ANDRZEJ ŚLIWKA¹⁾KATARZYNA DOMAGAŁA²⁾ADAM ZYBURA³⁾

EVALUATION OF PROTECTIVE PROPERTIES OF CONCRETES MADE OF CEMENTS WITH CALCAREOUS FLY ASH WITH RESPECT TO REINFORCING STEEL

OCENA WŁAŚCIWOŚCI OCHRONNYCH WZGLĘDEM STALI ZBROJENIOWEJ BETONÓW NA CEMENTACH ZAWIERAJĄCYCH POPIOŁY WAPIENNE

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono badania właściwości ochronnych betonu wykonanego na cementach zawierających lotne popioły wapienne. Badania prowadzone metodami elektrochemicznymi miały na celu określenie podatności korozyjnej stali zbrojeniowej, chronionej analizowanymi betonami, oraz wyznaczenie szybkości korozji zbrojenia umieszczonego w obciążonych i zarysowanych elementach próbnych pod wpływem chlorków. Uzyskane wyniki porównywano z poziomem odniesienia, który stanowiły wartości pomierzone w serii referencyjnej z betonu na cemencie portlandzkim. Badania wykazały, że zastosowanie w cemencie do 50% lotnych popiołów wapiennych nie powoduje pogorszenia właściwości ochronnych betonów względem stali zbrojeniowej. Natomiast zastosowanie oprócz lotnych popiołów wapiennych żużla wielkopieczowego prowadzi do zwiększenia podatności korozyjnej zbrojenia.

SŁOWA KLUCZOWE: gęstość prądu korozyjnego, podatność korozyjna, pomiary elektrochemiczne, popioły wapienne, szybkość korozji.

ABSTRACT. The studies on the protective properties of concrete made of cements containing calcareous fly ash are presented in the paper. The aim of the studies carried out by electrochemical methods was to determine the susceptibility of reinforcing steel corrosion, protected by the analysed concretes, as well as to define the rate of reinforcement corrosion installed in the loaded and cracked samples, subjected additionally to the action of chloride solution. The obtained results were compared with the values of Portland cement concrete, considered as reference. The results showed that the addition of up to 50% calcareous fly ash do not reduce the protective properties of concretes with respect to reinforcing steel, while the use of fly ash together with blast furnace slag leads to the deterioration of reinforcement.

KEYWORDS: calcareous fly ash, corrosion current density, corrosion rate, corrosion susceptibility, electrochemical measurements.

DOI: 10.7409/rabdim.013.017

¹⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Katedra Konstrukcji Budowlanych; andrzej.sliwka@polsl.pl

²⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Katedra Konstrukcji Budowlanych; katarzyna.domagala@polsl.pl (✉)

³⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Katedra Konstrukcji Budowlanych; adam.zybura@polsl.pl

1. WPROWADZENIE

Wprowadzenie do składu cementu nowego składnika, jakim jest popiół wapienny, wymaga wykonania badań, między innymi właściwości ochronnych betonu względem stali zbrojeniowej oraz stopnia zabezpieczenia przez ten beton zbrojenia przed korozją. Określenie tych cech umożliwia przewidywanie trwałości konstrukcji żelbetowych wykonanych z materiałów modyfikowanych ubocznymi produktami spalania węgla. Do badań korozyjnych zbrojenia chronionego betonem stosuje się najczęściej pomiary elektrochemiczne – stosunkowo proste potencjałowe [1 - 3] i rezystywnościowe [3 - 7] oraz znacznie bardziej zaawansowane – polaryzacyjne [1 - 8]. Badania prowadzi się również metodami wagową i analityczną [3 - 5].

Wyniki publikowanych badań trudno bezpośrednio porównywać ze względu na różne rodzaje stosowanych popiołów i ich procentowy udział w stosunku do masy cementu oraz odmienne receptury betonów, warunki pielęgnacji, a także sposoby przeprowadzania eksperymentu. Większość uzyskanych wyników potwierdza, że zastosowanie popiołów w odpowiednich proporcjach nie tylko nie pogarsza właściwości ochronnych betonu względem stali zbrojeniowej [4 - 8], ale również wpływa na zwiększenie szczelności betonu [3, 7]. Szczególnie w przypadku, gdy zagrożenie wywołują chlorki pochodzące z wody morskiej lub soli odładzających itp., wprowadzenie popiołów do cementu lub betonu może być bardzo korzystne. Jednak w środowisku mocno zanieczyszczonym, o wysokim stężeniu dwutlenku węgla oraz chlorków, popioły lotne krzemionkowe zastępujące część cementu mogą przyspieszać proces korozji zbrojenia. Z tych powodów zastosowanie innych popiołów lotnych w technologii betonu powinno być rozpatrywane z dużą ostrożnością i poprzedzone cyklem badań potwierdzających prawidłowość rozwiązania [1, 2, 6].

Celem przeprowadzonych badań było porównanie właściwości ochronnych betonu wykonanego na cementach zawierających lotne popioły wapienne, a także żużel z betonem na cemencie portlandzkim. Badania prowadzone metodami elektrochemicznymi składały się z dwóch etapów. W pierwszym etapie określono podatność korozyjną stali zbrojeniowej chronionej analizowanymi betonami. Badania podatności korozyjnej przeprowadzono dwoma sposobami – potencjodynamicznym i potencjostatycznym. W drugim etapie określono szybkość korozji zbrojenia w obciążonych i zarysowanych elementach pod wpływem chlorków. Zakres badań i rodzaje stosowanego cementu do betonu przedstawiono w Tabelicy 1.

1. INTRODUCTION

The tests on the protective properties of concrete with respect to reinforcing steel, the protection level of the reinforcement against corrosion and corrosion rate provided by concrete are required, among others, if a new component such as calcareous fly ash is to be introduced into the cement composition. The durability of the reinforced concrete structures made of materials modified with by-products of coal combustion can be predicted by determining these features. The electrochemical measurements, i.e. relatively simple potential [1 - 3] and resistance [3 - 7] measurements, as well as more complex polarization measurements [1 - 8], are applied in corrosion testing of the concrete-protected reinforcement. The tests are also performed using weighing and analytical methods [3 - 5].

It is difficult to compare directly the published test results due to various factors: different types of ash, their percentage content in relation to cement mass, various concrete recipes, its curing conditions and methods of conducting the experiment. The majority of obtained results confirm that the application of ash in adequate proportions not only does not deteriorate the protective properties of concrete with respect to reinforcing steel [4 - 8], but also enhances the tightness of concrete [3, 7]. Introducing ash into cement or concrete can be very advantageous, particularly if the risk is carried by chlorides from the sea water or de-icing salt, etc. However, regarding severely polluted environment with high concentration of carbon dioxide and chlorides, siliceous fly ash replacing a part of cement can accelerate the reinforcement corrosion. Due to the above reasons, the application of other types of fly ash in the concrete technology should be carefully considered and preceded by a series of tests confirming that such solution is correct [1, 2, 6].

The conducted studies aimed to compare the protective properties of concrete made of cement containing calcareous fly ash, as well as slag with Portland cement-based concrete. The studies were conducted with the use of electrochemical tests which consisted of two stages. The first one involved the determination of the corrosion susceptibility of reinforcing steel protected by the analysed types of concrete. The tests on the corrosion susceptibility were performed using two methods, i.e. potentiodynamic and potentiostatic. The second stage involved the determination of the corrosion rate of the reinforcement in loaded and cracked samples exposed to chlorides. The range of tests and types of applied cement added to concrete are presented in Table 1.

Table 1. Types of cement and a range of research of protective properties of concrete with respect to reinforcement
 Tablica 1. Rodzaje cementu i zakres badań właściwości ochronnych betonu względem zbrojenia

Series Seria	Cement	Additional cement components Dodatkowe składniki cementu [% (m/m)]				Susceptibility to corrosion Podatność korozyjna		Corrosion rate Szybkość korozji
		calcareous fly ash popiół wapienny	limestone wapień	siliceous fly ash popiół krzemionkowy	blast furnace slag żużel wielopieczowy	potentiostatic potencjostaticzna	potentiodynamic potencjodynamiczna	
Ia	CEM I 32.5R	–	–	–	–	–	+	+
I	CEM I 42.5R	–	–	–	–	+	–	–
II	CEM II/A-W	15	–	–	–	+	+	+
III	CEM II/B-W	30	–	–	–	+	+	+
IV	CEM IV/B-W+	50	–	–	–	+	+	+
V	CEM IV/B-W	50	–	–	–	+	+	+
VI	CEM II/B-M (LL-W)	15	15	–	–	+	+	–
VII	CEM II/B-M (V-W)	15	–	15	–	+	+	–
VIII	CEM II/B-M (S-W)	15	–	–	15	+	+	–
IX	CEM V/A (S-W)	15	–	–	15	+	+	–

Remark / Uwaga
 + conducted tests / wykonane badania, – not conducted tests / badania nierealizowane

W betonach serii od I do IX przyjęto identyczną zawartość cementu 320 kg/m^3 oraz jednakowe kruszywo naturalne – piasek rzeczny o uziarnieniu 0-2 mm 760 kg/m^3 , żwir o wymiarach ziaren 2-8 mm 1130 kg/m^3 oraz wskaźnik $w/c = 0,5$. W analizach szybkości korozji uwzględniono z wcześniejszych badań [9] beton serii Ia o tym samym składzie, lecz o nieco większym wskaźniku $w/c = 0,55$.

2. PODATNOŚĆ KOROZYJNA STALI ZBROJENIOWEJ – BADANIA POTENCJODYNAMICZNE

2.1. PRÓBK I PRZEBIEG BADAŃ POTENCJODYNAMICZNYCH

Badania przeprowadzono zgodnie z zasadami przedstawionymi w normie [10] i monografii [11]. W trakcie pomiarów ochronne oddziaływanie betonu modelowano za pomocą wyciągami wodnymi, odwierciedlając warunki występujące w betonie niepoddawany agresywnym wpływom środowiska.

The identical quantity of cement – 320 kg/m^3 , the identical type of natural aggregate – river sand with a grain size of 0-2 mm and quantity of 760 kg/m^3 , slag with a grain size of 2-8 mm, 1130 kg/m^3 and w/c ratio = 0.5 were selected for the I - IX concrete series. The analyses of corrosion rate included the Ia concrete series from the previous tests [9], with the same composition but a bit higher w/c ratio equal to 0.55.

2. SUSCEPTIBILITY OF REINFORCING STEEL TO CORROSION – POTENTIODYNAMIC TESTS

2.1. SPECIMENS AND A COURSE OF POTENTIODYNAMIC TESTS

The tests were conducted in accordance with the principles set out in the standard [10] and the monograph [11]. During the measurements, the protective effect of concrete was subjected to modelling with the use of concentrated water extracts, representing the conditions present in concrete which was not exposed to the aggressive environment.

Procesy korozyjne stali zbrojeniowej przebiegają za pośrednictwem cieczy (wilgoci) zaadsorbowanej w porach. Nie bierze w nich udziału stwardniały zaczyn cementowy i kruszywo. Z tego powodu badania podatności korozyjnej zbrojenia można przeprowadzić w wodnych roztworach modelujących ciecz porową. W prezentowanych badaniach roztwory modelowe sporządzono wylugowując rozpuszczalne składniki z rozdrobnionego, stwardniałego betonu i zateżając roztwór proporcjonalnie do wilgotności betonu.

Do badań przygotowano od 6 do 12 kostek o wymiarach $100 \times 100 \times 100$ mm z betonu serii II - IX (Tabl. 1). Kostki przechowywano przez 28 dni w warunkach laboratoryjnych. Następnie z każdej serii wybrano losowo 3 kostki, z których przygotowano modelową ciecz porową. W podobny sposób wykonano próbki kostkowe z betonu referencyjnej serii Ia [9]. Kostki rozdrobniono w kruszarce i po usunięciu ziaren grubszego kruszywa zmielono w młynku. Następnie przesiano zmielony beton przez sito o oczkach 0,25 mm, otrzymując z każdej rozdrobnionej kostki około 500 g materiału do sporządzenia roztworów modelowych. Przygotowane w ten sposób próbki umieszczono w pojemniku, a następnie dodano wodę destylowaną w proporcjach wagowych 1:1. Gęsty roztwór mieszało się co kilka godzin przez całą dobę, po czym przesączono przez sączek średniej gęstości.

Do odwzorowania cieczy porowej betonu zastosowano metodę zateżania próżniowego, polegającą na wywołanym podciśnieniem wzmożonym odparowaniu wyciągu wodnego ze zmielonego betonu. Zateżanie roztworu przeprowadzono proporcjonalnie do wilgotności betonu przyjmując, że sporządzony w ten sposób roztwór wodny stanowi miarodajną modelową ciecz porową do elektrochemicznych badań korozyjnych [11, 12]. Zateżanie wykonano w próżniowej wyparce rotacyjnej, otrzymując z każdej rozkruszonej próbki kostkowej 200 ml zateżonego wyciągu do badań ochronnych właściwości betonu.

Badania elektrochemiczne wykonano metodą polaryzacyjną w układzie trójelektrodowym według schematu przedstawionego na Rys. 1. Modelowy roztwór porowy 1 umieszczono w naczyniu elektrochemicznym, natomiast próbkę stali zbrojeniowej 2 w uchwycie 3. W naczyniu elektrochemicznym znajdowała się elektroda pomocnicza 4 w postaci platynowanej płytki tytanowej oraz chlorosrebro elektroda odniesienia 5 wraz z kapilarą Ługina 6. Próbkę stali zbrojeniowej 2 (elektrodę badaną) wykonano w kształcie krążka średnicy 10 mm i grubości 5 mm ze stali zbrojeniowej klasy B (gatunek BSt 500S) [13]. Pomiar

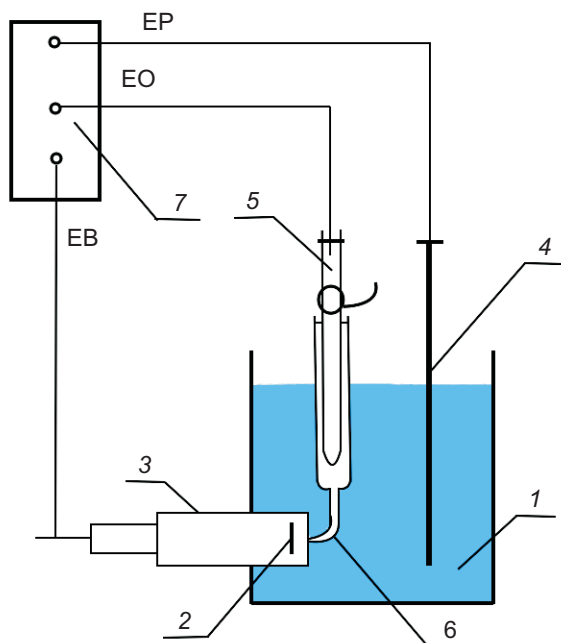
The corrosion of reinforcing steel proceeds by means of liquid (moisture) adsorbed in pores. The hardened cement grout and aggregate are not involved in this process. That is why the tests on the corrosion susceptibility of the reinforcement can be carried out in aqueous solutions, modelling the pore solution. In the discussed tests, the model solutions were prepared by leaching the soluble components from ground and hardened concrete and by concentrating the solution in a proportional ratio to the moisture content in concrete.

From 6 to 12 concrete blocks with $100 \times 100 \times 100$ mm dimensions, made of the II - IX concrete series (Table 1), were prepared for the tests. The blocks were stored for 28 days under the laboratory conditions. Then, 3 blocks were chosen randomly from each of the series and used to prepare the model pore solution. Similarly, the block specimens were previously prepared from the concrete of the reference series Ia [9]. The blocks were crushed in a grinder and, after removing grains of coarse aggregate, in a mortar. Then, the ground concrete was passed through a sieve of 0.25 mm mesh and as a result about 500 g of material was obtained from each ground block to prepare the model solutions. The specimens made as specified above were placed in a container, to which distilled water was added in a 1:1 weight ratio. The dense solution was stirred every few hours per 24 hours, and then it was passed through a medium sized filter.

The method of vacuum concentration, applied for representing the concrete pore solution, consisted in intensified evaporation of water extract from the ground concrete induced by partial vacuum. The solution was concentrated in a proportional ratio to the moisture content in concrete, assuming that such prepared aqueous solution was a reliable model pore solution to be used in the electrochemical tests on corrosion [11, 12]. The solution was concentrated in a vacuum rotary evaporator. About 200 ml of the concentrated extract was obtained from each crushed block specimen. The extract was used to test on protective properties of concrete.

The electrochemical tests were conducted using the polarization method in a three-electrode system according to the scheme presented in Fig. 1. The model pore solution 1 was placed in an electrochemical vessel, while the reinforcing steel specimen 2 was placed in a holder 3. A counter electrode 4 in the form of a platinised titanium plate and a silver chloride reference electrode 5 along with a Lugin capillary tube 6 were placed in the electrochemical vessel. The reinforcing steel specimen 2 (the working

przeprowadzono komputerowym potencjostatem 7 Reference 600 Gamry Instruments Inc., obsługującym aplikację DC105 do badań stałoprądowych. Po ustaleniu się wartości potencjału stacjonarnego rozpoczynano polaryzację od potencjału -150 mV do potencjału $+1000$ mV, zmieniając wartość potencjału z szybkością $0,25$ mV/s. Każda seria pomiarowa składała się z trzech zateżonych roztworów modelowych oraz trzech niezależnie wykonanych próbek stali zbrojeniowej.



2.2. WYNIKI BADAŃ POTENCJODYNAMICZNYCH PODATNOŚCI KOROZYJNEJ

Wyniki każdego pomiaru elektrochemicznego otrzymano w postaci komputerowych wydruków przebiegu krzywych polaryzacji oraz wartości potencjału korozyjnego E_{kor} i gęstości prądu korozyjnego i_{kor} , wyznaczanego w programie Echem Analyst metodą oporu polaryzacji. Przykładowe przebiegi krzywych polaryzacji uzyskane w roztworach z betonu serii V (CEM IV/B-W) zamieszczono na Rys. 2a. Zbiorcze zestawienie gęstości prądu korozyjnego i_{kor} w analizowanych roztworach modelowych przedstawiono na Rys. 2b. Ocenę podatności korozyjnej stali chronionej betonem zawierającym popiół wapienny przeprowadzono porównując wyniki badań roztworów z próbek serii II - IX z rezultatami wcześniejszych badań wykonanych na betonie referencyjnym (seria Ia) [9].

electrode) was prepared in the disk shape of 10 mm diameter and 5 mm thickness, made of reinforcing steel class B (grade BSt 500S) [13]. The measurements were carried out using the computer potentiostat 7 Reference 600 Gamry Instruments Inc., operating the programme DC105 for the d.c. (direct current) measurements. When the value of the stationary potential was set, polarization started from the potential of -150 mV up to $+1000$ mV, changing the potential value at 0.25 mV/s rate. Each series of measurements included three concentrated model solutions and three reinforcing steel specimens prepared individually.

Fig. 1. Scheme of protective properties measurement of the model pore solution
Rys. 1. Schemat pomiaru właściwości ochronnych modelowej cieczy porowej

2.2. RESULTS OF POTENTIODYNAMIC TESTING OF CORROSION SUSCEPTIBILITY

The results of each electrochemical measurement were obtained using the method of polarization resistance in the form of computer printouts of polarization curves, the values of corrosion potential E_{cor} and the corrosion current density i_{cor} , determined in Echem Analyst software. The exemplary polarization curves from the solutions with the V concrete series (CEM IV/B-W) are shown in Fig. 2a. The overall list of values of corrosion current density i_{cor} from the analysed model solutions are presented in Fig. 2b. The corrosion susceptibility of steel protected by concrete containing calcareous fly ash was evaluated by comparing the test results of solutions from the specimens series II - IX with the previously obtained test results of the reference concrete (series Ia) [9].

For the model pore solutions, the obtained values of corrosion current density were within a range from the lowest value $i_{cor} = 0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, obtained in case of the solution from concrete series II (CEM II /A-W) and series IV (CEM IV/B-W+) to the highest value $i_{cor} = 0.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, in case of the model solution from concrete series VII (CEM II/B-M V-W). In the majority of the analysed specimens, a slight decrease in the value of the corrosion current i_{cor} in comparison to the reference concrete was observed. It was a result of using calcareous fly ash as

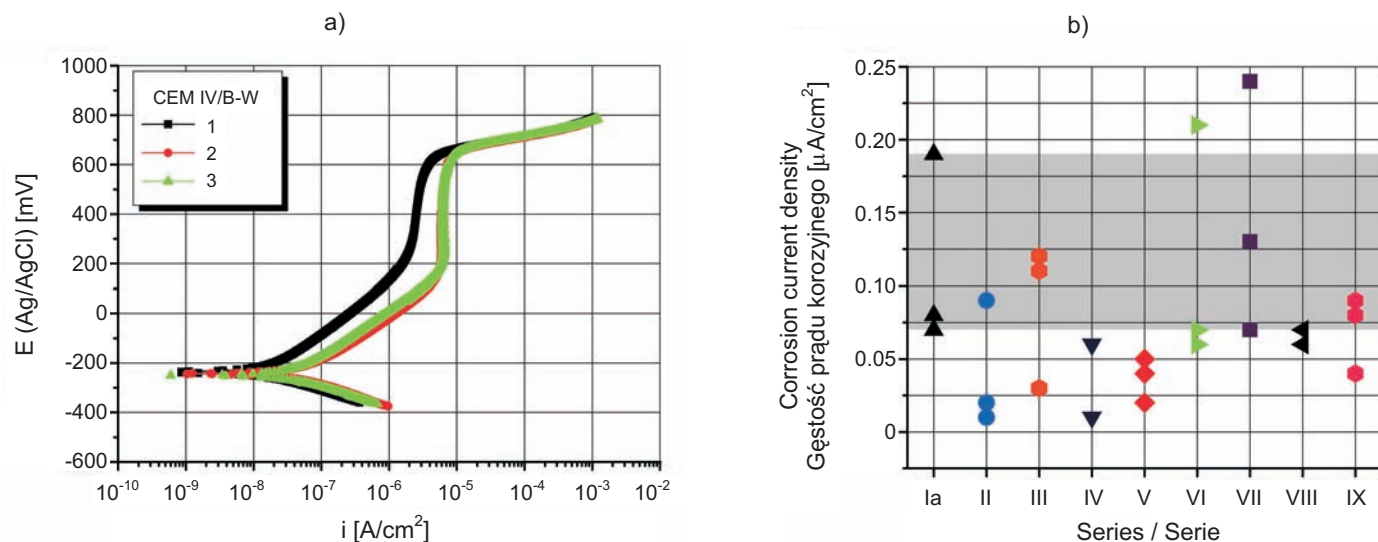


Fig. 2. The results of potentiodynamic measurements: a) examples of the polarization curves obtained in solutions of series V concrete (CEM IV/B-W), b) values of corrosion current density obtained in model solutions of analyzed concretes

Rys. 2. Wyniki pomiarów potencjodynamicznych: a) przykładowe przebiegi krzywych polaryzacji uzyskanych w roztworach z betonu serii V (CEM IV/B-W), b) wartości gęstości prądu korozyjnego uzyskane w roztworach modelowych z analizowanych betonów

Gęstość prądu korozyjnego uzyskana w modelowych cieczach porowych obejmowała przedział od wartości najmniejszej $i_{kor} = 0,01 \mu A/cm^2$, otrzymanej w roztworze z betonu serii II (CEM II/A-W) i IV (CEM IV/B-W+) do wartości największej $i_{kor} = 0,24 \mu A/cm^2$, uzyskanej w cieczy modelowej z betonu serii VII (CEM II/B-M V-W). Na skutek zastosowania popiołu wapiennego jako zamiennika części masy cementu w większości analizowanych próbek zaobserwowano nieznaczny spadek wartości prądu korozyjnego i_{kor} w porównaniu z betonem referencyjnym (Rys. 2b). Jedynie w przypadku dwóch wyników wyznaczonych w serii VI i VII gęstość prądu korozyjnego przekroczyła nieznacznie przedział wyznaczony przez wyniki pomiarów wykonanych na próbkach serii referencyjnej (szary obszar na Rys. 2b). Jednak była ona tylko nieznacznie wyższa od przyjętej granicy pasywacji stali zbrojeniowej $i_{kor} = 0,20 \mu A/cm^2$. Wyniki pomiarów pozwalają na stwierdzenie, iż badana stal zbrojeniowa znajdowała się w stanie pasywnym.

3. PODATNOŚĆ KOROZYJNA ZBROJENIA W BETONIE – BADANIA POTENCJOSTATYCZNE

3.1. TECHNIKA BADAŃ POTENCJOSTATYCZNYCH

Badania potencjostatyczne przeprowadzono na próbkach betonowych wykonanych zgodnie z normą PN-EN 480-14

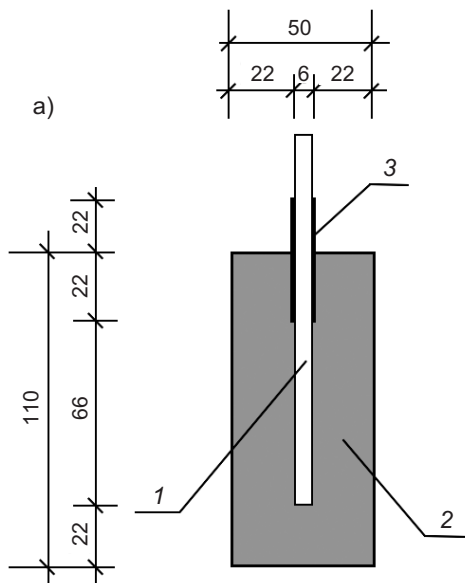
a substitute for a part of cement mass (Fig. 2b). Only in case of two measurement results in the series VI and VII, the corrosion current density slightly exceeded the interval determined by the measurement results of the specimens from the reference series (a grey area in Fig. 2b). However, these values were slightly higher than the assumed limit of reinforcing steel passivation $i_{cor} = 0.20 \mu A/cm^2$. The measurement results indicated that the tested reinforcing steel was in a passive state.

3. CORROSION SUSCEPTIBILITY OF THE REINFORCEMENT IN CONCRETE – POTENTIOSTATIC TESTS

3.1. TECHNIQUE OF POTENTIOSTATIC TESTS

The concrete specimens prepared in accordance with the standard PN-EN 480-14 [14] were subjected to the potentiostatic tests. The specimens were in the form of cylinders of 110 mm height and 50 mm diameter with centrally located ribbed rebar of 6 mm diameter, made of steel class B [13] – Fig. 3a. 9 series, each of 3 specimens of test elements, denoted by the numbers I - IX, were designed in accordance with a type of cement used in the concrete mix. The specimens embedded in concrete were left in moulds for 72 hours and then were placed in a curing chamber for 25 days at the temperature of 20°C and

[14] w postaci walców wysokości 110 mm i średnicy 50 mm z centralnie umieszczonym żebrowanym prętem zbrojeniowym średnicy 6 mm ze stali klasy B [13] – Rys. 3a. Wykonano 9 serii po trzy próbki elementów próbnych, oznaczonych cyframi I - IX zgodnie z rodzajem cementu stosowanego w mieszance betonowej. Zabetonowane próbki pozostawały w formach przez trzy doby, a następnie zostały umieszczone na 25 dni w komorze dojrzewania, w temperaturze 20°C i wilgotności względnej $\geq 95\%$. Po wyjęciu z komory dojrzewania elementy próbne pozostawiono przez kolejne 60 dni w warunkach powietrzno-suchych do zakończenia procesu hydratacji cementu. Po tym okresie przystąpiono do badań potencjostatycznych, które przeprowadzono zgodnie z normą [14] – Rys. 3b. Elektroda odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, a elektrodą pomocniczą blacha ze stali trudnordzewiejącej. Na podstawie pomiarów określono maksymalną wartość natężenia prądu I , występującą między 1. a 24. godziną pomiaru. Przykładowy przebieg zmian natężenia prądu w elementach serii II (CEM II/A-W) zamieszczono na Rys. 4a. Następnie, uwzględniając powierzchnię czynną elektrody badanej, obliczono gęstość prądu i .



3.2. WYNIKI BADAŃ POTENCJOSTATYCZNYCH PODATNOŚCI KOROZYJNEJ

Wyniki badań potencjostatycznych przedstawiono zbiorczo na Rys. 4b. Gęstości prądu określone w próbkach serii II - IX porównano z rezultatami otrzymanymi na próbkach

the relative humidity $\geq 95\%$. After taking the test elements out of the curing chamber, they were kept under dry air conditions for subsequent 60 days until the process of cement hydration was completed. After that period the potentiostatic tests were initiated and subsequently performed in accordance with the standard [14] – Fig. 3b. The silver chloride electrode served as the reference electrode and the stainless steel sheet served as the counter electrode. The measurements were used to determine the maximum value of current intensity I , occurring between 1st and 24th hour of the measurement. The exemplary course of changes in the current intensity in the elements of series II (CEM II/A-W) is illustrated in Fig. 4a. Then, the current density i was calculated considering the active surface of the working electrode.

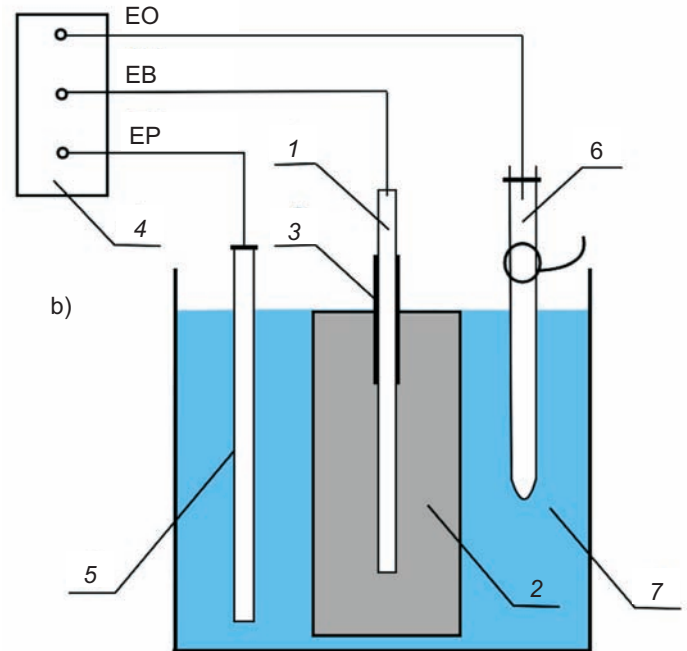


Fig. 3. Potentiostatic measurements: a) the test element scheme, b) scheme of the measuring system: 1 - working electrode (reinforcing bar), 2 - concrete, 3 - protective coating of plastic, 4 - potentiostat, 5 - counter electrode, 6 - reference electrode, 7 - electrolyte (saturated solution of calcium hydroxide)
Rys. 3. Badania potencjostatyczne: a) schemat elementu próbnego, b) schemat układu pomiarowego: 1 - elektroda badana (pręt zbrojeniowy), 2 - beton, 3 - powłoka zabezpieczająca z tworzywa sztucznego, 4 - potencjostat, 5 - elektroda pomocnicza, 6 - elektroda odniesienia, 7 - elektrolit (nasycony roztwór wodorotlenku wapnia)

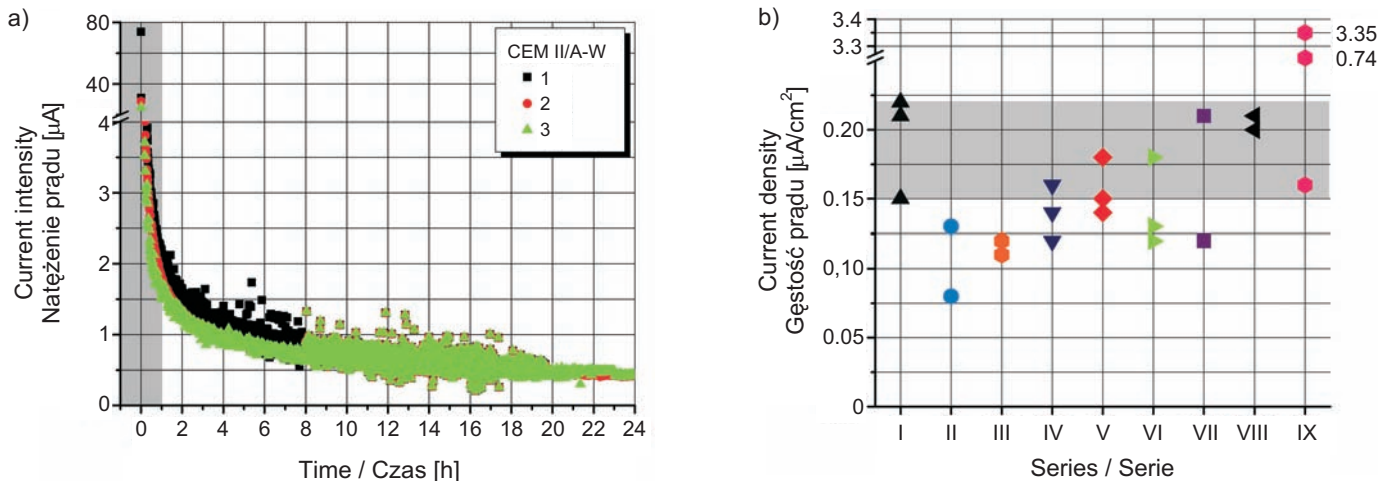


Fig. 4. The results of potentiostatic measurements: a) example of the current intensity changes in elements of series II (CEM II/A-W), b) values of corrosion current density obtained in the analyzed types of concrete

Rys. 4. Wyniki pomiarów potencjostatycznych: a) przykładowy przebieg zmian natężenia prądu w elementach serii II (CEM II/A-W), b) wartości gęstości prądu korozyjnego uzyskane w analizowanych betonach

referencyjnych serii I. Stwierdzono, że wartości średnie gęstości prądu w próbkach serii II - VI, wykonanych z betonu na cementach zawierających popiół wapienny, były mniejsze od wartości średniej gęstości prądu w próbkach serii I referencyjnej, stanowiącej poziom porównawczy. Średnia gęstość prądu w próbkach serii VII minimalnie przekroczyła poziom odniesienia (o $0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), natomiast w próbkach serii VIII (CEM II/B-M S-W) średnia gęstość prądu była większa od poziomu porównawczego o około 25%. W wypadku serii IX, utworzonej z betonu na cemencie zawierającym popiół wapienny i żużel (CEM V/A S-W), odrzucono próbkę, w której stwierdzono największą wartość gęstości prądu ze względu na nieprawidłowy charakter uszkodzenia. Jednak średnia gęstość prądu wyznaczona na podstawie wyników badań pozostałych dwóch próbek była nadal większa od gęstości prądu określonych w próbkach referencyjnych serii I o ponad 100%. Była ona także większa od wyników drugiej pod względem niekorzystnych rezultatów serii VIII, wykonanej również na cemencie zawierającym popiół wapienny i żużel, co wskazuje na wzrost podatności korozyjnej zbrojenia chronionego tym betonem. Zauważa się, że zastosowanie w cemencie samego popiołu wapiennego o różnej zawartości (serie II - VI) oraz popiołu wapiennego i popiołu krzemionkowego (seria VII) nie spowodowało obniżenia właściwości ochronnych betonu względem zbrojenia. Natomiast gorszymi właściwościami ochronnymi, w porównaniu z betonem wykonanym na cemencie portlandzkim, charakteryzowały się betony z cementów, w których zastosowano także żużel wielkopiecowy.

3.2. RESULTS OF POTENTIOSTATIC TESTING OF CORROSION SUSCEPTIBILITY

The overall results of the potentiostatic testing of corrosion susceptibility are presented in Fig. 4b. The values of current density for the specimens of series II - IX were compared with the results of the reference specimens of series I. The average values of current density for the specimens of series II - VI, made of concrete with cement containing calcareous fly ash, were found to be lower than the average values of current density for the specimens of the reference series I, which constituted a comparative level. The average current density in the specimens of series VII was minimally higher than the reference level (by $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), whereas the average current density for the specimens of series VIII (CEM II/B-M S-W) was higher than the comparative level by about 25%. For the series IX made of concrete with cement containing calcareous fly ash and slag (CEM V/A S-W), the specimen with the highest level of current density was rejected because of the incorrect nature of damage. However, the average value of current density determined on the basis of the test results of the remaining two specimens was still higher by more than 100% in comparison to the current density in the reference specimens of series I, and in comparison to the results of the second least favourable series VII, which was also made of concrete containing calcareous fly ash and slag. These results indicated the increase in corrosion susceptibility of the reinforcement protected by this type of concrete. It

4. SZYBKOŚĆ KOROZJI ZBROJENIA W WARUNKACH DZIAŁANIA CHLORKÓW

4.1. ELEMENTY PRÓBNE I PRZEBIEG POMIARÓW SZYBKOŚCI KOROZJI ZBROJENIA

Pomiary szybkości korozji zbrojenia przeprowadzono w warunkach zbliżonych do rzeczywistych występujących w konstrukcji, na którą oddziałują chlorki. Postęp korozji zbrojenia określono w obciążonych i zarysowanych elementach próbnych z betonu na cemencie, zawierającym lotne popioły wapienne (Tabl. 1), pod wpływem cyklicznego zwilżania 3% roztworem chlorku sodu.

Do badań szybkości korozji wykonano łącznie 12 beleczek o wymiarach $50 \times 100 \times 600$ mm, zbrojonych jednym prętem zębrowanym średnicy 6 mm ze stali klasy B [13], formowanych w 4 seriach po 3 sztuki. Dodatkowo w każdym elemencie próbnym zabetonowany został platynowany pręt tytanowy średnicy 1,6 mm, który stanowił podłużną elektrodę pomocniczą. Przez 28 dni próbki pielęgnowano w komorze dojrzewania (temperatura 20°C , wilgotność względna $\geq 95\%$). Wcześniej, w ramach badań [9] wykonano identyczne 3 beleczki referencyjne serii Ia.

Badania szybkości korozji zbrojenia przeprowadzono z uwzględnieniem rysy w strefie rozciąganej elementów próbnych, którą uzyskano obciążając elementy w schemacie belki wolnopodpartej siłą skupioną. Obciążenie realizowano wykonanym indywidualnie układem ciągnowo-belkowym (Rys. 5). Obciążenie kontrolowane siłomierzem zwiększano do momentu pojawienia się na powierzchni elementu rysy o rozwarości rzędu 0,05 mm.

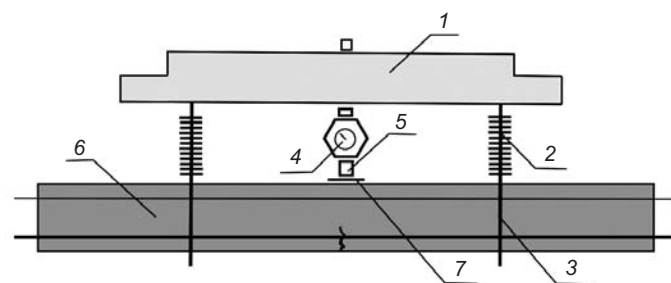


Fig. 5. Test element with loading device: 1 - steel beam, 2 - springs, 3 - tie rods, 4 - dynamometer, 5 - roller bearing, 6 - test element, 7 - Teflon washers

Rys. 5. Element próbny wraz z urządzeniem obciążającym: 1 - belka stalowa, 2 - sprężyny, 3 - ciągną prętowe, 4 - siłomierz, 5 - łożysko wałkowe, 6 - element próbny, 7 - podkładki teflonowe

was observed that using only calcareous fly ash (different content in series II - VI) and calcareous fly ash with siliceous fly ash (series VII) in cement did not result in reducing the protective properties of concrete with respect to the reinforcement. However, concrete made of cement, containing also blast furnace slag, was characterized by worse protective properties than the concrete made of Portland cement.

4. CORROSION RATE OF REINFORCEMENT EXPOSED TO CHLORIDES

4.1. TEST ELEMENTS AND THE COURSE OF MEASUREMENTS OF REINFORCEMENT CORROSION RATE

The corrosion rate of reinforcement was measured under conditions which were similar to the original ones existing in the structure exposed to chlorides. The development of reinforcement corrosion was determined in loaded and cracked test elements made of concrete with cement containing calcareous fly ash (Table 1), under the impact of periodical wetting with 3% solution of sodium chloride.

12 beams of $50 \times 100 \times 600$ mm dimensions were prepared for the purpose of measuring the corrosion rate. They were reinforced with one ribbed rebar of 6 mm diameter, made of steel class B [13], moulded in 4 series, each containing 3 pieces. Additionally, a platinised titanium rod of 1.6 mm diameter was embedded in concrete in each test element. This rod served as the longitudinal counter electrode. The specimens were cured in the curing chamber (temperature 20°C , relative humidity $\geq 95\%$) for 28 days. 3 reference beams of series Ia had been previously prepared in the identical way as a part of the research [9].

The corrosion rate of reinforcement was measured taking into consideration the crack in the tension zone of test elements, which was obtained by loading the elements in the scheme of a beam supported with a concentrated force. The elements were loaded using the individually prepared tie-beam system (Fig. 5). The load controlled by a dynamometer was increasing until the crack of 0.05 mm width appeared on the element surface.

Pomiary przeprowadzono metodą polaryzacyjną w układzie trójelektrodowym. Szybkość procesu korozyjnego określano pomiarami gęstości prądu korozyjnego wykonywanymi co kilka tygodni w wywołanej obciążeniu rysie oraz w wybranych miejscach niezarysowanych, znajdujących się w osi zbrojenia. Punkty pomiarowe usytuowano w taki sposób, aby uzyskane rozkłady gęstości prądu korozyjnego obejmowały swoim zakresem całą długość wkładki zbrojeniowej wyteżonej w zróżnicowany sposób (Rys. 6). Na każdym elemencie próbnym zaznaczono pięć punktów pomiarowych. Punkt 1 usytuowano w miejscu powstania rysy, w którym stal zbrojeniowa jest najmocniej wyteżona i jednocześnie najbardziej narażona na oddziaływanie substancji agresywnej. Punkty 2 i 3 umieszczono w odległości około 75 mm z obu stron rysy, w której zbrojenie jest chronione rozciąganą i niezarysowaną otuliną betonową. Punkty 4 i 5 umiejscowiono w odległości 75 mm od lewej i prawej krawędzi elementu poza działaniem obciążeń. Przyjęte usytuowanie punktów pomiarowych pozwoliło określić szybkość korozji zbrojenia w trzech bardzo zróżnicowanych warunkach przemieszczania się substancji agresywnej przez otulinę: prawie niezakłóconego przepływu w rysie, ułatwionego transportu przez pory i mikrorysy rozciąganego betonu oraz dyfuzji w najbardziej szczelnej strukturze nieobciążonego betonu.

The measurements were carried out in the three-electrode system using the polarization method. The rate of corrosion process was determined by measuring the corrosion current density. It was measured every few weeks in the crack caused by the loading and in the selected uncracked points along the reinforcement axis. The measuring points were located in a way allowing an inclusion of the whole length of the reinforcement insert exposed to effort in various ways into the range of the obtained distributions of corrosion current density (Fig. 6). 5 measurement points were marked on each test element. The point 1 was in the place of crack formation, where reinforcing steel was most exposed to effort, and simultaneously most exposed to aggressive substances. The points 2 and 3 were placed at a distance of about 75 mm from the crack at its both sides, where the reinforcement was protected by stretched but uncracked concrete cover. The points 4 and 5 were placed at a distance of 75 mm from the left and right edges of the element, beyond the impact of loads. The assumed location of measurement points created the possibility of determining the corrosion rate in the reinforcement under three very diversified conditions of the migration of aggressive substances through the cover: hardly disturbed flow in the crack, facilitated transport through pores and micro-cracks of stretched concrete and diffusion in the tightest structure of unloaded concrete.

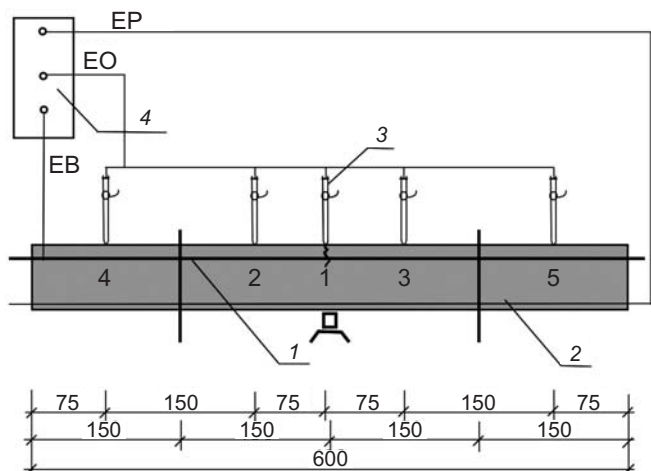


Fig. 6. Scheme of polarization measurement performed in selected points of the test element: 1 - working electrode (reinforcing bar), 2 - counter electrode (titanium rod covered with platinum), 3 - reference electrode (Ag/AgCl), 4 - potentiostat

Rys. 6. Schemat pomiaru polaryzacyjnego w wybranych punktach elementu próbnego: 1 - elektroda badana (pręt zbrojeniowy), 2 - elektroda pomocnicza (platynowany pręt tytanowy), 3 - elektroda odniesienia (Ag/AgCl), 4 - potencjostat

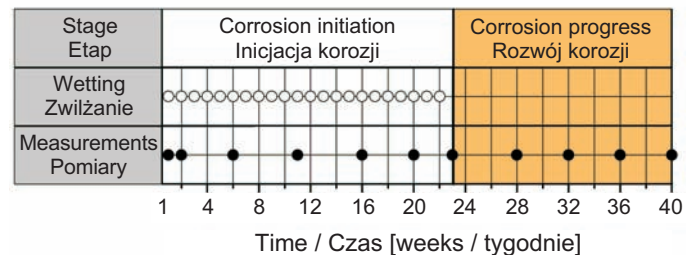
Przed przystąpieniem do pomiarów polaryzacyjnych ustalano potencjał stacjonarny, a następnie rozpoczynano polaryzację od potencjału -150 mV do potencjału $+100$ mV, zmieniając jego wartość z szybkością $0,25$ mV/s. Badania rozpoczynano zwilżaniem elementów próbnych przez 3,5 godziny w wodzie destylowanej. Następnie umieszczono je w zamkniętych kuwetach nad lustrem wody do końca trzeciej doby. W czwartej dobie wykonywano pomiary

Before starting the polarization measurements, the stationary potential was determined and then the polarization was started from the potential of -150 mV up to $+100$ mV, changing its value at the rate of 0.25 mV/s. The tests started from wetting the test elements in distilled water for 3.5 hour, then they were placed in closed cuvettes above the water level until the end of 72nd hour. The polarization was measured in the place of a crack (point 1) after 72 hours. The next measurement at point 2 was carried out after subsequent 24 hours. The further measurements at the remaining points 3, 4 and 5 were performed at 24 hour intervals. When the measurements of the initial

polaryzacyjne w miejscu rysy (punkt 1). Do kolejnego pomiaru w punkcie 2 przystąpiono po upływie 24 godzin. Dalsze pomiary w pozostałych punktach, tj. 3, 4 i 5 realizowano w odstępach równych jednej dobie. Po zakończeniu pomiarów stanu początkowego przystąpiono do inicjacji korozji okresowym działaniem 3% roztworu chlorku sodu, zachowując identyczne kolejności i odstępy czasu powtarzalnych czynności – zwilżania elementów i pomiarów elektrochemicznych. Każdy cykl badawczy rozpoczynano zwilżaniem elementów roztworem chlorków w czasie 3,5 godziny. Następnie przez 65 godzin elementy znajdowały się w szczelnych kuwetach nad lustrem wody. Po tym okresie wykonywano pomiary elektrochemiczne. Założono, że agresywne oddziaływanie chlorków będzie powtarzane cyklicznie przez okres odpowiadający uzyskaniu gęstości prądu korozyjnego i_{kor} o wartości od około 2 do 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ w rysie (pkt. 1) w elementach z betonu referencyjnego serii Ia. Gęstość ta wskazywała według artykułu [15] na średni stopień zaawansowania korozji zbrojenia. Wartości zawierające się w założonym przedziale uzyskano po 22 cyklach zwilżania w NaCl. Od tego momentu prowadzono jedynie pomiary elektrochemiczne w warunkach rozwijającej się korozji zbrojenia, bez działania agresywnego roztworu. Badania trwały 40 tygodni, a ich harmonogram przedstawiono na Rys. 7.

Fig. 7. Research schedule
Rys. 7. Harmonogram badań

state ended, corrosion was initiated by a 3% solution of sodium chloride, following the same order and time intervals of repeatable actions – wetting the elements and electrochemical measurements. Each series of tests started from wetting the elements with the chloride solution for 3.5 hour. Then the elements were stored in the tight cuvettes above the water level for 65 hours. Next the electrochemical measurements were carried out. The aggressive impact of chlorides was assumed to be periodically repeated during the time corresponding to obtain the value of corrosion current density equal to about $i_{cor} \approx 2-3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ that was obtained in the crack (point 1) in the elements made of the reference concrete series Ia. This value indicated the moderate level of the reinforcement corrosion according to the paper [15]. The values within the assumed range were obtained after 22 cycles of wetting in NaCl. From that moment, only the electrochemical measurements were conducted under conditions of developing corrosion of the reinforcement without the impact of the aggressive solution. The tests lasted 40 weeks. The research schedule is illustrated in Fig. 7.



4.2. WYNIKI BADAŃ SZYBKości KORozJI ZBROJENIA

Wyniki każdego pomiaru elektrochemicznego otrzymano w postaci komputerowych wydruków przebiegu krzywych polaryzacji katodowej i anodowej oraz wartości potencjału korozyjnego E_{kor} , jak i gęstości prądu korozyjnego i_{kor} , wyznaczanego w programie Echem Analyst metodą oporu polaryzacji. Zasadnicze wyniki pomiarów elektrochemicznych w badanych elementach obciążonych zamieszczono w Tablicy 2.

Uzyskane wyniki odniesiono do wartości oszacowanych z pomiarów zbrojenia chronionego betonem referencyjnym, wykonanym z cementu portlandzkiego – seria Ia [9]. W przypadku elementów zarysowanych uzyskane wartości gęstości prądu korozyjnego w rysie (Tabl. 2) świadczą o tym, że betony serii II, IV i V zachowały właściwości ochronne względem stali zbrojeniowej. Natomiast agresywne oddziaływanie chlorków doprowadziło do inicjacji

4.2. TEST RESULTS OF REINFORCEMENT CORROSION RATE

The results of each electrochemical measurement were obtained in the form of computer printouts of cathodic and anodic polarization, as well as the values of corrosion potential E_{cor} and corrosion current density i_{cor} determined in Echem Analyst software, using the method of polarization resistance. The main results from electrochemical measurements of the loaded elements subjected to the tests are presented in Table 2.

The obtained results were referred to the values estimated on the basis of the measurements of the reinforcement protected by reference concrete made of Portland cement – series Ia [9]. For cracked elements, the obtained values of corrosion current density in the crack (Table 2) indicate that concrete of series II, IV and V maintained its protective properties with respect to reinforcing steel. Whereas

korozji stali w próbkach z betonu serii III, jednak w mniejszym stopniu niż w elementach z betonu referencyjnego serii Ia. Również wyniki pomiarów wykonanych w punktach 2 i 3 potwierdziły dobre właściwości ochronne betonów na cementach zawierających popioły wapienne. Podczas, gdy na wkładkach zbrojeniowych osadzonych w betonie referencyjnym serii Ia występowała już zaawansowana korozja, betony serii II, III, IV i V na cementach zawierających lotne popioły wapienne stanowiły dobrą ochronę umieszczonego w nich zbrojenia. Wartości gęstości prądu korozyjnego najczęściej nie przekraczały zakładanej wartości granicznej. Bardzo dobre właściwości ochronne analizowanych betonów potwierdziły również wyniki otrzymane w punktach 4 i 5 próbek.

the aggressive impact of chlorides resulted in initiating steel corrosion in the specimens made of the series III concrete, but at a lower rate than in the case of elements made of reference concrete of series Ia. The measurement results of points 2 and 3 confirmed as well the satisfactory protective properties of concrete with cement containing calcareous fly ash. The developed corrosion was found in the reinforcement inserts embedded in reference concrete of series Ia, while the reinforcement present in concrete of series II, III, IV and V made of cement containing calcareous fly ash was well protected. The values of corrosion current density usually did not exceed the assumed threshold value. Very good protective properties of the analysed types of concrete were also confirmed by the results of points 4 and 5 in the specimens.

Table 2. Main results of the electrochemical measurements
Tablica 2. Zasadnicze wyniki pomiarów elektrochemicznych

Series Seria	Time Czas [weeks] [tygodnie]	i_{cor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]															
		Point / Punkt 1			Point / Punkt 2			Point / Punkt 3			Point / Punkt 4			Point / Punkt 5			
		Elements / Elementy															
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Ia	0	1	0.01	0.06	0.03	0.46	0.06	0.35	0.38	0.01	0.52	–	–	0.00	–	–	0.00
	I	2	0.65	–	0.13	0.08	0.14	0.35	0.46	0.22	0.54	0.00	0.00	0.07	0.00	–	0.00
	R	23	–	2.03	3.06	2.12	–	3.18	1.44	2.10	2.89	2.01	2.11	2.05	–	2.05	2.79
		40	1.46	1.60	1.16	0.84	1.73	–	–	2.01	2.71	0.73	0.98	0.47	2.07	2.05	–
II	0	1	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.06	0.03	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.02
	I	2	0.01	–	0.02	–	–	0.00	0.01	0.03	0.02	0.06	–	0.01	–	–	–
	R	23	–	0.10	0.01	–	0.06	–	–	0.03	–	–	0.01	–	–	0.03	–
		40	0.07	–	–	0.17	0.05	–	–	0.05	0.05	–	0.04	–	0.03	–	–
III	0	1	0.04	–	–	–	–	–	0.03	0.01	–	0.05	–	0.01	0.02	0.03	–
	I	2	0.01	0.01	0.01	0.04	–	0.03	0.03	0.02	0.01	–	0.01	–	0.01	0.05	0.01
	R	23	0.24	–	0.02	0.13	0.25	–	0.17	–	–	0.04	0.06	–	0.02	–	–
		40	0.05	–	0.26	0.09	–	–	0.14	0.08	0.19	0.01	–	–	0.06	–	–
IV	0	1	0.01	0.09	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.06	–	0.00	0.05	0.02	0.01	0.02
	I	2	0.07	0.05	0.04	0.00	0.01	–	0.00	0.01	0.05	0.21	0.01	0.03	0.11	–	–
	R	23	0.13	0.09	0.01	–	0.05	–	–	0.05	–	0.06	0.04	–	–	0.08	–
		40	0.04	0.06	0.08	0.10	–	–	0.13	0.03	–	0.04	0.09	–	–	–	0.02
V	0	1	0.01	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02	0.09	0.04	0.09	–	–	0.11	0.18	–	0.16
	I	2	0.06	–	0.07	0.10	0.02	–	–	0.05	–	0.05	0.01	–	0.28	–	–
	R	23	0.02	0.02	0.10	0.02	–	0.08	–	–	0.05	0.15	–	0.01	0.02	0.34	0.09
		40	0.03	–	0.09	0.03	0.36	0.20	0.04	–	0.23	0.04	–	0.02	0.34	–	0.08

5. Dyskusja i wnioski końcowe

Badania podatności korozyjnej zbrojenia chronionego analizowanymi betonami wykonano niezależnie dwiema metodami: potencjodynamiczną w modelowych roztworach porowych oraz potencjostatyczną na walcowych próbkach betonowych z centralnie umieszczonym prętem zbrojeniowym. Zauważając różnice między wynikami pomiarów potencjodynamicznych uzyskanych w poszczególnych roztworach, należy podkreślić ich niewielkie zmiany, które nie wskazywały na istnienie odmiennych tendencji względem wartości przyjętych jako poziom odniesienia. Wyniki pomiarów polaryzacyjnych w roztworach modelowych mogą więc sugerować, że zamiana części cementu na popiół lotny wapienny oraz równoczesne zastosowanie dodatkowych składników mineralnych w postaci wapienia, popiołu krzemionkowego i żużla nie pogorszyły ochronnych właściwości betonu względem zbrojenia w porównaniu z cementem portlandzkim. Jednak badania potencjostatyczne nie potwierdziły jednoznacznie tych wyników. Rezultaty badań próbek betonowych z cementów zawierających jedynie popiół wapienny, popiół wapienny i zmielony wapień wskazywały na właściwości lepsze od betonów na cemencie portlandzkim (referencyjnym). W wypadku zastosowania, oprócz popiołów wapiennych, innych składników – popiołu krzemionkowego oraz żużla wielkopiecowego, nie stwierdzono wyraźnych efektów pozytywnych. Szczególnie niekorzystne wyniki uzyskano na próbkach betonowych z cementuz 25% zawartością żużla.

Badania szybkości korozji spowodowanej chlorkami przeprowadzono na obciążonych i zarysowanych elementach belkowych z betonów wykonanych na cementach zawierających popiół lotny wapienny. Wyniki prowadzonych przez 40 tygodni pomiarów polaryzacyjnych wskazują, że zamiana części cementu na popiół wapienny nie obniżyła ochronnych właściwości betonu względem zbrojenia w porównaniu z cementem portlandzkim. Stwierdzono wręcz poprawę jego właściwości ochronnych. Nawet 50% zamiana masy cementu na popiół lotny wapienny pozwoliła na uzyskanie wartości gęstości prądu korozyjnego znacznie niższych od wartości uzyskanych w próbkach referencyjnych z betonu na cemencie portlandzkim.

Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych oraz analizy uzyskanych wyników można wyciągnąć wnioski, że zastosowanie popiołów wapiennych jako składnika cementów nie pogorszyło właściwości ochronnych względem zbrojenia betonów wykonanych z tych cementów w porównaniu z betonem referencyjnym na

5. Discussion and final conclusions

The studies on susceptibility of the reinforcement corrosion, protected by tested types of concrete, were conducted using two individual methods: the potentiodynamic method for the model pore solutions and the potentiostatic method for the cylindrical concrete specimens with the centrally located rebar. Taking into consideration the differences found in the results of the potentiodynamic measurements obtained from individual solutions, their subtle changes which did not indicate the various tendencies with respect to the values, established as the reference level, should be emphasized. Therefore, the results from polarization measurements of the model solutions can suggest that replacing a part of cement with calcareous fly ash and the simultaneous application of the additional mineral components in the form of limestone, siliceous fly ash and slag did not deteriorate the protective properties of concrete with respect to the reinforcement in comparison to Portland cement. However, the potentiostatic tests did not unequivocally verified those findings. The test results of concrete specimens with cement containing only calcareous fly ash, and the ones containing calcareous fly ash and ground limestone indeed indicated that they possessed better properties than concrete with Portland cement (the reference specimen). On the other hand, such positive features were not clearly verified if, besides calcareous fly ash, siliceous fly ash and blast furnace slag were used. Particularly unfavourable results were obtained in case of the concrete specimens made of cement with 25% slag content.

The tests on the rate of corrosion induced by chlorides were carried out on the loaded and cracked beam elements made of concrete with cement containing calcareous fly ash. The results from polarization measurements conducted during 40 weeks indicated that replacing a part of cement with calcareous fly ash did not reduce the protective properties of concrete with respect to the reinforcement in comparison to Portland cement. On the contrary, the protective properties were found to be improved. Replacing even 50% of cement mass with calcareous fly ash resulted in obtaining the values of corrosion current density significantly lower than the values of the reference specimens made of concrete with Portland cement.

On the basis of the conducted electrochemical tests and the analysis of obtained results it can be concluded that calcareous fly ash used as the component of cement didn't deteriorate the protective properties of concrete made of

cemencie portlandzkim. Nawet 50% zamiana masy cementu na popiół wapienny pozwoliła na uzyskanie wartości gęstości prądu korozyjnego w badaniach potencjodynamicznych oraz natężenia prądu w badaniach potencjostatycznych – znacznie niższych od wartości, które wskazują na niebezpieczeństwo wystąpienia korozji.

Pomimo otrzymania pozytywnych wyników badań potencjodynamicznych, betony z cementów zawierających popiół lotny wapienny i żużel wielkopieczowy w mniejszym stopniu zabezpieczają stal zbrojeniową przed korozją w porównaniu z betonem wykonanym z cementu portlandzkiego. Wskazują na to wyniki badań potencjostatycznych.

INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu POIG.01.01.02-24-005/09.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Montemor M.F., Simões A.M., Salta M.M.*: Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. *Cement and Concrete Composites*, **22**, 3, 2000, 175 - 185
- [2] *Montemor M.F., Cunha M.P., Ferreira M.G., Simões A.M.*: Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and Concrete Composites*, **24**, 1, 2002, 45 - 53
- [3] *Hossain K.M.A., Lachemi M.*: Corrosion resistance and chloride diffusivity of volcanic ash blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, **34**, 4, 2004, 695 - 702
- [4] *Ampadu K.O., Torii K.*: Chloride ingress and steel corrosion in cement mortars incorporating low-quality fly ashes. *Cement and Concrete Research*, **32**, 6, 2002, 893 - 901
- [5] *Saraswathy V., Muralidharan S., Thangavel K., Srinivasan S.*: Influence of activated fly ash on corrosion-resistance and strength of concrete. *Cement and Concrete Composites*, **25**, 7, 2003, 673 - 680
- [6] *Jiang L., Liu Z., Ye Y.*: Durability of concrete incorporating large volumes of low-quality fly ash. *Cement and Concrete Research*, **34**, 8, 2004, 1467 - 1469
- [7] *Kayali O., Zhu B.*: Chloride induced reinforcement corrosion in lightweight aggregate high-strength fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, **19**, 4, 2005, 327 - 336
- [8] *Pacewska B., Bukowska M., Wilińska I., Swat M.*: Modification of the properties of concrete by a new pozzolan. A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. *Cement and Concrete Research*, **32**, 1, 2002, 145 - 152
- [9] *Brandt A.M.* (red.): Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych. *Studia z Zakresu Inżynierii nr 72*, IPPT PAN, Warszawa, 2010
- [10] PN-86/B-01810 Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Własności ochronne betonu w stosunku do stali zbrojeniowej. *Badania elektrochemiczne*
- [11] *Wieczorek G.*: Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny. *Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne*, Wrocław, 2002
- [12] *Wieczorek G., Sokalska A.*: Modelowanie ciekłego środowiska korozyjnego w betonach skażonych chlorkami. *Ochrona przed Korozją*, **5**, 1977, 132 - 136
- [13] DIN 488-1:2006 Reinforcingsteels: Grades, properties, marking
- [14] PN-EN 480-14:2008 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. *Metody badań. Część 14: Oznaczanie podatności korozyjnej stali zbrojeniowej w betonie za pomocą potencjostatycznego badania elektrochemicznego*
- [15] *Andrade C., Alonso M.C., Gonzalez A.*: An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability. *Corrosion rates of steel in concrete. ASTM STP 1065*, Berke, Chackerand Whiting, Philadelphia, 1990, 29 - 37

such cement with respect to the reinforcement in comparison to reference concrete with Portland cement. By replacing even 50% of cement mass with calcareous fly ash, the achieved values of corrosion current density during the potentiodynamic tests and the values of current intensity during the potentiostatic tests were significantly lower than the values regarded as the threshold values indicating the risk of corrosion.

Despite the positive results from the potentiodynamic tests, concrete with cement containing calcareous fly ash and blast furnace slag did not provide as effective protection with respect to reinforcing steel against corrosion as concrete made of Portland cement, what was demonstrated by the potentiostatic measurements.

ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ash”.