

Barbara SŁOMKA-SŁUPIK*
Politechnika Śląska

PRZEBIEG WIĄZANIA CHLORKÓW PRZEZ BETON

Streszczenie. Obok inicjacji korozji zbrojenia chlorki degradują również matrycę cementową. W artykule uwagę skupiono na procesie i warunkach wiązania. Jest to ważne, bo jony Cl^- , związane z matrycą cementową, mogą stanowić rezerwuuar jonów wolnych przy powierzchni rozdziału stal-beton.

THE COURSE OF CHLORIDES BINDING BY THE CONCRETE

Summary. By the steel corrosion initiation, chlorides degrade also cement matrix. The attention is focused on binding process and binding conditions in this work. It is important, because Cl^- bound with cement matrix can present the reservoir of Cl^- ions free by concrete-steel interfacial transition zone.

1. Wprowadzenie

Duża liczba konstrukcji żelbetowych (przemysłowych, morskich, komunikacyjnych) narażona jest na kontakt z płynnym środowiskiem soli chlorkowych. Wnikanie soli w porowatą strukturę betonu następuje na skutek działania zróżnicowanych mechanizmów. Można do nich zaliczyć m.in. dyfuzję jonową, podciąganie kapilarnie i parcie hydrostatyczne.

W konstrukcjach żelbetowych obecność jonów chlorkowych jest niewskazana z dwóch powodów. Chlorki powodują korozję betonu oraz korozję wkładek zbrojeniowych. O ile mechanizm korozji zbrojenia jest już dość dobrze poznany, to działanie jonów Cl^- na beton stwarza wiele problemów. W pewnych warunkach chlorki są przyczyną korozji ługującej, natomiast w innych powstające produkty generują naprężenia rozciągające. Produkty reakcji mogą krystalizować w porach i rysach, betonu przyczyniając się do blokowania dróg dyfuzji, albo też generować nowe nieciągłości. Gama mechanizmów jest tu dość szeroka. Obraz

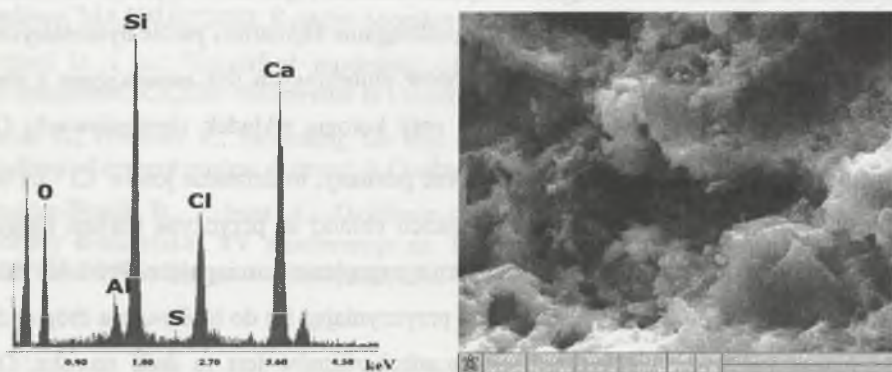
* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. w Politechnice Śląskiej.

zachodzących zjawisk można otrzymać na podstawie prawidłowo dobranych, zróżnicowanych badań. Na uzyskiwane wyniki wpływa wiele czynników m.in. pielęgnacja, rodzaj cementu, dodatki, domieszki, ekspozycja i inne.

W artykule sprecyzowano najistotniejsze warunki wiązania i transportu jonów Cl^- oraz przeprowadzono analizę sposobu modelowania równaniami dyfuzji. W następnej kolejności ujęcie dyfuzyjne umożliwia określenie czasu bezpiecznego użytkowania konstrukcji żelbetowych w środowisku zawierającym chlorki.

2. Formy występowania jonów chlorkowych w betonie

Jony chlorkowe w betonie mogą występować w dwóch głównych postaciach, niezależnie od tego, czy zostały wprowadzone ze środowiska zewnętrznego czy pochodzą z etapu zarobowego. Jony wolne inicjują korozję stali i uczestniczą w reakcjach, natomiast pozostała ich część występuje w formie związanej. Chemisorbowane Cl^- obecne są w związkach krystalicznych: w ettringicie $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, jako $\text{C}_3\text{A}(2\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaSO}_4) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, w chloroferryście $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, w soli Kuzela $\text{C}_3\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{CaCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i w ekspansywnym chlorku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, znanym w składzie 1:1:1, 4:1:10, 3:1:12, 3:1:n (n=10,11, 13). Jednak najszybciej tworzy się sól Friedela $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [1], [2]. Jony powiązane ze ściankami porów siłami Van der Waalsa nazwano *oczekującymi*, ponieważ znajdują się w równowadze termodynamicznej z Cl^- wolnymi penetrującymi w porach.



Rys. 1. Jony chlorkowe zaadsorbowane przez fazę C-S-H (zdjęcia autorki)
Fig. 1. Adsorbed by the C-S-H phase chloride ions (author's pictures)

Ubytek form wolnych w danym mikroobszarze generuje uwolnienie do roztworu porowego form związanych [3]. Proces ten zwiększa prawdopodobieństwo zaatakowania przez nie stali [4]. W początkowym etapie dotują głównie fazę C-S-H [2], co widać na widmie EDAX, ze zdjęcia SEM – rys. 1. Analiza została wykonana po 4 dobach immersji w nasyconym NH_4Cl próbek z zaczynu cementowego CEM I 42,5 N-HSR/NA o $w/c = 0,4$. Wizualnie nie stwierdzono tu obecności ekspansywnego chlorku wapnia, ani soli Friedela. Front chlorków wolnych przesunął się do głębokości 1200 μm .

3. Mechanizmy chlorkowej korozji betonu

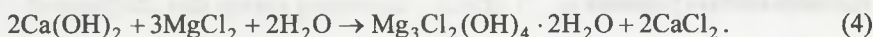
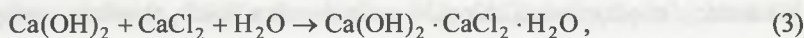
Wnikające sole chlorkowe, charakteryzujące się niższym pH, powodują rozpuszczanie portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i wystąpienie korozji I rodzaju. W tym procesie zachodzą typowe reakcje przechodzenia jonów Ca^{2+} do roztworu porowego:



Długotrwały kontakt z wysoce agresywnym chlorkiem magnezu może nawet przyczynić się do dekalcyfikacji żelu krzemowego z powstaniem żelu brucytu i chlorku wapnia:



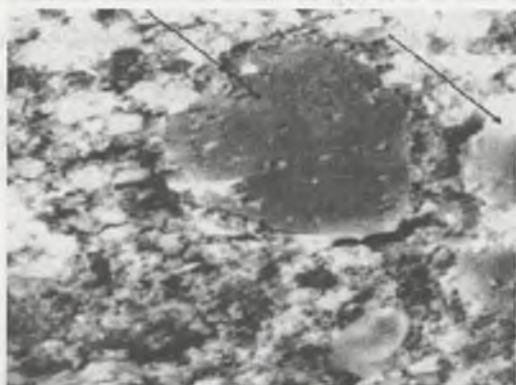
Mogą również powstawać ekspansywne formy zasadowych chlorków wapnia i magnezu, przez wiele przemian chemicznych, krystalicznych, których reakcje docelowe są następujące:



Kurdowski [5], [6] wskazuje, że proces korozji zaczynów cementowych w roztworach chlorków o dużym stężeniu rozpoczyna się od skurczu. Jest on wynikiem zagęszczania się żelu C-S-H pod wpływem ciśnienia osmotycznego. Efektem zniszczenia mechanicznego są mikrospeknięcia tworzące drogi szybkiej dyfuzji w zaczynie – rys. 2 [6].

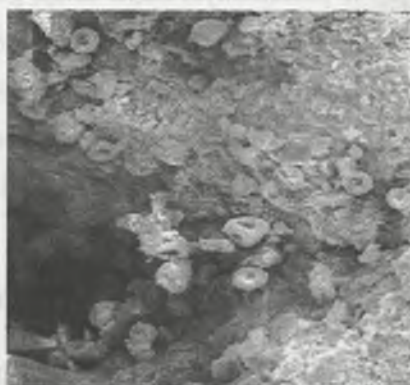
Natomiast w pracy [7] podano kilka rzeczywistych przykładów występowania korozji chlorkowej w konstrukcjach znajdujących się w środowiskach przemysłowych. Odnotowano wysokie koncentracje jonów Cl^- , sięgające 3,2% masy spoiwa do głębokości ≤ 5 cm, odczyn wyciągu wodnego wynosił poniżej 8,0 jednostek pH. W porach stwierdzono obecność

pęczniącego zasadowego chlorku wapnia – rys. 3. Występująca w tym wypadku korozja III rodzaju spowodowała powstanie zarysowań elementów.



Rys. 2. Obraz SEM z zaznaczoną zagęszczoną fazą C-S-H [5]

Fig. 2. SEM micrograph of the C-S-H phase densification [5]



Rys. 3. Obraz SEM zasadowego chlorku wapnia [7]

Fig. 3. SEM micrograph of the basic calcium chloride [7]

4. Zdolność wiązania jonów chlorkowych (ZWC) przez zaczyn cementowy

Zdolność (pojemność) betonu do wiązania chlorków odgrywa ważną rolę w rozważaniach nad postępowaniem frontu skażenia, przyczyniającego się do inicjacji korozji stali zbrojeniowej. Zjawisko redukcji chlorków mobilnych rozpatruje się na dwa sposoby, przez wprowadzenie do mieszanki z wodą zarobową albo przez atak solanki na cement już zhydratyzowany [8], [9]. Relacje między ilością chlorków związanych a ilością chlorków wolnych przedstawia się w formie izoterm wiązania.

4.1. Czynniki wpływające na wiązanie

Stopień wiązania chlorków zależy od typu spoiwa, porowatości matrycy cementowej, stosunku w/c, jakości kruszywa, czasu pielęgnacji próbek, rodzaju kationu towarzyszącego, zawartości dodatków/domieszek mineralnych, dodatków siarczanowych, sposobu wprowadzenia do mieszanki, stężenia oraz składu roztworu porowego.

Można sądzić, że największy wpływ na ZWC ma skład spoiwa, z którego sporządzono beton. Najefektywniej chlorki wiązane są przez zhydratyzowany cement wapienno-glinowy (CAC), a najgorzej przez SC2 portlandzki z dużą ilością żużla (30% ÷ 60%) (tablica 1).

Tablica 1

Liniowe zależności między stężeniem chlorków związanych
a stężeniem chlorków wolnych w betonach konstrukcji
nadmorskich z różnych cementów [10]

Rodzaj cementu	$C_z / C_w = \alpha$
CAC – cement wapienno-glinowy	1.48
FAC – cement popiołowy, o zawartości popiołu w ilości 10% m.c.	1.22
OPC – cement portlandzki zwykły	1.16
SC1 – cement portlandzki o zawartości żużla (GGBS) = 5+30% m.c.	1.15
HESPC – cement portlandzki o wysokiej wczesnej wytrzymałości	1.14
MHPC – cement o umiarkowanym cieple hydratacji	1.13
SC2 – cement portlandzki o zawartości żużla (GGBS) = 30+60% m.c.	1.11

Uważa się, że za blokowanie jonów Cl^- w głównej mierze odpowiedzialne są gliniany wapnia: C_3A (glinian 3-wapniowy) i brownmilleryt C_4AF (glinianoferyt 4-wapniowy). Są to jednak składniki cementu, a nie cementu zhydratyzowanego. Wiązanie jonów chlorkowych z glinianami wapnia jest prawdziwe, jeśli zostaną one wprowadzone do mieszanki cementowej z wodą zarobową. Natomiast w wypadku jonów chlorkowych, dyfundujących do betonu ze środowiska zewnętrznego, stwierdzenie to wydaje się sprawą sporną i nierozstrzygniętą. Trzeba zatem przyjąć dwie możliwości. Pierwsza z nich zakłada, że dopiero chemisorpcja jonów chlorkowych przez fazy zhydratyzowane przyczyni się do powstania trwałych kompleksów. Twierdzi się również, że istnieje pewna ilość tych minerałów (C_3A i C_4AF) w formie niezhydratyzowanej, z czego wynika, że jony Cl^- wnikaające do matrycy zhydratyzowanej utworzą mniejszą ilość chloroglinianów [11], [12].

Jeśli chodzi o wpływ kationów towarzyszących, szybkość dyfuzji i szybkość wiązania chlorków rośnie odpowiednio w środowisku $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$ [6]. Jednakże im więcej Cl^- związanych, tym gorsza penetracja – niższa C_c w betonie [13]. Stwierdzono również, że im więcej w roztworze porowym znajduje się grup OH^- i SO_4^{2-} , tym ZWC jest niższa. Zdolność wiążąca fazy C-S-H zależy również od stosunków molowych H/S i C/S i zwiększa się wraz z ich wzrostem [6].

4.2. Modelowanie procesu wiązania

Modelowanie procesu dyfuzji chlorków przedstawiono w pracy [14]. Całkowitą ilość chlorków C_c w betonie określa się zależnością:

$$C_c = C_z + \omega C_w, \quad (5)$$

gdzie: C_z – koncentracja Cl^- związanych [kg/m_b^3], C_w – koncentracja Cl^- wolnych [kg/m_p^3], ω – objętość wody wypełniającej całkowicie przestrzeń porową [m^3/m_b^3].

Jeśli wiązanie nie jest uwzględniane ($C_z = 0$), to proces dyfuzji opisuje się drugim prawem Ficka, z efektywnym współczynnikiem dyfuzji D w postaci:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \omega \cdot \frac{\partial C_w}{\partial x} \right) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]. \quad (6)$$

W innym wypadku, w równaniu (6) należy uwzględnić zachowanie masy, wg wzoru (5).

Po zmodyfikowaniu równanie (6) przedstawia się następująco:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_a \frac{\partial C_w}{\partial x} \right) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right], \quad (7)$$

gdzie pozorny współczynnik dyfuzji:

$$D_a = \frac{D}{1 + \frac{\partial C_z}{\omega \partial C_w}} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]. \quad (8)$$

$\frac{\partial C_z}{\partial C_w}$ jest pojemnością wiążącą, wyrażoną w $\text{m}_p^3/\text{m}_b^3$. Została ona zdefiniowana przez Nilssona i in. [15] jako wynikająca z różnicy pomiędzy stężeniem chlorków, które wniknęły w beton a stężeniem chlorków w roztworze zewnętrznym, po ustaleniu równowagi z roztworem porowym. Wyznacza się ją eksperymentalnie i przedstawia w postaci izoterm. W wypadku, gdy wiązanie nie występuje, to [14]:

$$C_z = 0 \quad \frac{\partial C_z}{\partial C_w} = 0 \quad D_a = D. \quad (9)$$

Ściślewski [11] przytacza wyniki badań wiązania jonów chlorkowych dyfundujących, w których stwierdzono zależność liniową między zawartością wolnych chlorków, a całkowitą zawartością chlorków C_c :

$$C_c = \kappa C_w. \quad (10)$$

Izoterma liniowa odnosząca się do tego zjawiska przyjmuje postać:

$$C_z = \alpha C_w \quad \frac{\partial C_z}{\partial C_w} = \alpha \quad D_a = \frac{D}{1 + \frac{\alpha}{\omega}}, \quad (11)$$

gdzie: κ oznacza współczynnik wiązania, α to nachylenie linii. Izoterma liniowa, po sprawdzeniu w kilku laboratoriach (przez autorów [10]), okazała się najbardziej trafna do zaadaptowania w warunkach ekspozycji naturalnej atmosfery morskiej. Badania prowadzono przez okres 30 lat, a dane współczynników liniowych (tablica 1) uzyskano na podstawie analizy próbek wycinanych z nabrzeża usytuowanego w strefie pływów.

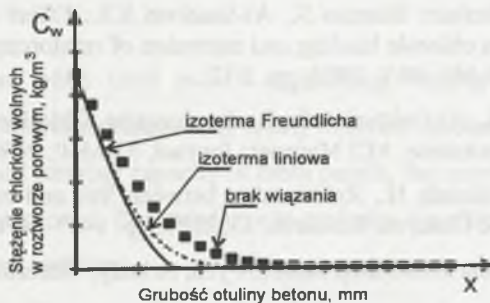
Jednakże wiele prac eksperymentalnych ukazuje, że zależność C_z/C_w jest nieliniowa. Proponuje się korzystanie z izotermy Langmuira w postaci:

$$C_z = \frac{\alpha C_w}{1 + \beta C_w} \quad \frac{\partial C_z}{\partial C_w} = \frac{\alpha}{(1 + \beta C_w)^2} \quad D_a = \frac{D}{1 + \frac{\alpha}{\omega(1 + \beta C_w)^2}}, \quad (12)$$

gdzie α i β to stałe współczynniki wiązania zależne, od jakości, składu spoiwa. Stwierdzono [15], że izoterma Langmuira najlepiej opisuje to zjawisko przy $C_w < 1,733 \text{ g/dm}^3_{\text{p}}$. Przy wyższych koncentracjach adsorpcja staje się bardziej złożona. Wtedy C_z rośnie ze wzrostem C_w [14], [15]. Adekwatność wiązania chlorków przy $C_w > 0,355 \text{ g/dm}^3_{\text{p}}$ oddaje izoterma Freundlicha, w postaci [14]:

$$C_z = \alpha C_w^\beta \quad \frac{\partial C_z}{\partial C_w} = \alpha \beta C_w^{\beta-1} \quad D_a = \frac{D}{1 + \frac{1}{\omega} \alpha \beta C_w^{\beta-1}}. \quad (13)$$

W relacjach (9), (11) ÷ (13) zakłada się chwilową równowagę pomiędzy C_w a C_z i że proces ma charakter odwracalny. Taki opis problemu można uważać więc za uproszczony, bo zauważono, że mechanizm wiązania Cl^- jest nieustalony ze względu na wzrost C_c , przy stałych warunkach ekspozycyjnych [15]. Na rys. 4 przedstawiono istotne różnice wynikające z doboru metody w trakcie opracowywania wyników.



Rys. 4. Przykładowe profile koncentracji jonów Cl^- wolnych na głębokości otuliny betonowej [14]

Fig. 4. Examples of the Cl^- free ions concentrations profiles in the concrete cover depth [14]

5. Podsumowanie

Opisane w artykule zjawisko wiązania jonów Cl^- przez beton miało na celu określenie mechanizmów transportowych i korozyjnych. Istotne jest przedstawienie współczynnika dyfuzji z członem ujmującym tzw. pojemność wiążącą. Przy użyciu tak sformułowanych

zależności można eksperymentalnie wyznaczyć zawartość jonów chlorkowych, które w danym czasie i stężeniu dotrą do zbrojenia przez otulinę betonową. Wskazane modele matematyczne będą w przyszłości służyły weryfikacji wyników badań nad postępowaniem strefy betonu o obniżonych właściwościach ochronnych względem zbrojenia.

LITERATURA

1. Brown P., Bothe J. Jr.: The system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 23 ± 2 °C and the mechanisms of chloride binding in concrete, *Cement and Concrete Research*, 34, 2004.
2. Nielsen E.P. i in.: Effect of solid solution of AFm phases on chloride binding, *Proceedings 11th ICCO, South Africa, may 2003*, pp.1497-1506.
3. Gumiński K.: *Wykłady z chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1973.
4. Reddy B., Glass G.K., Lim P.J.: Buenfeld N.R., On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete, *Cement and Concrete Composites*, 24, 2002, pp.1-5.
5. Kurdowski W.: The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 34, 2004, pp.1555-1559.
6. Kurdowski W.: Chloride corrosion in cementitious system, Ch.11. w *Structure and Performance of Cements*, 2nd Ed., London and New York, Spon Press 2002.
7. Fiertak M., Dębska D.: Wybrane przypadki korozji chlorkowej betonu, XII Konferencja N-T "KONTRA'2000" Trwałość Budowli i Ochrona Przed Korozją, Warszawa - Zakopane, 17-20 maja 2000.
8. Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain S., Al-Saadoun S.S.: Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete, *ACI Materials Journal*, 89-M1, 89/1, 1992, pp. 3-12 .
9. Ehtesham Hussain S., Al-Gahtani A.S., Rasheeduzzafar, Chloride threshold for corrosion of reinforcement in concrete, *ACI Materials Journal*, 93-M60, 94/6, 1996, pp. 534-538.
10. Mohammed T.U., Hamada H., Relationship between free and total chloride contents in concrete; *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, pp. 1487-1490.
11. Ściślewski Z.: *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa 1999.
12. Neville A.M., *Właściwości betonu*, Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000.
13. Hwan Oh B., Yup Jang S., Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures, *Cement and Concrete Research*, 37, 2007, pp. 47-53.
14. Martin-Pérez B. i in.: A study of the effect of chloride binding on service life predictions, *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, pp. 1215-1223.
15. Tang L., Nilsson L.-O.: Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 2, 1993, pp. 274-253.