

MARIUSZ JAŚNIOK

JACEK KOŁODZIEJ

Wydział Budownictwa, Politechnika Śląska

MARTA DUDEK

Wydział Inżynierii Łądowej, Politechnika Krakowska

DOI: 10.15199/41.2018.7.1

Prosimy cytować jako / Please cite as:

Ochrona przed Korozją 61 (7) : 176–181

DOI: 10.15199/41.2018.7.1

# Ocena skutków korozji inicjowanej przez chlorki na ocynkowanej stali zbrojeniowej w zaprawie cementowej metodą spektroskopii impedancyjnej i mikroskopii skaningowej

## Assessing effects of chloride-induced corrosion of galvanized reinforcing steel in cement mortar, using impedance spectroscopy and scanning microscopy

Przeprowadzono porównawcze badania korozyjne ocynkowanej stali zbrojeniowej w próbkach z zaprawy cementowej. Analizie badawczej, a także procesowi cynkowania ogniowego, poddano jedną z najczęściej obecnie stosowanych w polskich konstrukcjach żelbetowych zbrojoną stal gatunku B500SP. Czynnikiem korozyjnym był chlorek wapnia dodawany do wody zarobowej zaprawy. Jako elementy referencyjne wykonano próbki bez chlorków. Ocenę zagrożenia korozyjnego stali zbrojeniowej w zaprawie przeprowadzono metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) i oporu polaryzacji liniowej (LPR). Skutki procesów korozyjnych na ocynkowanym zbrojeniu w zaprawie cementowej obserwowano i analizowano pod mikroskopem skaningowym.

**Słowa kluczowe:** konstrukcje betonowe, stal zbrojeniowa, korozja, chlorki, powłoka cynkowa, EIS, LPR, mikroskopia skaningowa

### 1. Wprowadzenie

Ochrona powłokowa stali zbrojeniowej w konstrukcjach betonowych jest znana i stosowana na świecie od ponad 60. lat [1]. Historycznie najstarszym rozwiązaniem są powłoki cynkowe na zbrojeniu, których jedno z pierwszych zastosowań miało miejsce w 1953 r. [2]. Obecnie w Stanach Zjednoczonych cynkuje się około 2% produkowanego zbrojenia, natomiast w Europie około 1% [2]. W Polsce do chwili obecnej nie opublikowano żadnych informacji o zastosowaniu ocynkowanego zbrojenia w odpowiedzialnych krajowych konstrukcjach betonowych.

Powłoka cynkowa na zbrojeniu stanowi w środowisku cieczy porowej klasyczne ogniwo galwaniczne złożone z dwóch metali: cynku i żelaza. Ponieważ cynk w szeregu napięciowym metali jest mniej szlachetny, dlatego też z chwilą rozszczelnienia lub przebicia powłoki, np. przez jony chlorkowe, stalowe zbrojenie nie będzie ulegało korozji. W takim układzie powłoka cynkowa przejmuje w ogniwie *Zn-Fe* rolę elektrochemicznie roztwarzanej anody, która przez dłuższy czas uniemożliwia korozję stalowych prętów w betonie.

Comparative tests on corrosion of galvanized reinforcing steel in specimens from cement mortar were performed. Ribbed steel of grade B500SP, one of the most commonly used in reinforced concrete structures in Poland, was analysed and hot dip galvanized. Calcium chloride added to batched water, turned out to be a corrosion inducing agent. Specimens without chlorides were used as the reference elements. Corrosion risk of reinforcing steel in the mortar was evaluating using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Linear Polarization Resistance (LPR) techniques. Corrosion effects on galvanized reinforcement in the cement mortar were observed and analysed under the scanning microscope.

**Keywords:** concrete structures, reinforcing steel, corrosion, chlorides, zinc coating, EIS, LPR, scanning microscopy.

### 1. Introduction

Coating protection of reinforcing steel in concrete structures has been known and applied worldwide for more than 60 years [1]. The oldest known solution is zinc coating for reinforcement. One of its first applications took place in 1953 [2]. Nowadays, about 2% of reinforcement manufactured in the USA is galvanized, whereas in Europe only 1% [1]. In Poland, there is still no published information on using galvanized reinforcement in meaningful national concrete structures.

In concrete pore solution, a zinc coat on the reinforcement acts as a standard galvanic cell composed of two metals: zinc and iron. As zinc is less noble regarding electrochemical series of metals, the steel reinforcement does not corrode in case of its unsealing or punching by e.g. chloride ions. In such an arrangement, the zinc coat takes over the role of an electrochemically solubilised electrode in the *Zn-Fe* cell. Such an electrode prevents corrosion of steel bars in concrete for a longer time.

Technical literature includes many papers analysing issues of efficient coating protection [3, 4, 5], the course of corrosion [6], its impact on bond

#### ■ Informacje o Autorach/About the Authors:

**Dr hab. inż. Mariusz Jaśniok**, profesor nadzwyczajny w Politechnice Śląskiej, absolwent Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej. Zajmuje się zaawansowaną diagnostyką korozyjną konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi, ochroną powłokową zbrojenia, a także w elektrochemicznymi metodami regeneracji betonu. E-mail: mariusz.jasniosk@polsl.pl.

**Mgr inż. Jacek Kołodziej** – doktorant w Katedrze Konstrukcji Budowlanych Politechniki Śląskiej. Zajmuje się problemami ochrony powłokowej zbrojenia w betonie. E-mail: jacek.kolodziej@polsl.pl.

**Inż. Marta Dudek** – studentka drugiego roku studiów drugiego stopnia na Wydziale Inżynierii Łądowej Politechniki Krakowskiej. Zajmuje się badaniami materiałów budowlanych pod mikroskopem skaningowym.

■ Otrzymano / Received: 16.04.2018 • Przyjęto / Accepted: 15.05.2018

**Dr hab. inż. Mariusz Jaśniok [PhD, DSc, Eng.]** – Associate Professor at the Silesian University of Technology, graduated from the Department of Building Structures at the Silesian University of Technology. The author specializes in advanced diagnostic techniques for reinforced concrete structures using electrochemical methods, coating protection for reinforcement, and electrochemical methods of concrete recovering. Email: mariusz.jasniosk@polsl.pl

**Mgr inż. Jacek Kołodziej [MSc Eng.]** – a PhD student in the Department of Building Structures at Silesian University of Technology. He specializes in issues related to coating protection of reinforcement in concrete. E-mail: jacek.kolodziej@polsl.pl.

**Inż. Marta Dudek [Eng.]** – second year student of the second cycle studies at the Faculty of Civil Engineering of the Cracow University of Technology. It deals with testing of building materials under a scanning microscope.

W literaturze technicznej można znaleźć bardzo wiele publikacji analizujących problemy skuteczności ochrony powłokowej [3, 4, 5], przebiegu korozji [6], wpływu na przyczepność stali ocynkowanej do betonu [7, 8, 9, 10], a także trwałości elementów betonowych ze zbrojeniem zabezpieczonym powłokami cynkowymi [11]. Z punktu widzenia aspektów trwałościowych powłok cynkowych wykonywanych na stalowym zbrojeniu najczęściej analizuje się zagrożenie korozją w roztworach modelowych cieczy porowej betonu [12, 13, 14, 15]. Nieco trudniejsze technicznie są badania elektrochemiczne (polaryzacyjne) ocynkowanego zbrojenia w zaczynach [16], zaprawach cementowych [17] i w betonie [18, 19]. Konkluzją wypływającą z wymienionych badań jest ewidentny wzrost trwałości konstrukcji betonowej z ocynkowanym zbrojeniem, wynikający głównie z podniesionego dopuszczalnego poziomu stężenia chlorków w betonie. Na podstawie różnych badań można przyjąć, że poziom ten wynosi 1%÷2% zawartości chlorków w stosunku do masy cementu w betonie [1, 20]. Na znaczny rozrzut uzyskiwanych wyników ma wpływ skład betonu (rodzaj cementu, dodatki, domieszki), a także grubość i jakość wykonania powłoki na zbrojeniu [21, 22, 23]. Warto zaznaczyć, że w przypadku stali zbrojeniowej bez zabezpieczenia powłokowego dopuszczalny poziom stężenia chlorków w betonie wynosi zaledwie 0,4% masy cementu. Niestety ocynkowane zbrojenie w betonie może być również zagrożone korozją wynikającą z wysokiej wartości pH cieczy wypełniającej jego pory. O ile w przypadku stali zbrojeniowej bez zabezpieczenia powłokowego przy wartościach  $\text{pH} > 11,8$  następują bardzo korzystne zjawisko jej pasywacji, o tyle powłoka cynkowa na zbrojeniu pasywuje się tylko w bardzo wąskim przedziale wartości  $\text{pH} = 11,4\div 13,3$ . Dlatego też w przypadku wysoko alkalicznych cementów, które mogą podnieść wartość pH cieczy porowej powyżej 13,3, istnieje realne zagrożenie wystąpienia korozji powłoki cynkowej na zbrojeniu [24, 25].

Ponieważ w Polsce tematyka badań, a także stosowania w praktyce ocynkowanego zbrojenia jest w bardzo wczesnej fazie rozwoju, w niniejszym artykule podjęto próbę wykonania badań trwałości powłoki cynkowej na obecnie najpopularniejszym gatunku B500SP stali zbrojeniowej stosowanej w polskich konstrukcjach żelbetowych. Stalowe pręty zbrojeniowe wykorzystane do przygotowania próbek z zaprawy cementowej zostały poddane procesowi cynkowania ogniowego. Ocenę trwałości powłok cynkowych na zbrojeniu przeprowadzono dwiema metodami polaryzacyjnymi: LPR i EIS, natomiast skutki oddziaływania chlorków na ocynkowane zbrojenie obserwowano i analizowano pod mikroskopem skaningowym.

## 2. Przygotowanie próbek i stanowisk pomiarowych

### 2.1 Elementy próbne

Do badań przygotowano wykonane z zaprawy cementowej elementy próbne o wymiarach 30×30×15 mm z centralnie umieszczonym stalowym prętem zbrojeniowym. Wszystkie pręty ze stali żebrowanej gatunku B500SP i średnicy 8 mm (rys. 1) zostały ocynkowane ogniowo w jednym z zakładów na południu Polski. W wyniku 2 minutowego zanurzenia w wannie cynkowniczej uzyskano na stalowych prętach grubość powłoki wynoszącą około 100  $\mu\text{m}$ , co odpowiada zaleceniom amerykańskich norm [26, 27]. Ocynkowane pręty pocięto na fragmenty długości 15 mm, ustabilizowano w formach, a następnie formy wypełniono zaprawą normową o współczynniku  $w/c = 0,5$  [28] wykonaną z cementu CEM I 42,5 – SR3/NA i piasku normowego [28]. Zachowując identyczny jak opisa-

strength of galvanized steel to concrete [7, 8, 9, 10] and durability of concrete elements containing zinc-coated reinforcement [11]. Considering durability issues of zinc coating applied to the steel reinforcement, analyses usually refer to corrosion risk of model solutions of concrete pore water [12, 13, 14, 15]. Electrochemical polarization tests on galvanized reinforcement in cement pastes [16], cement mortars [17], and concrete [18, 19] are slightly more difficult from technical point of view. The above-mentioned tests lead to conclusions that concrete structures with galvanized reinforcement are more durable, which mainly results from the higher acceptable concentration level for chlorides in concrete. Taking into account different tests, the level can be assumed equal to 1%÷2% of chloride content with reference to cement weight in concrete [1, 20]. Significant dispersion of test results was affected by concrete composition (a type of cement, additives, admixtures) as well as thickness and quality of the reinforcement coating [21, 22, 23]. It is worth mentioning that the acceptable concentration level for chlorides in concrete is only 0.4% by cement weight for reinforcing steel without coating protection. Unfortunately, galvanized reinforcement in concrete can be also prone to corrosion induced by high pH of liquid present in its pores. For reinforcing steel without coating protection, we can observe a very favourable passivation process at  $\text{pH} > 11.8$ . However, zinc coating applied to reinforcement is passivated within a narrow pH range of 11.4÷13.3. Therefore, for high alkali cement which can increase pH of pore water above 13.3, there is a real risk of corrosion of the zinc coat on the reinforcement [24, 25].

As in Poland tests on the above issue and practical application of galvanized reinforcement are at the very early stage, this paper describes an attempt to test durability of a zinc coat applied to reinforcing steel of grade B500SP that is most commonly used in Polish reinforced concrete structures. Steel rebars used to prepare specimens from the cement mortar were hot dip galvanized. Durability of zinc coats on the reinforcement was assessed using two polarization techniques: LPR and EIS, whereas effects of chlorides on the galvanized reinforcement were observed and analysed under the scanning microscope.

## 2. Preparation of specimens and test stands

### 2.1 Test elements

Test elements with the dimensions of 30×30×15 mm and a centrally placed steel rebar, were prepared from the cement mortar. All bars from ribbed steel of grade B500SP and a diameter of 8 mm (Fig. 1) were hot dip galvanized in a factory in the south of Poland. A two-minute immersion in a galvanizing bath resulted in a coat thickness of ca. 100  $\mu\text{m}$  on steel rebars, which corresponded to requirements of the US standards [26, 27]. Galvanized bars were cut into 15 mm long fragments, stabilized in moulds which were then filled with the standard mortar with ratio  $w/c = 0.5$  [28], made of cement CEM I 42.5 – SR3/NA and standard sand [28]. The identical composition as in the above mentioned mortar was used to prepare the second series of specimens containing chlorides.  $\text{CaCl}_2$  in the

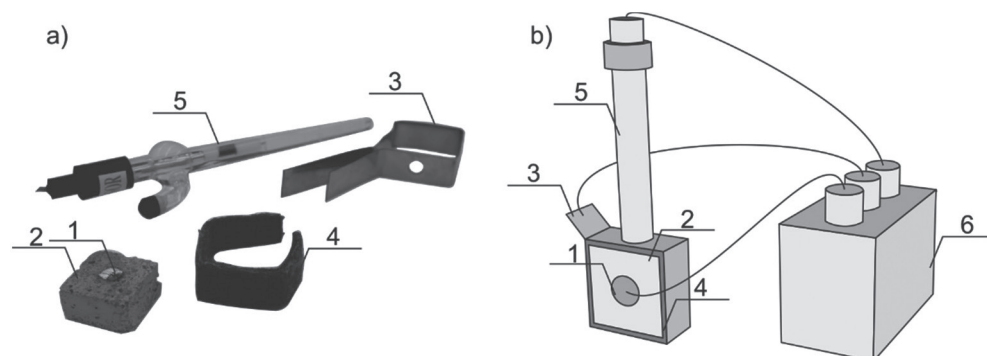


Fig. 1. Stanowisko do badań elektrochemicznych a) elementy składowe, b) schemat układu pomiarowego – opis w tekście  
Fig. 1. Test stand for electrochemical measurements a) components, b) measurement system scheme – described in the text

ny wyżej skład zaprawy wykonano drugą partię próbek z dodatkiem chlorków. Do wody zarobowej dodano  $\text{CaCl}_2$  w ilości ok. 0,5% chlorków w przeliczeniu do masy cementu w próbce. Po 2 dniach próbki zostały rozformowane, a po 2. tygodniach wiązania zaprawy przystąpiono do realizacji pomiarów polaryzacyjnych zbrojenia, a następnie do wykonania badań mikroskopowych.

## 2.2 Stanowisko i przebieg badań elektrochemicznych

Badania polaryzacyjne zbrojenia elementów próbnych z zaprawy cementowej zostały wykonane w układzie trójelektrodowym przedstawionym na rys. 1. Stalowy pręt 1 w zaprawie cementowej 2 stanowił elektrodę badaną. Elektrodę pomocniczą 3 stanowiła blacha szerokości 15 mm ze stali odpornej na korozję. Blacha obejmowała obwodowo próbkę, a jej kontakt elektryczny z betonem zrealizowano za pomocą wilgotnego filcu 4 znajdującego się między blachą i zaprawą. Trzecią elektrodą była elektroda odniesienia 5 ( $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ). Wszystkie trzy elektrody zostały podłączone do potencjostatu 6 Gamry Reference 600. W tak przygotowanym układzie pomiarowym, po ustabilizowaniu się potencjału stacjonarnego na poziomie zmienności 0,1 mV/s wykonywano badania metodami oporu polaryzacji liniowej (LPR) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

W pierwszej kolejności zostały wykonane badania metodą EIS. Pomiar impedancyjny prowadzono w ustalonym zakresie częstotliwości 0,01 Hz–100 kHz, stosując sinusoidalny sygnał zaburzający o amplitudzie potencjału 10 mV względem potencjału korozyjnego. Następnie po zakończeniu pomiarów zmiennoprądowych i ustabilizowaniu się potencjału ocynkowanego pręta w zaprawie na poziomie zmienności poniżej 0,1 mV/s, przystępowano do realizacji pomiarów stałoprądowych metodą LPR. Zbrojenie polaryzowano z szybkością 1 mV/s w zakresie zmiany potencjału od –150 mV do +100 mV względem potencjału stacjonarnego.

## 2.2 Stanowisko i metodyka badań mikroskopowych

Obserwacje mikrostruktury styku zaprawy z powłoką cynkową na zbrojeniu wykonano w mikroskopie skaningowym EVO MA 10 firmy Zeiss. Badania prowadzono w warunkach zmiennej próżni w zakresie 80–110 Pa z wykorzystaniem detektora BSD (*backscattered electrons*) rejestrującego elektrony wtórne. Umożliwia to otrzymanie obrazu z tzw. kontrastem fazowym będącym wynikiem różnej masy atomowej pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki, co z kolei ułatwia identyfikację faz. Skład pierwiastkowy określano detektorem EDS (energy dispersive spectroscopy) XFLASH 6/30 firmy Bruker rejestrującym charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, przy napięciu przyspieszającym 20 kV i odległości roboczej WD (work distance) wynoszącej około 10 mm. Analizę jakościową składu pierwiastkowego wykonano w oparciu o wielopunktowe skanowanie powierzchni próbki, a uzyskane w ten sposób wyniki przedstawiono w postaci rozkładów pierwiastków na jej powierzchni (mapping). Obserwacje mikrostruktury wraz z analizą EDS prowadzono na próbkach nienapylonych. Powierzchnie próbek przed badaniem zostały wyszlifowane.

amount of ca. 0.5% of chlorides with reference to cement weight in the specimen, was added to batched water. After two days, the specimens were stripped from the mould. Two weeks after the mortar setting, we measured polarization of the reinforcement using EIS and LPR methods and then performed microscopic examinations.

## 2.2 Test stand and electrochemical tests

Polarization measurements of the reinforcement in test elements from the cement mortar were conducted in a three-electrode setup illustrated in Fig. 1. The steel rebar 1 in the cement mortar 2 was the working electrode. The counter electrode 3 was made of stainless steel sheet with the width of 15 mm. The sheet covered peripherals of the specimen, and its electric contact with concrete was ensured by a wet felt pad 4 placed between the sheet and the mortar. A third electrode was the reference electrode 5 ( $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ). All three electrodes were connected to the potentiostat 6 Gamry Reference 600. When stationary potential was stabilised in the above measuring arrangement at the variation level of 0.1 mV/s, measurements were conducted using the Linear Polarization Resistance (LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) methods.

In the first place, tests using the EIS technique were performed. Impedance measurements were performed at the fixed range of frequencies of 0.01 Hz – 100 kHz with a disturbing sinusoidal signal at the potential amplitude of 10 mV over the corrosion potential. After completing AC measurements and stabilising the potential of a galvanized bar in the mortar at the variation level below 0.1 mV/s, we began DC measurements using the LPR technique. The reinforcement was polarized at a rate of 1 mV/s within the range of potential changes from –150 mV to +100 mV in regard to the stationary potential.

## 2.3 Test stand and methodology of microscopic examinations

Microstructure of a contact zone between the mortar and the zinc coat on the reinforcement was observed under the scanning microscope EVO MA 10 by Zeiss company. The tests were conducted in changeable vacuum conditions within the range 80–110 Pa using BSD (backscattered electron detector) to register secondary electrons. This technique produces an image with material contrast as the result of different atomic number of elements present in the tested specimen, which consequently provides an easier identification of phases. The element composition was identified using EDS XFLASH 6/30 detector by Bruker company, registering the typical X-ray radiation at the accelerating voltage 20 kV and the work distance WD of about 10 mm. The qualitative analysis of the element composition was performed on the basis of a multi-point scanning of the specimen surface, and the obtained results were presented as distribution of the elements on its surface (mapping). Microstructure observations and the EDS analysis were performed on the uncoated specimens. Their surface was polished before the tests.

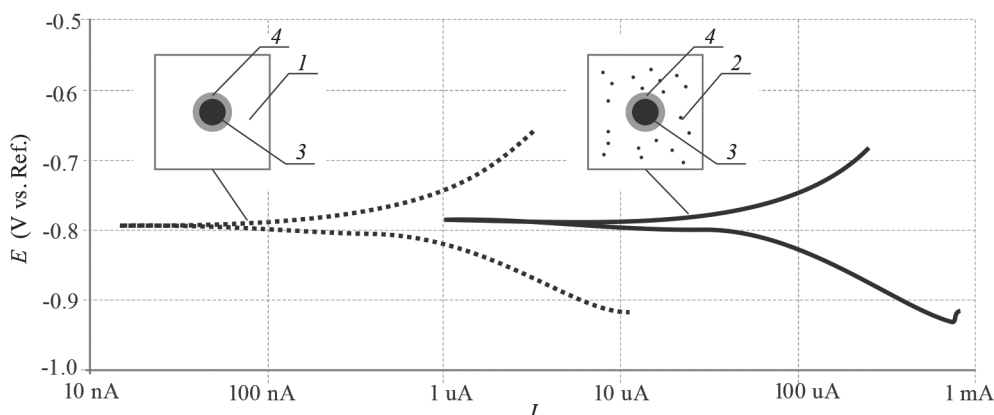


Fig. 2. Krzywe polaryzacyjne otrzymane metodą LPR w zaprawie bez chlorków (linia kropkowa) i w zaprawie z chlorkami (linia ciągła): 1 – zaprawa cementowa, 2 – zaprawa cementowa z chlorkami, 3 – pręt stalowy, 4 – powłoka cynkowa

Fig. 2. Polarization curves in the mortar without chlorides (dot line) and with chlorides (solid line) obtained by LPR technique: 1 – cement mortar, 2 – cement mortar with chlorides, 3 – steel bar, 4 – zinc coat

### 3. Wyniki badań i ich analiza

#### 3.1 Badania elektrochemiczne metodą LPR

Otrzymane wyniki pomiarów stałoprądowych metodą LPR, z rozróżnieniem na badania stali w zaprawie zawierającej i niezawierającej chlorków, przedstawiono w formie wykresów w układzie współrzędnych prąd-potencjał na rys. 2. Porównując otrzymane krzywe polaryzacyjne można zauważyć ich zbliżony kształt, z wyraźnym przesunięciem w kierunku wyższych wartości prądu wykresu dotyczącego próbki z chlorkami. W celu wyznaczenia oporu polaryzacji liniowej  $R_p$  analizę przeprowadzono w wąskim quasi-liniowym zakresie, w bliskim sąsiedztwie zerowej wartości prądu. W przypadku próbki nie zawierającej chlorków wyznaczony opór polaryzacji wynosił  $11,6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , natomiast w próbce z chlorkami był on znacznie niższy osiągając wartość  $2,9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . W przypadku próbki z chlorkami wartość oporu polaryzacji może wskazywać na intensywną korozję powłoki cynkowej na stalowym zbrojeniu, natomiast w próbce bez chlorków poziom oporu może oznaczać rozwój procesów elektrodoowych związanych z pasywacją cynku w powłoce.

#### 3.2 Badania elektrochemiczne metodą EIS

Wnioski z badań wykonanych metodą LPR znajdują swoje potwierdzenie w wynikach pomiarów impedancyjnych. Na wykresie Nyquista (rys. 3a) na płaszczyźnie impedancji zespolonej zamieszczono dwa widma. W ich przebiegach można wyróżnić dwie wyraźne stałe czasowe. Lewe fragmenty spłaszczonych półokręgów opisują wysokoczęstotliwościową charakterystykę betonu, natomiast łukowe fragmenty z prawej strony charakteryzują właściwości elektrochemiczne powłok cynkowych na stali. Z analizy porównawczej obu rozkładów punktów wynika, że w przypadku próbki z chlorkami opór przenoszenia ładunku, który można wyznaczyć graficznie jako średnicę ekstrapolowanego do osi poziomej łuku, jest znacznie mniejszy niż w przypadku próbki bez chlorków. Aby precyzyjnie określić wartość tego oporu, który jest odwrotnie proporcjonalny do szybkości korozji cynku w powłoce, zbudowano elektryczny schemat zastępczy pokazany na rys. 3b. W schemacie  $R_1$  utożsamia się z rezystancją fazy ciekłej, natomiast  $R_2$  charakteryzuje rezystancję warstwy podwójnej na styku fazy ciekłej i stałej betonu. Jej pojemność opisuje element stałofazowy  $CPE_2$ . Z kolei warstwę podwójną na styku cieczy porowej z powłoką cynkową opisuje opór przeniesienia ładunku  $R_t$  oraz pojemność  $CPE$ . W wyniku iteracyjnego dopasowywania widm modelowych do doświadczalnych, w przypadku próbki z chlorkami uzyskano opór przeniesienia ładunku  $R_t = 1,6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , natomiast dla powłoki cynkowej na zbrojeniu w zaprawie bez chlorków  $R_t = 8,0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Jak można zauważyć, otrzymane wartości korespondują z uzyskanymi w pomiarach LPR oporami polaryzacji liniowej, co potwierdza wcześniej sformułowane wnioski.

#### 3.3 Badania mikroskopem skaningowym

Celem obserwacji w mikroskopie skaningowym było porównanie mikrostruktury stali ocynkowanej w zaprawie cementowej zawierającej i niezawierającej chlorków (rys. 4 i 6). Badania zrealizowano po dwóch tygodniach od wykonania próbek, bezpośrednio po zakończonych pomiarach elektro-

### 3. Test results and their analysis

#### 3.1 Electrochemical measurements using LPR technique

The obtained results from DC measurements using the LPR technique, performed on steel in the mortar with and without chlorides, were presented in Fig. 2 as graphs in the current-potential coordinates system. The comparison of polarization curves shows their similar shape with the clear shift towards higher values of current at the plot representing the specimens with chlorides. To determine linear polarization resistance  $R_p$ , the analysis was performed in a narrow quasi-linear range, near the zero value of current. For the specimen without chlorides, the determined polarization resistance was  $11.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , and for the specimen with chlorides it was much lower and equal to  $2.9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . In case of the specimen with chlorides, the value of polarization resistance may indicate the intensive corrosion of the zinc coat on the steel reinforcement; whereas in the specimen without chlorides, it may indicate development of electrode processes related to zinc passivation in the coat.

#### 3.2 Electrochemical measurements using EIS technique

Conclusions drawn from the tests performed by the LPR technique are confirmed by results from the impedance measurements. At the Nyquist plot (Fig. 3a), there are two spectra on the complex impedance plane. Their shape show two clear time constants. Left parts of the flattened semi-circles describe high-frequency characteristics of concrete, whereas the arched parts from the right side describe electrochemical properties of zinc coats on steel. The comparative analysis of both distributions of points show that for the specimen with chlorides, the charge transfer resistance, which can be graphically determined as a diameter of extrapolated arch to the vertical axis, is much lower than in case of the specimen without chlorides. To determine precisely the resistance value, which is reversely proportional to corrosion rate of zinc in the coat, an equivalent electrical circuit was built as shown in Fig. 3b. In that scheme,  $R_1$  was identified with resistance of a liquid phase, whereas  $R_2$  depicted resistance of a double layer in the contact zone between the liquid and solid phase of concrete. Its capacitance was specified by the constant phase element  $CPE_2$ . And the double layer between pore water and zinc coat was described by charge transfer resistance  $R_t$  and capacitance of  $CPE$ . The iterative adjustment of model spectra to the experimental ones resulted in the value of charge transfer resistance for the specimen with chlorides equal to  $R_t = 1.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , whereas for zinc coating on the reinforcement it was  $R_t = 8.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . As it could be observed, the obtained values corresponded to results of linear polarization resistance from the LPR measurements which confirms previously drawn conclusions.

#### 3.3 Measurements using a scanning microscope

Observations under the scanning microscope were made to compare the microstructure of galvanized steel in the cement mortar with and without chlorides (Figs. 4 and 6). The measurements were conducted two weeks after preparing the specimens, directly after completing elec-

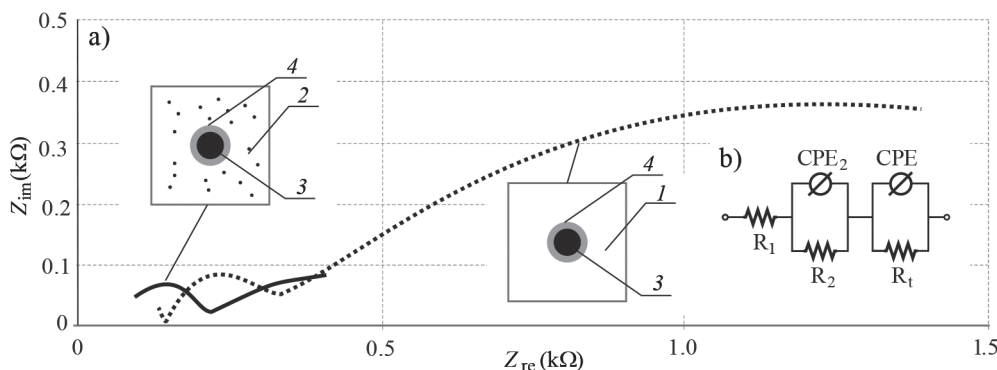


Fig. 3. Wyniki badań metodą EIS: a) widma impedancyjne w zaprawie bez chlorków (linia kropkowa) i w zaprawie z chlorkami (linia ciągła); 1 – zaprawa cementowa, 2 – zaprawa cementowa z chlorkami, 3 – pręt stalowy, 4 – powłoka cynkowa; b) elektryczny schemat zastępczy

Fig. 3. Polarization curves in the mortar without chlorides (dot line) and with chlorides (solid line) obtained by LPR technique: 1 – cement mortar, 2 – cement mortar with chlorides, 3 – steel bar, 4 – zinc coat



chemicznych. Obserwacje mikroskopowe zostały nakierowane na próbę powiązania wyników pomiarów elektrochemicznych z obrazami stanu badanego układu. Powłoka cynkowa w zaprawie bez chlorków nie wykazała istotnych zmian mikrostruktury. Niewielkie zmiany, które zaobserwowano widoczne były przede wszystkim na granicy 'stal – powłoka cynkowa', przy czym dotyczyły to niewielkich fragmentów powłoki. Na rys. 4 widoczna jest powłoka cynkowa, która szczelnie przylega do powierzchni stali. Analizując w powiększeniu fragment styku powłoki ze stalą (rys. 5) można zauważyć, że powierzchniowy rozkład Zn i Fe w tej strefie wskazuje na utworzenie się stopu z obu metali o znaczącym udziale żelaza.

W przypadku środowiska zawierającego chlorki powłoka cynkowa na powierzchni stali uległa częściowej degradacji (rys. 6). Proces rozpoczął

trochemical measurements. The microscopic observations were aimed at combining the electrochemical measurement results with images showing the condition of the tested system. There were no significant changes in the microstructure of the zinc coat in the mortar without chlorides. Slight changes were mainly observed at the border 'steel – zinc coat' and they only appeared on minor fragments of the coat. Fig. 4 illustrates the zinc coat closely adhered to the steel surface. The analysis of a magnified fragment of the coat-steel contact zone (Fig. 5) shows that the surface distribution of Zn and Fe in the contact zone demonstrates the formation of alloy of both metals with a considerable content of iron.

In the presence of chlorides, zinc coating on the steel surface underwent partial degradation (Fig. 6). The process began in the contact zone

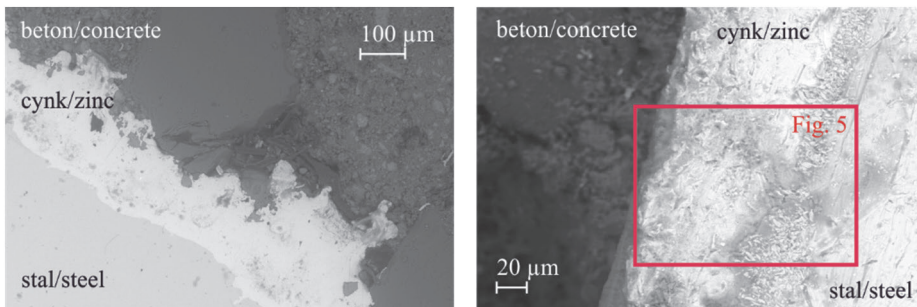


Fig. 4. Obrazy SEM stali ocynkowanej w zaprawie bez chlorku, powiększenie 300x i 500x (od lewej)  
Fig. 4. SEM images of galvanized steel in mortar without chlorides, mag. 300x and 500x (from left)

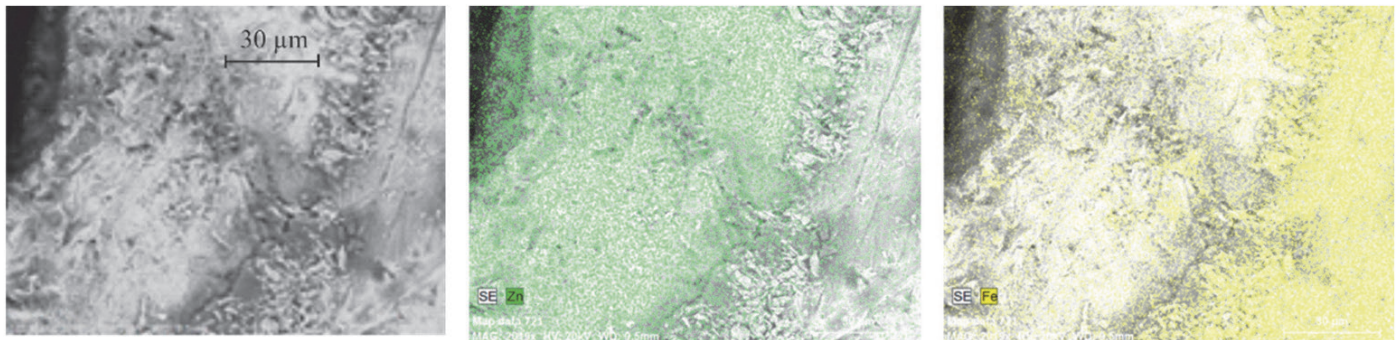


Fig. 5. Obraz SEM strefy kontaktu cynk–stal, powiększenie 2000x, mapowanie Zn (zielony) i Fe (żółty)  
Fig. 5. Image SEM of contact zone between zinc–steel, mag. 2000x. Mapping of Zn (green) and Fe (yellow)

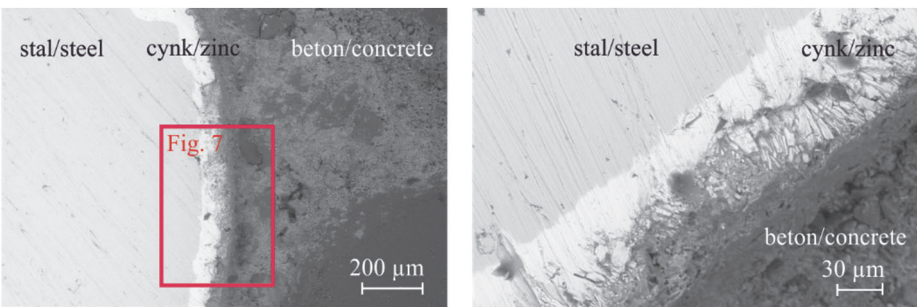


Fig. 6. Obrazy SEM stali ocynkowanej w zaprawie z chlorkami, mag. 200x i 1000x (od lewej)  
Fig. 6. SEM images of galvanized steel in mortar with chlorides, mag. 200x and 1000x (from left)

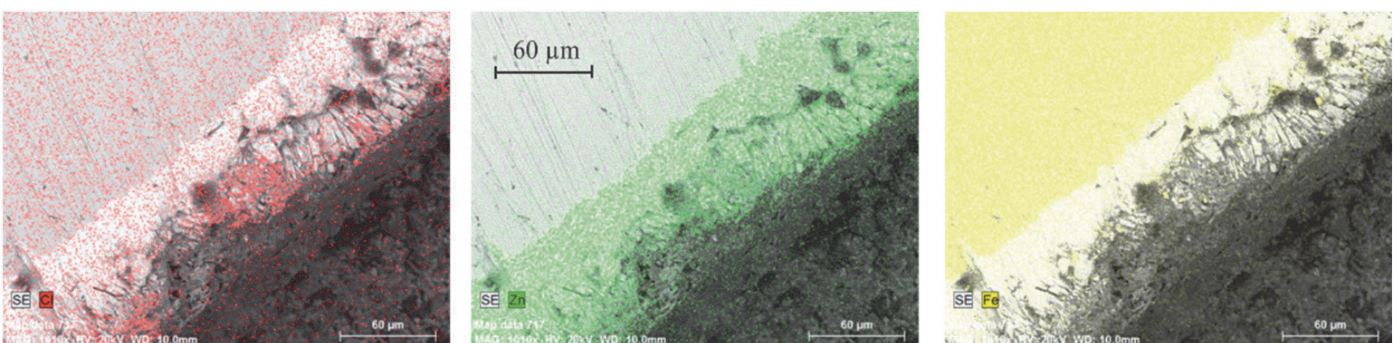


Fig. 7. Mapowanie Cl (czerwony), Zn (zielony) i Fe (żółty), powiększenie 1000x, widoczne produkty korozji krystalicznej  
Fig. 7. Mapping of Cl (red), Zn (green) and Fe (yellow), mag. 1000x. Visible crystalline corrosion products

się w miejscu kontaktu ocynkowanego zbrojenia z zaprawą i postępował w głąb powłoki. Na podstawie analizy uzyskanych obrazów stwierdzono, że proces destrukcji objął około 50% grubości powłoki cynkowej tj. 30-50  $\mu\text{m}$ . Rozkład powierzchniowy chloru pokazany na rys. 7 potwierdza obecność chlorków w zniszczonej części powłoki cynkowej.

#### 4 Podsumowanie i wnioski

Przedstawione badania są pierwszą w warunkach krajowych próbą oceny trwałości powłoki cynkowej wykonanej na jednym z najpopularniejszych gatunków stali zbrojeniowej stosowanych aktualnie w Polsce do wykonywania konstrukcji betonowych. Stal gatunku B500SP przed zasadniczymi badaniami opisanymi w niniejszym artykule została poddana typowej technologii cynkowania ogniowego, którą stosuje się do zabezpieczania powłokowego stali konstrukcyjnej w konstrukcjach metalowych.

Zgodnie z oczekiwaniem badania elektrochemiczne, wykonywane metodą spektroskopii impedancyjnej oraz metodą oporu polaryzacji liniowej, wskazały na intensywny rozwój korozji powłoki cynkowej w zaprawie z chlorkami oraz na rozwój procesów elektrodowych związanych z pasywacją cynku w powłoce w przypadku zaprawy bez chlorków. Obserwacje pod mikroskopem skaningowym zasadniczo potwierdziły wnioski z badań elektrochemicznych. W szczególności w przypadku próbek z chlorkami destrukcja powłoki cynkowej na zbrojeniu była bardzo wyraźna i w sposób bardzo czytelny ujawniała agresywność jonów chlorkowych. Uzyskane w niniejszym artykule wstępne wyniki badań, mające charakter rozpoznawczy w kontekście stali gatunku B500SP, bardzo dobrze korespondują z wynikami analogicznych badań doświadczalnych realizowanych przez różne zespoły badawcze na innych gatunkach stali zbrojeniowych.

between the galvanized reinforcement and the mortar, and proceeded deep inside the coat. The image analyses indicated that the destruction process covered about 50% of the zinc coat thickness, that is, 30-50  $\mu\text{m}$ . The surface distribution of chlorides is shown in Fig. 7 and confirms chloride presence in the destructed part of the zinc coat.

#### 4. Summary and conclusions

The described tests are the first attempt to assess durability of the zinc coat in Poland. The coat was applied to one of the most common grades of reinforcing steel used in Poland to perform concrete structures. Prior to the main tests described in this paper, steel of grade B500SP was subjected to the typical galvanization used to provide coat protection for structural steel in the metal structures.

In line with expectations the electrochemical measurements, performed using the impedance spectroscopy and linear polarization resistance, indicated the intensive corrosion development of the zinc coat in the mortar with chlorides, and the development of electrode processes related to zinc passivation in the coat for the mortar without chlorides. The observations made under the scanning microscope basically confirmed the conclusions from the electrochemical tests. Destruction of the zinc coat on the reinforcement was very distinct particularly in case of the specimens with chlorides, and clearly demonstrated aggressiveness of chloride ions. The preliminary test results discussed in this paper, have an identifying meaning regarding steel of grade B500SP and express very good correspondence to results from similar experimental tests conducted by different research teams on other types of reinforcing steel.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] FIB bulletin 49. 2009. *Corrosion Protection of Reinforcing Steels - Technical Report*.
- [2] Yeomans S. R. 2004. *Galvanized Steel Reinforcement in Concrete*. Elsevier.
- [3] Roventi G., T. Bellezze, G. Giuliani, C. Conti. 2014. "Corrosion resistance of galvanized steel reinforcements in carbonated concrete: Effect of wet-dry cycles in tap water and in chloride solution on the passivating layer". *Cement and Concrete Research*, 65 : 76-84.
- [4] Zhang S., G. Kong, J. Lu, C. Che, L. Liu. 2014. "Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel". *Surface and Coatings Technology* 259 (3) : 654-659.
- [5] Krolikowska A., L. Komorowski. 2015. "The Corrosion of HDG Zinc Coatings on the Road and Urban Infrastructures". *Solid State Phenomena* 227 : 217-220.
- [6] Hegyi A., C. Dico, H. Constantinescu, C. Baerä. 2017. "Influence of Hot-dip Galvanizing of Reinforcement on the Kinetics and Thermodynamics of Corrosion Process in Concrete". *Procedia Engineering*. 181 : 226-233.
- [7] Pokorný P., P. Tej, M. Kouřil. 2017. "Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete - A review". *Construction and Building Materials* 132 : 271-298.
- [8] Hamad B. S., J. A. Mike. 2005. "Bond strength of hot-dip galvanized reinforcement in normal strength concrete structures". *Constructions and Building Materials* 19 (4) : 275-283.
- [9] Kayali O., S. R. Yeomans. 2000. "Bond of ribbed galvanized reinforcing steel in concrete". *Cement and Concrete Composites* 22 (6) : 459-467.
- [10] Hamad B. S., G. K. Jumaa. 2008. "Bond strength of hot-dip galvanized hooked bars in normal strength concrete structures". *Construction and Building Materials* 22, (6) : 1166-1177.
- [11] Bellezze T., M. Malavolta, A. Quaranta, N. Ruffini, G. Roventi. 2006. "Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars". *Cement and Concrete Composites* 28 (3) : 246-255.
- [12] Ghosh R., D.D.N. Singh. 2007. "Kinetics, mechanism and characterisation of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution". *Surface and Coatings Technology* 201 (16-17) : 7346-7359.
- [13] Jaśniok M., J. Kołodziej. 2016. "Testing with EIS technique to compare the effect of alkaline pH of concrete pore solution on rebars with or without zinc coating". *Ochrona przed Korozją* 59 (5) : 170-174.
- [14] Tan Z. Q., C. M. Hansson. 2008. "Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete". *Corrosion Science* 50 (9) : 2512-2522.
- [15] Jaśniok M., J. Kołodziej. 2016. "Badania elektrochemiczne stali zbrojeniowej chronionej powłoką cynkową w kontakcie z cieczą porową betonu". *Izolacje* (4) : 53-55.
- [16] Belaid F., G. Arliguie, R. François. 2001. "Porous structure of the ITZ around galvanized and ordinary steel reinforcements". *Cement and Concrete Research* 31 (11) : 1561-1566.
- [17] Fayala I., L. Dhouibi, X. R. Nóvoa, M. Ben Oueddou. 2013. "Effect of inhibitors on the corrosion of galvanized steel and on mortar properties". *Cement and Concrete Composites* 35 (1) : 181-189.
- [18] Baltazar-Zamora M. A. et al. 2016. "Electrochemical behaviour of galvanized steel embedded in concrete exposed to sand contaminated with NaCl". *International Journal of Electrochemical Science* 11 (12) : 10306-10319.
- [19] Vera R., R. Venegas, A. M. Carvajal, F. Corvo, T. Pérez. 2012. "Performance of carbon steel and galvanized steel in reinforced concrete structures after accelerated carbonation". *International Journal of Electrochemical Science* 7 (11) : 10722-10734.
- [20] Darwin D., J. Browning, M. O'Reilly, L. Xing, and J. Ji. 2009. "Critical chloride corrosion threshold of galvanized reinforcing bars". *ACI Materials Journal* 106 (2) : 176-183.
- [21] Sistonen E., A. Cwirzen, and J. Puttonen. 2008. "Corrosion mechanism of hot-dip galvanized reinforcement bar in cracked concrete". *Corrosion Science* 50 (12) : 3416-3428.
- [22] Gowripalan N., H. Mohamed. 1998. "Chloride-ion induced corrosion of galvanized and ordinary steel reinforcement in high-performance concrete". *Cement and Concrete Research* 28 (8) : 1119-1131.
- [23] Bautista A., J.A. González. 1996. "Analysis of the protective efficiency of galvanizing against corrosion of reinforcements embedded in chloride contaminated concrete". *Cement and Concrete Research* 26 (2) : 215-224.
- [24] Kołodziej J., M. Jaśniok. 2017. "Polarization tests concerning chloride impact on protective zinc coatings applied on reinforcing steel in curing concrete". *Ochrona przed Korozją* 60 (10) : 330-334.
- [25] Jaśniok M., J. Kołodziej. 2015. "Badania impedancyjne wpływu alkalicznego odczynu cieczy porowej betonu na cynkową powłokę ochronną stali zbrojeniowej". *Roczniki Inżynierii Budowlanej* 15 : 37-42.
- [26] ASTM A767 / A767M - 09, *Standard Specification for Zinc-Coated (Galvanized) Steel Bars for Concrete Reinforcement*. 2015.
- [27] ASTM A123/A123M, "Standard Specifications for Zinc (Hot-Dipped Galvanized) Coatings on Iron and Steel Products".
- [28] PN-EN 196-1:2006, "Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości." 2006.