

Katarzyna DOMAGAŁA\*  
Politechnika Śląska

## BADANIA POLARYZACYJNE ZBROJENIA BETONÓW Z DODATKIEM POPIOŁÓW FLUIDALNYCH

**Streszczenie.** W pracy zostały przedstawione badania stopnia zabezpieczenia zbrojenia przed korozją betonami z dodatkiem popiołów z kotłów fluidalnych. Badania wykonano metodą potencjodynamiczną w roztworach modelowych. Zamieszczono analizę krzywych polaryzacji anodowej i katodowej, z wyznaczeniem charakteryzujących je parametrów. Określono wartości gęstości prądu korozyjnego i na ich podstawie oszacowano zdolności poszczególnych betonów do pasywowania powierzchni stali zbrojeniowej.

## POLARIZATION RESEARCH OF CONCRETE WITH FLUIDIZED ASH ADDITION

**Summary.** The investigation of protection degree of reinforcement against corrosion with concretes with fluidized ash addition was introduced in the paper. Research was executed in model solutions with potentiodynamic method. Analysis of polarization curves with evaluation of characteristic parameters was inserted. The values of corrosive current density was determined. On their basis the ability of particular concretes to passivation the reinforcement surface was estimated.

### 1. Wprowadzenie

Przemysł energetyczny w naszym kraju stosuje głównie paliwa stałe – w zdecydowanej większości węgiel kamienny i brunatny. Produktem ubocznym procesu spalania są między innymi popioły lotne. Ciągłe rosnąca ilość tych odpadów stanowi poważny problem. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie ubocznych produktów spalania w innych gałęziach przemysłu. Strategia ta ma na celu obopólną korzyść, czyli zmniejszenie ilości odpadów, redukcję kosztów oraz poprawę jakości lub chociaż niektórych parametrów wytwarzanych przy ich udziale surowców i materiałów [1].

\* Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Adam Zybura.

W polskich elektrowniach i elektrociepłowniach powstają lotne popioły krzemianowe, krzemianowo-glinowe, wapniowe, z suchego odsiarczania spalin oraz z fluidalnego spalania paliw [2]. Proces spalania fluidalnego polega na obniżeniu do 850°C temperatury, w której przebiega spalanie paliwa. Dzięki takiemu rozwiązaniu wyeliminowana zostaje emisja do atmosfery tlenków azotu i siarki. Popioły ze spalania fluidalnego różnią się od otrzymywanych w konwencjonalnych kotłach, przy czym różnice te dotyczą w głównej mierze składu fazowego.

O dobrych właściwościach ochronnych betonu z dodatkami popiołów lotnych świadczy wiele publikacji, jednak ich wyników nie można bezpośrednio rozszerzyć na beton wykonany z obecnie proponowanym, nowym dodatkiem – popiołem fluidalnym.

Podjęte badania mają na celu określenie zdolności betonów z dodatkiem popiołów fluidalnych do pasywowania powierzchni stali zbrojeniowej. Badania przeprowadzono metodą polaryzacji liniowej, która umożliwia bezpośrednio określenie szybkości procesu korozyjnego za pomocą pomiarów gęstości prądu korozyjnego. Zdolność betonu do pasywowania powierzchni stali wyznaczono w zatężonych wyciągach wodnych z betonu, modelujących ciecz porową. Porównując wyniki uzyskane w roztworach modelowych z betonu referencyjnego bez dodatku popiołu oraz z betonu z 30% dodatkiem popiołów z kotłów fluidalnych dwóch elektrowni – Turów (węgiel brunatny) i Katowice (węgiel kamienny) – określono stopień zabezpieczenia zbrojenia przed korozją.

## 2. Zakres badań

Badania korozyjne zostały przeprowadzone metodą potencjodynamiczną na stali zbrojeniowej gatunku BST500S, w roztworach modelujących ciecz porową betonu [3]. Przyjmując roztwory modelowe, uwzględniono warunki występujące w betonie niepoddawanym agresywnym wpływom środowiska.

Do odwzorowania cieczy porowej betonu wybrano metodę opracowaną przez Prof. G. Wieczorka. Wszystkie roztwory modelowe sporządzono, wylugowując rozpuszczalne składniki z rozdrobnionego, stwardniałego betonu i zatężając otrzymany roztwór proporcjonalnie do wilgotności betonu [4].

Badania wykonano w trzech roztworach. Pierwszy roztwór otrzymano z betonu bez dodatku popiołów (wyniki badań prowadzonych w tym roztworze stanowią poziom porównawczy), natomiast dwa kolejne roztwory sporządzono z betonów z dodatkiem popiołów z kotłów fluidalnych.

### 3. Technika badań

Do badań wykonano łącznie 9 sześciennych próbek o boku 10 cm, formowanych w 3 seriach po 3 sztuki. Poszczególne serie próbek wykonano z następujących betonów:

- bez dodatku popiołu z kotła fluidalnego, CEM I 42,5R, w/c = 0,55, (A0),
- z dodatkiem popiołu z kotłów fluidalnych o zawartości:
  - 30% popiołu z elektrowni Turów, CEM I 32,5R, w/s = 0,55, (A30T),
  - 30% popiołu z elektrowni Katowice, CEM I 32,5R, w/s = 0,55, (A30K).

Zabetonowane próbki pozostawały w formach przez trzy doby. Po rozformowaniu zostały opisane i umieszczone na kolejnych 25 dni w komorze dojrzewania, w temperaturze 20°C i wilgotności względnej  $\geq 95\%$ . Po upływie tego okresu beton został rozdrobniony w kruszarce i, po usunięciu ziarn grubszego kruszywa, zmielony w młynku. W kolejnym kroku zmielony beton odsiano przez sito o oczkach 0,25 mm, otrzymując z każdej kostki 200 g materiału do sporządzenia roztworów modelowych.

Do wykonania roztworów modelowych wybrano metodę zatężania próżniowego [4]. Metoda ta polega na wywołanym podciśnieniem wzmożonym odparowaniu wyciągu wodnego ze zmielonego, stwardniałego betonu, znajdującego się w ciągłym kontakcie z rozpuszczoną fazą stałą. Zatężanie roztworu przeprowadza się proporcjonalnie do jego wilgotności. Proces zatężania odwzorowuje warunki zachodzące w porach pod wpływem zmian wilgotności i temperatury. Zmiany te powodują okresowe zatężenie lub rozcieńczenie cieczy w porach betonu i zmiany w składzie chemicznym elektrolitu (cieczy), związane z nowymi stanami równowagowymi między fazą stałą i ciekłą betonu. Określonej wilgotności betonu odpowiada konkretny stosunek wody do stwardniałego zaczynu, natomiast kruszywo z założenia jest materiałem inertnym.

W celu przygotowania wyciągów wodnych, każdą próbkę rozdrobnionego betonu umieszczono w pojemniku, a następnie dodano wodę destylowaną w proporcjach wagowych 1:1. Gęsty roztwór mieszano co kilka godzin przez dobę, po czym przesączono przez sączek średniej gęstości. Przesączanie wspomagano podciśnieniem w kolbie ssawkowej połączonej z pompą próżniową. Otrzymane wyciągi wodne przechowywano w całkowicie wypełnionych, zamkniętych pojemnikach, zawierających także niewielką objętość rozdrobnionego betonu.

Zatężanie przesączonego roztworu przeprowadzono w próżniowej wyparce rotacyjnej (rys. 1). Urządzenie to pozwala na obniżenie ciśnienia do poziomu ok. 34 hPa. Warunki takie umożliwiają doprowadzenie zatężanej cieczy do wrzenia w

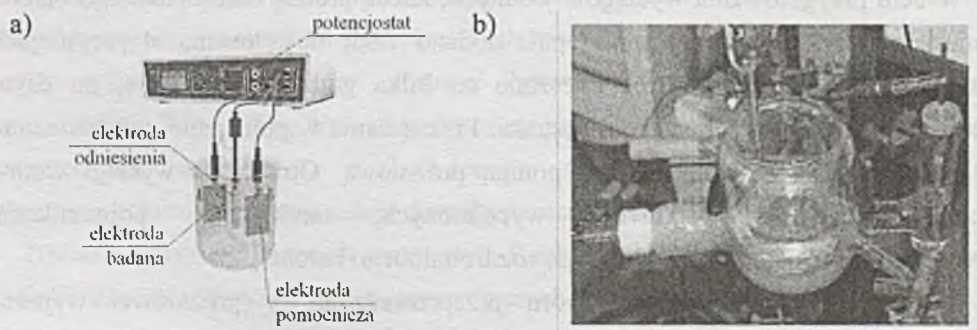
temperaturze ok.  $27^{\circ}\text{C}$ . Odparowywanie jest wspomagane działaniem chłodnicy, która przyspiesza skraplanie się pary i powoduje zintensyfikowanie procesu ekstrakcji. Ponieważ wrzenie roztworu powoduje obniżanie się jego temperatury, kolba zawierająca ciecz porową zanurzona jest w łaźni wypełnionej wodą o temperaturze o ok.  $10^{\circ}\text{C}$  wyższej od temperatury roztworu znajdującego się wewnątrz kolby.



Rys. 1. Proces zateżenia cieczy porowej w próżniowej wyparce rotacyjnej  
Fig. 1. Process of extraction of porous liquid in vacuum rotary evaporator

Przyjmując w przeciętnych warunkach eksploatacji konstrukcji żelbetowych, że wilgotność sorpcyjna betonu stanowi ok. 5%, oszacowano 3, 4-krotne zateżenie wyługowanego roztworu. Zateżony w tych proporcjach roztwór wodny stanowi miarodajną modelową ciecz porową do elektrochemicznych badań korozyjnych [4].

Badania zdolności betonów do pasywowania powierzchni stali zbrojeniowej zostały przeprowadzone w układzie trójelektrodowym – rys. 2a. Pomiaru prowadzono metodą potencjodynamiczną, przy użyciu aparatury pomiarowej Gamry z programem obliczeniowym DC 100 tej samej firmy.

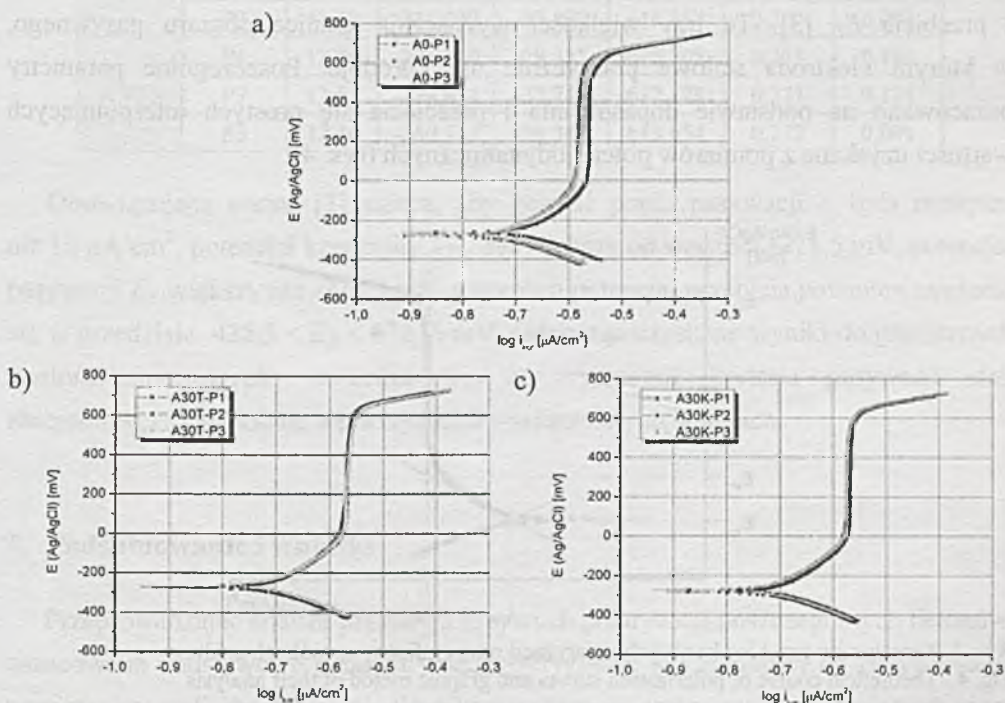


Rys. 2. Schemat i zdjęcie naczynia elektrochemicznego do badań potencjodynamicznych  
Fig. 2. Scheme and picture of electrochemical vessel to potentiodynamic measurements

Badaną elektrodę stanowił stalowy krążek o grubości ok. 5 mm i powierzchni czynnej  $0,35 \text{ cm}^2$  ze stali zbrojeniowej BST500S, elektrodę pomocniczą – platynowa płytka, natomiast elektrodę odniesienia – elektroda chlorowo-srebrowa. Wymienione elektrody umieszczone były w naczyniu pomiarowym wypełnionym analizowanym roztworem. Zdjęcie układu pomiarowego przedstawia rys. 2b.

#### 4. Przebieg i wyniki badań

Przed każdym badaniem powierzchnię czynną elektrody polerowano drobnym papierem ściernym, odtuszczano w acetonie i osuszano. Po ustaleniu potencjału stacjonarnego (około 4 h) rozpoczynano polaryzację od potencjału  $-150 \text{ mV}$  do potencjału  $+1000 \text{ mV}$ , zmieniając jego wartości z szybkością  $0,25 \text{ mV/s}$ . Potencjał określony został względem elektrody chlorowo-srebrowej. Z przeprowadzonych pomiarów potencjodynamicznych uzyskano krzywe polaryzacji zestawione na rys. 3.



Rys. 3. Krzywe polaryzacji uzyskane w zatężonych roztworach z betonów: a) A0, b) A30T, c) A30K  
Fig. 3. Polarization curves obtained from concentrated solutions of concretes: a) A0, b) A30T, c) A30K

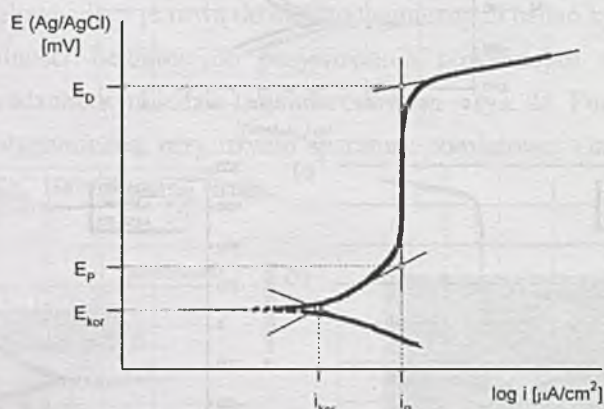
Na osi rzędnych umieszczono wartości potencjału, natomiast na logarytmicznej osi odciętych wartości gęstości prądu. Krzywe uzyskane w próbkach z betonu bez

dotyków (A0) przedstawiono na rys. 3a. Do tych wyników odnosi się wyniki badań betonu A30T (rys. 3b) oraz betonu A30K (rys. 3c).

## 5. Analiza wyników badań

Na podstawie otrzymanych krzywych polaryzacji wyznaczono parametry charakteryzujące zdolności poszczególnych betonów do pasywowania powierzchni stali zbrojeniowej.

W celu określenia wartości gęstości prądu korozyjnego  $i_{kor}$  oraz potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ , przeprowadzono ekstrapolację prostoliniowych odcinków krzywych polaryzacji, tzw. prostych Tafela, wyrażonych w logarytmicznej skali natężenia prądu (rys. 4). Odcięta punktu przecięcia się obu prostoliniowych odcinków wyraża logarytm wartości natężenia prądu korozyjnego, natomiast rzędna określa wartość potencjału korozyjnego [5]. Dodatkowo z otrzymanych krzywych polaryzacyjnych określono wartości gęstości prądu pasywacji  $i_p$  oraz potencjały: pasywacji  $E_p$  i przebicia  $E_D$  [3]. Te trzy wielkości wyznaczają granice obszaru pasywnego, w którym elektroda stalowa praktycznie nie koroduje. Poszczególne parametry oszacowano na podstawie dopasowania i przecięcia się prostych interpolujących wartości uzyskane z pomiarów potencjodynamicznych (rys. 4).



Rys. 4. Teoretyczny przebieg krzywych polaryzacji oraz graficzny sposób ich analizy  
Fig. 4. Theoretical course of polarization curves and graphic method of their analysis

Gęstość prądu pasywacji  $i_p$  wyznaczono w miejscu przecięcia osi odciętych z pionową prostą interpolującą stan pasywny stali, natomiast rzędna przecięcia się tej prostej z prostoliniowym odcinkiem krzywej anodowej określa wartość potencjału pasywacji  $E_p$ . Wartość potencjału przebicia  $E_D$ , czyli wartość, po przekroczeniu której

na powierzchni stali może nastąpić korozja wżerowa [5], określono jako punkt przecięcia się pionowej prostej interpolującej obszar pasywny z prostą opisującą stan transpasywny analizowanej elektrody stalowej (rys. 4).

Wyniki przeprowadzonej analizy w roztworach modelujących ciecz porową betonu bez dodatku popiołu i betonów z 30% dodatkiem popiołów z elektrowni Katowice i Turów, zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Zestawienie wyników badań potencjodynamicznych  
betonu bez dodatku popiołu fluidalnego i betonów z 30% dodatkiem  
popiołów fluidalnych z Turowa i Katowic

Beton	Próbka	pH	$E_{kor}$	$E_P$	$E_D$	$i_p$	$i_{kor}$
			[mV]			[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	
A0	P1	12,53	-262,187	-46,430	611,559	0,275	0,195
	P2	12,49	-280,448	-37,929	612,245	0,262	0,074
	P3	12,50	-271,435	-31,101	615,324	0,267	0,084
A30K	P1	12,53	-284,865	-41,968	610,213	0,268	0,103
	P2	12,52	-272,224	-42,845	614,864	0,271	0,129
	P3	12,53	-271,502	-37,292	616,113	0,267	0,091
A30T	P1	12,38	-274,260	-28,357	615,508	0,271	0,101
	P2	12,51	-270,631	-33,748	612,128	0,271	0,111
	P3	12,46	-260,711	-30,344	613,654	0,272	0,091

Obowiązująca norma [3] zaleca, aby gęstość prądu pasywacji  $i_p$  była mniejsza niż  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , potencjał korozyjny  $E_{kor}$  był większy od wartości  $-328,5 \text{ mV}$ , potencjał pasywacji  $E_P$  większy niż  $-278,5 \text{ mV}$ , natomiast potencjał przebicia powinien zawierać się w przedziale  $428,5 < E_D < 678,5 \text{ mV}$ . Odnosząc uzyskane wyniki do granicznych wartości normowych, stwierdza się, że wymagane kryteria pasywacji stali zbrojeniowej są spełnione we wszystkich analizowanych betonach.

## 6. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzając analizę przebiegu krzywych polaryzacji poszczególnych betonów, oszacowano podstawowe parametry charakteryzujące ich zdolności do pasywowania powierzchni stali zbrojeniowej. Wyniki uzyskane w roztworach modelujących ciecz porową betonów z dodatkiem popiołów fluidalnych odniesiono do wartości otrzymanych z pomiarów potencjodynamicznych w roztworach z betonu bez dodatku popiołów z kotłów fluidalnych.

Porównując ze sobą poszczególne wartości gęstości prądu pasywacji i prądu korozyjnego oraz potencjały korozyjny, pasywacji i przebiccia, można stwierdzić, że zamiana 30% masy cementu na popiół fluidalny nie wpływa na właściwości ochronne betonu. Bez znaczenia jest również rodzaj węgla z jakiego otrzymano popiół. Wyniki uzyskane w roztworach wykonanych z betonu z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego (A30K) są porównywalne z wartościami oszacowanymi w roztworach odwzorowujących ciecz porową betonu z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego (A30T). Ponadto, przebiegi wszystkich krzywych, z wyraźnym rozgraniczeniem stanów aktywnego, aktywno-pasywnego, pasywnego i transpasywnego, można uznać za standardowe w odniesieniu do metali pasywujących się, a do takich należy zaliczyć stal. Uzyskane wartości charakteryzujące proces korozji, w odniesieniu do wielkości granicznych zalecanych przez obowiązującą normę [3], spełniają wymagane kryteria.

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że wykorzystanie popiołów fluidalnych jako zamiennika części cementu nie pogarsza właściwości ochronnych betonu w stosunku do stali zbrojeniowej i jest rozwiązaniem korzystnym ze względów ekonomicznych.

## BIBLIOGRAFIA

1. Coufal R.: Gospodarcze wykorzystanie w budownictwie ubocznych produktów spalania węgla kamiennego w elektrowniach. VI Międzynarodowa Konferencja pt. „Popioły z Energetyki”, Kraków 1999, s. 95-118.
2. Giergiczny Z.: Popioły lotne – dodatek mineralny w produkcji cementu i betonu. Materiały Budowlane, nr 2/1998, s. 59-61.
3. PN-86/B-01810 „Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Własności ochronne betonu w stosunku do stali zbrojeniowej. Badania elektrochemiczne”.
4. Wieczorek G.: Wpływ chlorków na korozję stali zbrojeniowej w betonie. Seria: Monografie WITB, Warszawa 1993.
5. Juchniewicz R. (red.): Ćwiczenia laboratoryjne z korozji i ochrony metali. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1974.

*Badania zrealizowane w ramach Projektu Badawczo-Rozwojowego Nr R04 013 01 „Betony na cementach z popiołem lotnym z kotłów fluidalnych”.*