

BADANIA IMPEDANCYJNE WPŁYWU ALKALICZNEGO ODCZYNU CIECZY POROWEJ BETONU NA CYNKOWĄ POWŁOKĘ OCHRONNĄ STALI ZBROJENIOWEJ

Mariusz JAŚNIOK, Jacek KOŁODZIEJ
Wydział Budownictwa, Politechnika Śląska, Gliwice, Polska

Słowa kluczowe: *konstrukcje betonowe, stal zbrojeniowa, korozja, ochrona powłokowa metali, ogniowa powłoka cynkowa, syntetyczna ciecz porowa betonu, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, EIS.*

1. Wprowadzenie

Powłoki cynkowe na stalowym zbrojeniu konstrukcji betonowych są od kilkadziesiąt lat, obok powłok epoksydowych, jednym z efektywniejszych sposobów ochrony zbrojenia przed korozją [1]. Badania skuteczności powłok cynkowych na stali w betonie głównie koncentrują się na ocenie zagrożenia chlorkami [2,3] oraz na zagrożeniu korozją wywołaną przez karbonatyzację betonu [4]. Ze względu na pewne ograniczenia związane z pomiarami ocynkowanej stali w betonie, często badania realizuje się w roztworach modelujących ciecz porową betonu [5,6].

Analiza badań opisanych w wymienionych wyżej publikacjach wskazuje na istotne wydłużenie trwałości elementów betonowych z ocynkowanym zbrojeniem, a w szczególności na korzystne podniesienie progu stężenia granicznego zawartości chlorków w betonie, którego przekroczenie powoduje inicjację korozji zbrojenia [4]. Wymieniając korzyści podkreśla się, że w momencie inicjacji procesów korozyjnych na zbrojeniu w pierwszej kolejności koroduje cynk, zachowując przez długi czas nieuszkodzoną stal zbrojeniową. Jednakże zastosowanie w betonie ocynkowanych prętów zbrojeniowych, z chwilą włożenia do świeżej mieszanki betonowej, wiąże się również z możliwością korozji cynku. Wynika to z faktu, że cynk w roztworach wodnych o $\text{pH} > 13,3$ zaczyna korodować [1], w przeciwieństwie do stali nieocynkowanej, która przy tak wysokim pH automatycznie pokrywa się ochronną warstwą pasywną [7]. Opisane zagrożenie stanowi poważny problem związany z praktycznym stosowaniem zbrojenia ocynkowanego w konstrukcjach, ponieważ pH świeżego betonu jest zawsze większe od 12,5.

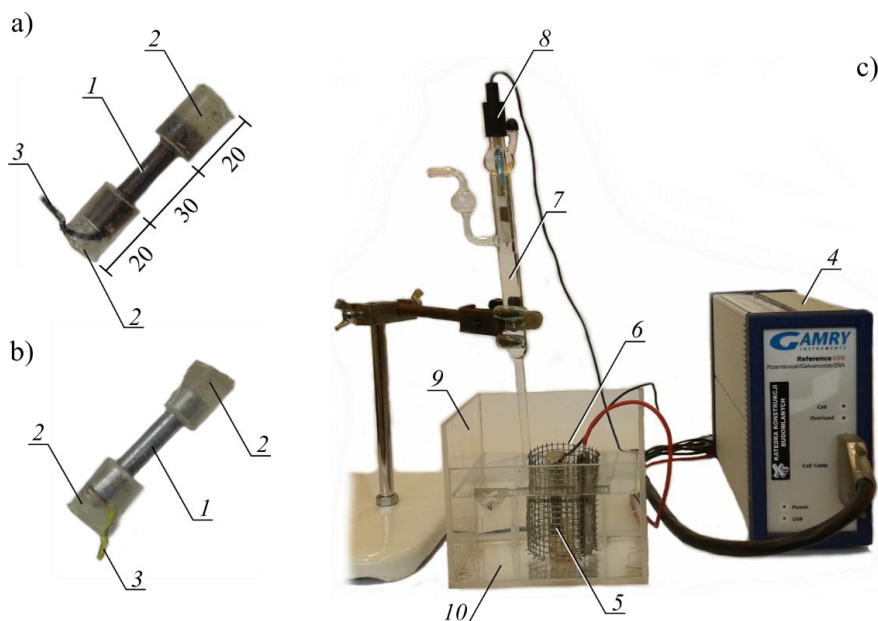
W Polsce oprócz pracy o charakterze przeglądowym [8] nie opublikowano jak dotąd żadnych badań doświadczalnych dotyczących powłok cynkowych na stali w betonie, a także stali w cieczy porowej betonu. Należy jednak dodać, że istnieje wiele publikacji obszernie poruszających tematykę powłok cynkowych na stali w innych niż beton (lub ciecz porowa) środowiskach [9-11]. Dlatego też w niniejszym artykule podjęto próbę oceny

wpływu wysokiego odczynu cieczy porowej betonu na cynkową powłokę ochronną gładkiej stali zbrojeniowej gatunku St3S, do niedawna powszechnie stosowanej w Polsce.

2. Przygotowanie próbek, stanowisko pomiarowe i metodyka badań

Badania zostały wykonane na trzech próbkach wyciętych z trzech dwumetrowych fragmentów prętów zbrojeniowych średnicy 8 mm ze stali gładkiej St3S. Dwa z trzech jednakowych prętów zostały poddane procesowi cynkowania ogniowego w jednej z ocynkowni na terenie południowej Polski. Pręty zanurzano w stopionym cynku o temperaturze ok. 450°C w pozycji pionowej. Czas zanurzenia w kąpeli cynkowej był zróżnicowany, tak aby grubość powłoki na jednym z prętów wynosiła ok 50 µm, natomiast na drugim ok. 100 µm.

Wszystkie trzy przygotowane do badań metalowe próbki miały jednakową długość wynoszącą 50 mm. Jedną próbkę wycięto z pręta nieocynkowanego (rys. 1a), natomiast pozostałe dwie próbki z prętów ocynkowanych z powłokami grubości 50 µm i 100 µm (rys. 1b). W celu wyznaczenia tzw. powierzchni czynnej 1 elektrody badanej oba końce metalowych próbek zatopiono w żywicy epoksydowej 2. Z jednego z końców wyprowadzono przewód elektryczny 3 umożliwiający połączenie z urządzeniem pomiarowym 4.



Rys. 1. Widok: a) próbki bez powłoki, b) z powłoką cynkową, c) stanowiska pomiarowego.
Fig. 1. A view of: a) non-coated specimen, b) a zinc-coated specimen, c) the test stand.

Badania polaryzacyjne zostały przeprowadzone na stanowisku pomiarowym pokazanym na rys. 1c. Elektrodamy badanymi były metalowe próbki 5 pokazane w powiększeniu na rys. 1a i rys. 1b. Elektroda pomocniczą była walcowa siatka 6 ze stali odpornej na korozję, która otaczała ustawioną w pionie elektrodę badaną 5. Poprzez kapilarę Ługina 7 do układu wprowadzono elektrodę odniesienia 8 (Cl⁻/AgCl, Ag). Wszystkie elektrody 5, 6 i 8 zostały umieszczone w pojemniku 9 wypełnionym syntetyczną

cieczą porową 10 i podłączone do potencjostatu 4Gamry Reference 600. Jako syntetyczną ciecz porową zastosowano roztwór wodorotlenków 0,06 M KOH + 0,2 M NaOH + 0,001 M Ca(OH)₂ o pH=13,4, który odwzorowuje ciecz porową betonu nieskarbonatyzowanego i niezawierającego jonów chlorkowych [12]. W tak przygotowanym układzie pomiarowym, po ustabilizowaniu się potencjału na poziomie zmienności 0,1 mV/s, przystępowano do wykonywania pomiarów korozyjnych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej(EIS). Badania prowadzono w trybie potencjostatycznym, przy ustalonym zakresie częstotliwości 0,02 Hz ÷ 100 kHz, stosując sinusoidalny sygnał zaburzający o amplitudzie potencjału 10 mV względem potencjału korozyjnego.

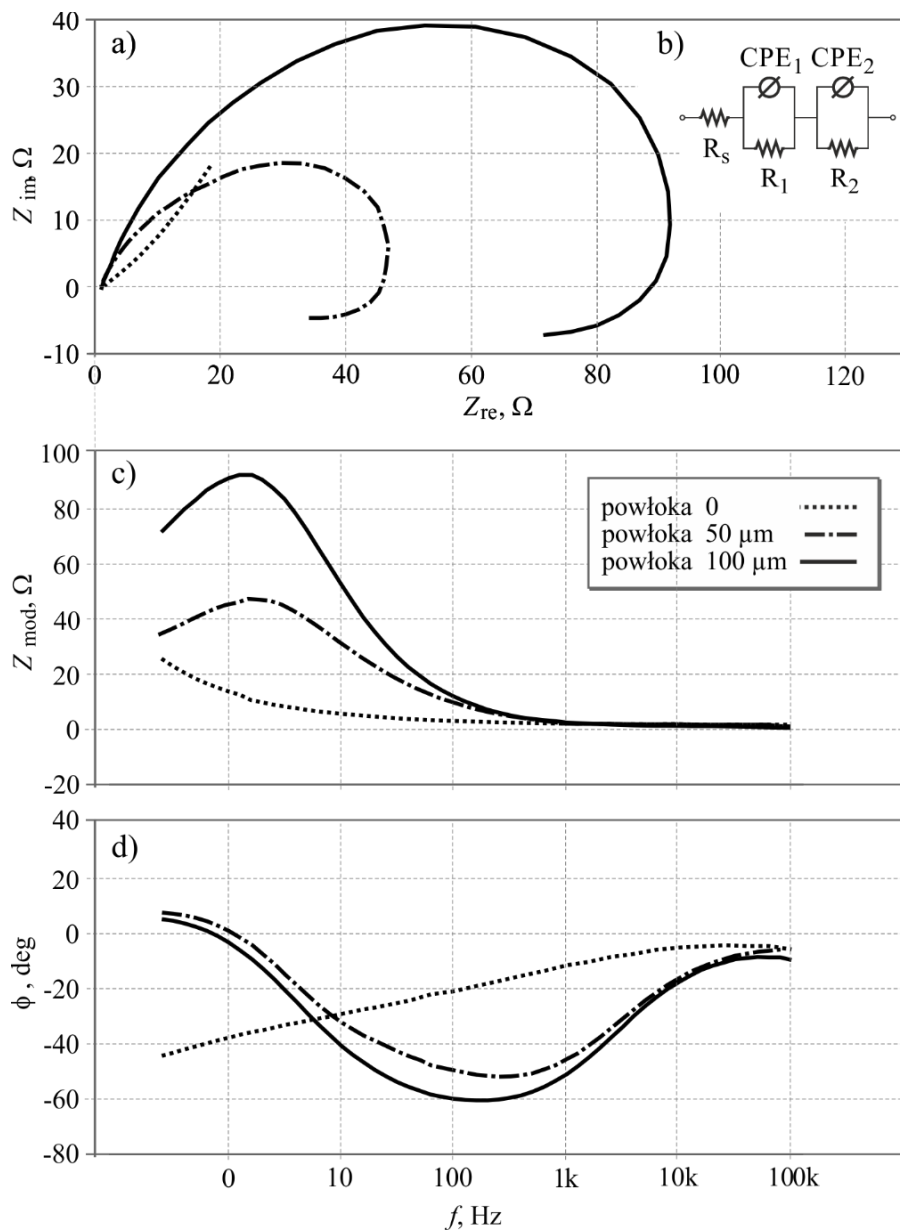
3. Wyniki badań impedancyjnych i ich analiza

Na rys. 2 zamieszczono wyniki badań impedancyjnych uzyskanych na trzech metalowych próbkach – jednej bez powłoki cynkowej i dwóch ocynkowanych. Na rys. 2a przedstawiono wyniki na płaszczyźnie zespolonej (wykres Nyquista), natomiast na rys. 2c i 2d wykresy Bodego w układzie współrzędnym: moduł impedancji Z_{mod} – logarytm częstotliwości f pomiaru oraz kąt przesunięcia fazowego ϕ – logarytm częstotliwości f pomiaru.

Analizując widma impedancyjne na wykresie Nyquista (rys. 2a) można zauważyć bardzo wyraźną różnicę pomiędzy wynikami dla próbki ze stali nieocynkowanej i dwóch próbek z powłokami cynkowymi. Widma impedancyjne dla stali ocynkowanej mają kształt wyraźnego półokręgu, natomiast widmo stali bez powłoki ma kształt niewielkiej krzywej mogącej stanowić początek dużego półokręgu, o średnicy kilka rzędów większej od średnicy półokręgów otrzymanych dla stali ocynkowanej. Ponadto widma stali ocynkowanej mają na końcu zakresu niskoczęstotliwościowego charakterystyczne „zawinięcie” wskazujące na ujawnienie się pewnych cech indukcyjnych widma. Bardzo podobny przebieg widm impedancyjnych uzyskano w pracach [5,13] innych autorów. Natomiast na wykresach Bode w zakresie niskoczęstotliwościowym charakteryzującym stal, zarówno rozkład wartości modułu impedancji jak i rozkład wartości kąta przesunięcia fazowego wskazują na możliwość korozji próbek ocynkowanych oraz prawdopodobną pasywację stali próbki nieocynkowanej. Analizę ilościową wyników badań impedancyjnych przeprowadzono stosując elektryczny schemat zastępczy zamieszczony na rys. 2b [5], w którym R_s odpowiada rezystancji fazy ciekłej, natomiast R_1 i R_2 charakteryzują rezystancję warstwy podwójnej w styku fazy ciekłej i stałej. Pojemność warstwy podwójnej na metalu opisują parametry Y_1 , α_1 i Y_2 , α_2 elementów stałofazowych CPE. Jako opór przeniesienia ładunku R_t przyjęto sumę rezystancji R_1 i R_2 . Wyniki analizy badań impedancyjnych zamieszczono w tabelicy 1. Następnie według zależności Sterna-Geary’ego [14] obliczono gęstości prądu korozyjnego $i_{kor} = B/R_t A_p$, przyjmując współczynnik $B = 26$ mV i jednakową powierzchnię polaryzacji $A_p = 7,53$ cm². Obliczone wartości gęstości prądu korozyjnego i_{kor} zamieszczono w ostatniej kolumnie tabelicy 1.

Tabela 1. Analiza wyników pomiarów impedancyjnych trzech próbek metali

Grubość powłoki cynkowej	R_s [Ω]	Y_1 [$\mu\text{Fs}^{\alpha-1}$]	α_1	R_1 [Ω]	Y_2 [$\mu\text{Fs}^{\alpha-1}$]	α_2	R_2 [Ω]	i_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
0	1,53	0,04691	0,409	14,35	0,04761	0,680	21600	0,16
50 μm	1,05	0,00080	1,000	28,27	0,00081	0,751	20,76	70,42
100 μm	1,01	0,00043	0,997	66,09	0,00074	0,743	29,82	36,00



Rys. 2. Wyniki badań impedancyjnych próbek stali zbrojeniowej bez powłoki ochronnej oraz z powłoką cynkową o grubości 50 μm i 100 μm:
a) wykres Nyquista, b) elektryczny schemat zastępczy, c), d) wykresy Bodego.
Fig. 2. The results of impedance tests of the reinforcing steel specimens without protective coating and with zinc coating of 50 μm and 100 μm in thickness:
a) the Nyquist plot, b) equivalent electrical circuit, c), d) the Bode plots.

4. Wnioski

Analiza obliczonych wartości gęstości prądu korozyjnego wskazuje, że próbka badanej stali zbrojeniowej w syntetycznym roztworze cieczy porowej o $\text{pH}=13,4$, bez zabezpieczenia powłokowego, jest w stanie wskazującym na pasywację ($i_{\text{kor}} < 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Natomiast gęstości prądów korozyjnych uzyskanych w tym samym roztworze wodnym dla ocynkowanych próbek stali są aż o dwa rzędy większe ($i_{\text{kor}} > 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) i w sposób jednoznaczny wskazują na bardzo intensywny przebieg procesu korozji cynku. Podobne wyniki uzyskano również w pracach [15,16] innych autorów badających wybrane aspekty trwałości powłok cynkowych w różnych roztworach wodnych.

Z przeprowadzonych badań jasno wynika, że pomijanie faktu możliwości korozji ocynkowanej stali w świeżym betonie, zaraz po włożeniu prętów do mieszanki betonowej, może prowadzić do stopniowej degradacji korozyjnej powłoki ochronnej na zbrojeniu. W konsekwencji zakładana wydłużona trwałość elementu żelbetowego z ocynkowanym zbrojeniem nie będzie możliwa do osiągnięcia. Należy jednak zaznaczyć, że pH cieczy porowej betonu w wielu przypadkach nie osiąga tak wysokiej wartości jak 13,4. Z badań doświadczalnych wynika, że pH świeżo wykonanego stwardniałego betonu jest zawsze większe od 12,5 [14], a odczyn betonu głównie zależy od zastosowanego cementu. Ponieważ korozja cynku zaczyna się w roztworach o $\text{pH} > 13,3$ [4], stąd też ocynkowane zbrojenie nie zawsze musi być zagrożone korozją. Z powyższego wynika, że stosowanie ocynkowanych prętów zbrojeniowych w betonie wymaga pełnej kontroli składu mieszanki betonowej.

Oznaczenia symboli

- $Z_{\text{re}}, Z_{\text{im}}$ – składowe rzeczywista i urojona impedancji,
real and imaginary components of impedance, [Ω],
 Z_{mod} – moduł impedancji, impedance modulus, [$^\circ$],
 ϕ – kąt przesunięcia fazowego, phase shift, [$^\circ$],
 i_{kor} – gęstość prądu korozyjnego, corrosion current density, [A/cm^2].

Literatura

- [1] FIB bulletin 49, Corrosion Protection of Reinforcing Steels – Technical Report, 2009.
- [2] Bautista A., González J.A.: Analysis of the protective efficiency of galvanizing against corrosion of reinforcements embedded in chloride contaminated concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 2, 1996, pp. 215-224.
- [3] Gowripalan N., Mohamed H.: Chloride-ion induced corrosion of galvanized and ordinary steel reinforcement in high-performance concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 8, 1998, pp. 1119-1131.
- [4] Yeomans S.R.: *Galvanized Steel Reinforcement in Concrete*. Elsevier, 2004.
- [5] Ghosh R., Singh D.D.N.: Kinetics, mechanism and characterisation of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 16–17, 2007, pp. 7346-7359.
- [6] Tan Z.Q., Hansson C.M.: Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete, *Corrosion Science*, vol. 50, no. 9, 2008, pp. 2512-2522.

- [7] Jaśniok M., Jaśniok T.: Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych. Charakterystyka procesu korozji zbrojenia w betonie cz. I, *Przegląd Budowlany*, 2007, nr 2, s. 20-25.
- [8] Jaśniok M., Zybura A.: Zabezpieczenie i regeneracja zagrożonych korozją konstrukcji z betonu (cz.2). Zabezpieczenie prętów zbrojeniowych powłokami ochronnymi oraz inhibitorami, *Przegląd Budowlany*, 2007, vol. 78, nr 2, s. 26-32.
- [9] Kania H., Liberski P., Wojtynek J., Szuścik J.: Ocena ochronnych właściwości antykorozyjnych powłok cynkowych po 20-letniej eksploatacji w środowisku kopalnianym, *Ochrona przed Korozją*, 2010, vol. 53, nr 10, s. 465-470.
- [10] Tatarek A., Liberski P., Kania H., Formanek B., Podolski P.: Porównawcze badania odporności korozyjnej powłok cynkowych otrzymywanych różnymi metodami, *Ochrona przed Korozją*, 2008, nr 4-5, s. 131-134.
- [11] Janas Z.: Czynniki kształtujące wygląd ogniowych powłok cynkowych, *Ochrona przed Korozją*, 2009, nr 10, s. 406-408.
- [12] Tullmin M., Mammoliti L., Sohdi R., Hansson C., Hope B.: The Passivation of Reinforcing Steel Exposed to Synthetic Pore Solution and the Effect of Calcium-Nitrite Inhibitor, *Cement Concrete and Aggregates*, 1995, vol. 17, pp. 134-144.
- [13] Giménez-Romero D., García-Jareño J.J., Vicente F.: Correlation between the fractal dimension of the electrode surface and the EIS of the zinc anodic dissolution for different kinds of galvanized steel, *Electrochemistry Communications*, 2004, vol. 6, no. 2, pp. 148-152.
- [14] Zybura A., Jaśniok M., Jaśniok T., *Diagnostyka konstrukcji żelbetowych. Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu*, t.2., PWN, Warszawa 2011.
- [15] Zhang S., Kong G., Lu J., Che C., Liu L.: Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel, *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 259, no. 3, pp. 654-659.
- [16] Barranco V., Feliu S., Feliu S.: EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: Directly exposed coatings, *Corrosion Science*, 2004, vol. 46, no. 9, pp. 2203-2220.

IMPEDANCE TEST OF AN INFLUENCE OF ALKALINE REACTION OF CONCRETE PORE LIQUID ON ZINC COATING OF REINFORCING STEEL

Summary

The work concerns the durability testing of zinc coatings on smooth St3S grade reinforcing steel in solution modelling of concrete pore liquid having a pH of 13.4. The tests were carried out by impedance spectroscopy method on three metal samples. One sample was not protected with coating while the two other samples were hot dip galvanized and had coatings of 50 μm and 100 μm in thickness. Analysis of the results of the impedance measurements showed that the steel without coating is passivated in solution at pH of 13.4 while the galvanized samples of steel intensely corrode. Calculated corrosion current density in the case of the galvanized steel samples were two orders of magnitude greater than the density of steel without protection. The results indicate the need for caution when using galvanized rebar in concrete structures and the need to design concrete mixes with the lowest pH.