 2	61520	64840	69250	60337	68254	64840
3	Kompozyt 3	67089	73964	71964	78571	78233	73964

Tabela Z.2. Zestawienie wartości współczynnika sprężystości podłużnej E_{cm} przy ściskaniu dla polimerowych kompozytów siarkowych 2 i 3 oraz spolimeryzowanej siarki.

Lp.	Oznaczenie polimerowego kompozytu siarkowego	E_{cm} [MPa]					$\bar{E}_{cm}$
		Nr próbki					
		1	2	3	4	5	[MPa]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Spolimeryzowana siarka	54667	50556	52143	52983	54567	52983
2	Kompozyt 2	66129	66970	68649	66969	66129	66969
3	Kompozyt 3	76129	76129	75556	75986	76129	75986

Tabela Z.3. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych dla krążków wyciętych ze stali zbrojeniowej gładkiej gatunku St3S, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o różnej grubości.

Grubość warstwy kompozytu [mm]	Nr próbki	Czas badań po [h]	I_o [μA]	i_o [μA/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7
0,2 mm	1	1 h	0,0166	0,0166	+236,4	0,000194
	2	1 h	0,0250	0,0250	+180,8	0,000292
	3	1 h	0,0199	0,0199	+208,5	0,000233
	wartości średnie		0,0205	0,0205	+208,6	0,000240
0,6 mm	1	1 h	0,0145	0,0145	+253,1	0,000170
	2	1 h	0,0197	0,0197	+222,9	0,000230
	3	1 h	0,0129	0,0129	+272,6	0,000151
	wartości średnie		0,0157	0,0157	+249,5	0,000184
1,5 mm	1	1 h	0,0127	0,0127	+269,7	0,000149
	2	1 h	0,0144	0,0144	+265,0	0,000168
	3	1 h	0,00607	0,00607	+336,7	0,000071
	wartości średnie		0,0111	0,0111	+290,5	0,000130
	24 h (1 dniu)		0,0182	0,0182	+237,3	0,000213
	48 h (2 dniach)		0,0164	0,0164	+240,1	0,000192
	72 h (3 dniach)		0,0142	0,0142	+253,5	0,000166
	168 h (7 dniach)		0,0135	0,0135	+267,4	0,000158
2,0 mm	1	1 h	0,00589	0,00589	+325,0	0,0000689
	2	1 h	0,00492	0,00492	+334,8	0,0000576
	3	1 h	0,00625	0,00625	+348,4	0,0000731
	wartości średnie		0,00569	0,00569	+336,1	0,0000666
0,0 mm	1	1 h	7,810	7,810	-363,7	0,091377
	2	1 h	8,620	8,620	-444,8	0,100854
	3	1 h	7,900	7,900	-372,6	0,092430
	wartości średnie		8,110	8,110	-393,7	0,094887

Tabela Z.4. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych dla krążków wyciętych ze stali zbrojeniowej gładkiej gatunku St3S, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3 o różnej grubości.

Grubość warstwy kompozytu [mm]	Nr próbki	Czas badań po [h]	I_o [μA]	i_o [μA/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7
0,2 mm	1	1 h	0,0420	0,0420	+177,2	0,000491
	2	1 h	0,0514	0,0514	+169,3	0,000601
	3	1 h	0,0206	0,0206	+201,5	0,000241
	wartości średnie		0,0380	0,0380	+182,7	0,000445
0,6 mm	1	1 h	0,0220	0,0220	+195,6	0,000257
	2	1 h	0,0146	0,0146	+260,1	0,000171
	3	1 h	0,0326	0,0326	+185,1	0,000381
	wartości średnie		0,0230	0,0230	+213,6	0,000269
1,5 mm	1	1 h	0,0263	0,0263	+202,6	0,000308
	2	1 h	0,0184	0,0184	+242,1	0,000215
	3	1 h	0,0177	0,0177	+246,5	0,000207
	wartości średnie		0,0210	0,0210	+230,4	0,000246
	24 h (1 dniu)		0,0188	0,0188	+234,2	0,000220
	48 h (2 dniach)		0,0174	0,0174	+236,6	0,000204
	72 h (3 dniach)		0,0158	0,0158	+235,2	0,000185
	168 h (7 dniach)		0,0137	0,0137	+238,3	0,000160
2,0 mm	1	1 h	0,0194	0,0194	+280,9	0,000227
	2	1 h	0,0174	0,0174	+282,0	0,000204
	3	1 h	0,0149	0,0149	+283,2	0,000174
	wartości średnie		0,0170	0,0170	+282,0	0,000199
0,0 mm	1	1 h	7,810	7,810	-363,7	0,091377
	2	1 h	8,620	8,620	-444,8	0,100854
	3	1 h	7,900	7,900	-372,6	0,092430
	wartości średnie		8,110	8,110	-393,7	0,094887

Tabela Z.5. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych poszczególnych próbek prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 0,5 mm, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Numer próbki	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μ A]	i_o [μ A/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	0	1 h	2,260	0,060	-310,7	0,000702
	2,5	88,5	1 h	5,810	0,154	-351,8	0,001802
	5,5	194,5	1 h	6,770	0,180	-439,0	0,002106
			24 h	4,760	0,126	-271,7	0,001474
			96 h	5,490	0,146	-167,8	0,001708
			168 h	3,060	0,081	-154,2	0,000948
2	0	0	1 h	1,890	0,050	-251,2	0,000585
	2,5	88,5	1 h	3,750	0,099	-283,9	0,001158
	5,5	194,5	1 h	4,660	0,124	-354,0	0,001451
			24 h	7,110	0,189	-268,6	0,002211
			96 h	7,790	0,207	-143,8	0,002422
			168 h	5,140	0,136	-93,0	0,001591
3	0	0	1 h	2,712	0,072	-372,8	0,000842
	2,5	88,5	1 h	6,972	0,185	-422,1	0,002164
	5,5	194,5	1 h	8,124	0,216	-496,8	0,002527
			24 h	5,712	0,152	-325,0	0,001778
			96 h	6,588	0,175	-201,3	0,002047
			168 h	3,672	0,097	-185,1	0,001135

Tabela Z.6. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych poszczególnych próbek prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 o grubości 1,5 mm, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Numer próbki	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μ A]	i_o [μ A/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	0	1 h	0,396	0,0105	-35,02	0,000123
	2,5	88,5	1 h	0,492	0,0131	+10,77	0,000153
	5,5	194,5	1 h	0,355	0,00942	+3,56	0,000110
			24 h	0,829	0,022	+1,27	0,000257
			96 h	0,813	0,0216	+7,05	0,000253
			168 h	0,645	0,0171	+37,10	0,000200
2	0	0	1 h	0,645	0,0171	-37,10	0,000200
	2,5	88,5	1 h	0,829	0,022	+7,05	0,000257
	5,5	194,5	1 h	0,813	0,0216	+1,27	0,000253
			24 h	1,040	0,0276	-1,02	0,000323
			96 h	0,968	0,026	+7,56	0,000304
			168 h	0,800	0,021	+46,70	0,000246
3	0	0	1 h	0,742	0,020	-42,70	0,000234
	2,5	88,5	1 h	0,953	0,025	+5,90	0,000292
	5,5	194,5	1 h	0,935	0,024	+1,08	0,000281
			24 h	1,190	0,032	-1,17	0,000374
			96 h	1,113	0,029	+6,43	0,000339
			168 h	0,920	0,024	+39,69	0,000281

Tabela Z.7. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych poszczególnych próbek prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, porównawczych, bez warstwy ochronnej, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Numer próbki	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μ A]	i_o [μ A/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	0	1 h	375	9,952	-716,4	0,116400
	2,5	88,5	1 h	423	11,226	-745,7	0,131300
	5,5	194,5	1 h	289	7,670	-735,8	0,089700
			24 h	251	6,661	-740,2	0,077900
			96 h	288	7,643	-765,6	0,089400
			168 h	201	5,334	-737,1	0,062400
2	0	0	1 h	426	11,306	-767,4	0,132300
	2,5	88,5	1 h	485	12,872	-807,7	0,150600
	5,5	194,5	1 h	362	9,607	-808,8	0,112400
			24 h	304	8,068	-793,2	0,094400
			96 h	330	8,758	-807,6	0,102500
			168 h	232	6,157	-768,1	0,072000
3	0	0	1 h	354	9,395	-695,4	0,109900
	2,5	88,5	1 h	391	10,377	-713,7	0,121400
	5,5	194,5	1 h	246	6,529	-692,8	0,076400
			24 h	218	5,786	-707,2	0,067700
			96 h	266	7,059	-743,6	0,082600
			168 h	190	5,042	-726,1	0,059000
			168 h	208	5,511	-743,8	0,064467

Tabela Z.8. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych poszczególnych próbek prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3 o grubości 0,5 mm, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Numer próbki	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μA]	i_o [μA/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	0	1 h	1,520	0,040	-191,8	0,000468
	2,5	88,5	1 h	1,690	0,045	-216,0	0,000526
	5,5	194,5	1 h	2,560	0,068	-269,0	0,000796
			24 h	9,470	0,251	-265,6	0,002937
			96 h	15,10	0,401	-119,9	0,004692
			168 h	7,230	0,192	-31,8	0,002246
2	0	0	1 h	2,170	0,058	-295,8	0,000679
	2,5	88,5	1 h	5,300	0,141	-334,8	0,001650
	5,5	194,5	1 h	6,240	0,166	-417,7	0,001942
			24 h	5,350	0,142	-270,9	0,001661
			96 h	6,070	0,161	-161,8	0,001884
			168 h	3,590	0,095	-138,9	0,001111
3	0	0	1 h	2,604	0,069	-354,9	0,000807
	2,5	88,5	1 h	6,360	0,169	-401,7	0,001977
	5,5	194,5	1 h	7,488	0,199	-490,2	0,002328
			24 h	6,420	0,170	-325,1	0,001989
			96 h	7,284	0,193	-194,3	0,002258
			168 h	4,308	0,114	-166,5	0,001334

Tabela Z.9. Zestawienie wyników badań polaryzacyjnych poszczególnych próbek prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3 o grubości 1,5 mm, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Numer próbki	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μ A]	i_o [μ A/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	0	1 h	0,751	0,020	+65,7	0,000234
	2,5	88,5	1 h	0,870	0,023	+121,8	0,000269
	5,5	194,5	1 h	5,560	0,147	+211,6	0,001720
			24 h	5,460	0,145	+189,0	0,001696
			96 h	4,400	0,117	+6,7	0,001370
			168 h	4,140	0,110	+134,6	0,001287
2	0	0	1 h	0,520	0,014	-36,1	0,000164
	2,5	88,5	1 h	0,584	0,015	+8,9	0,000175
	5,5	194,5	1 h	0,661	0,017	+2,4	0,000199
			24 h	0,934	0,025	+1,1	0,000292
			96 h	3,842	0,102	+5,4	0,001193
			168 h	1,290	0,034	+46,2	0,000398
3	0	0	1 h	0,864	0,023	+55,8	0,000269
	2,5	88,5	1 h	1,000	0,026	+103,5	0,000304
	5,5	194,5	1 h	6,394	0,170	+179,8	0,001989
			24 h	6,279	0,167	+160,6	0,001954
			96 h	5,060	0,134	+5,7	0,001568
			168 h	4,761	0,126	+114,3	0,001474

Tabela Z.10. Zestawienie wartości średnich wyników badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 2 i nie pokrytych tym kompozytem, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Grubość warstwy [mm]	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μ A]	i_o [μ A/cm ²]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
0,5	0	0	1 h	2,287	0,061	-311,6	0,000710
	2,5	88,5	1 h	5,511	0,146	-352,6	0,001708
	5,5	194,5	1 h	6,518	0,173	-429,9	0,002028
			24 h	5,861	0,156	-288,4	0,001821
			96 h	6,623	0,176	-171,0	0,002059
			168 h	3,957	0,105	-144,1	0,001225
1,5	0	0	1 h	0,594	0,016	-38,30	0,000186
	2,5	88,5	1 h	0,688	0,020	+7,90	0,000234
	5,5	194,5	1 h	0,701	0,018	+2,00	0,000215
			24 h	1,020	0,027	-0,30	0,000318
			96 h	0,965	0,025	+7,00	0,000299
			168 h	0,788	0,021	+28,10	0,000242
0,0	0	0	1 h	385	10,218	-726,4	0,119533
	2,5	88,5	1 h	433	11,492	-755,7	0,134433
	5,5	194,5	1 h	299	7,935	-745,8	0,092833
			24 h	258	6,838	-746,9	0,080000
			96 h	295	7,820	-772,3	0,091500
			168 h	208	5,511	-743,8	0,064467

Tabela Z.11. Zestawienie wartości średnich wyników badań polaryzacyjnych prętów zbrojeniowych gładkich gatunku St3S, o średnicy 6 mm, pokrytych warstwą polimerowego kompozytu siarkowego 3 i nie pokrytych tym kompozytem, poddanych działaniu naprężeń rozciągających.

Grubość warstwy [mm]	Obciążenie P [kN]	Naprężenie σ_a [MPa]	Czas badań [h]	I_o [μA]	i_o [$\mu A/cm^2$]	E_o [mV]	Szybkość korozji H_t [mm/rok]
1	2	3	4	5	6	7	8
0,5	0	0	1 h	2,098	0,056	-280,8	0,000651
	2,5	88,5	1 h	4,450	0,118	-317,5	0,001384
	5,5	194,5	1 h	5,429	0,144	-392,3	0,001689
			24 h	7,080	0,188	-287,2	0,002196
			96 h	9,485	0,252	-158,7	0,002945
			168 h	5,043	0,134	-112,4	0,001564
1,5	0	0	1 h	0,712	0,019	+28,5	0,000222
	2,5	88,5	1 h	0,818	0,021	+78,1	0,000249
	5,5	194,5	1 h	4,205	0,111	+131,3	0,001303
			24 h	4,224	0,112	+116,9	0,001314
			96 h	4,434	0,118	+5,9	0,001377
			168 h	3,397	0,090	+98,4	0,001053
0,0	0	0	1 h	385	10,218	-726,4	0,119533
	2,5	88,5	1 h	433	11,492	-755,7	0,134433
	5,5	194,5	1 h	299	7,935	-745,8	0,092833
			24 h	258	6,838	-746,9	0,080000
			96 h	295	7,820	-772,3	0,091500
			168 h	208	5,511	-743,8	0,064467

