

FARZET H. BIKIĆ

Fakultet za metalurgiju i materijale,
Univerzitet u Zenici, Zenica,
Bosna i Hercegovina

NAUČNI RAD

UDK 66.093.4:666.94:546.131

DOI: 10.2298/HEMIND1001047B

UTICAJ HEMIJSKOG VEZIVANJA HLORIDA ZA ALUMINATE U PROCESU HIDRATACIJE CEMENTA NA KOROZIJU ČELIČNE ARMATURE U BETONU

Hloridi prisutni u betonu stalni su predmet istraživanja zbog uzrokovavanja korozije čelične armature. Hloridi dodavani u beton prilikom pripreme, u svojstvu ubrzivača procesa vezivanja cementnih minerala, stupaju u reakcije s aluminatima, gradeći faze znane kao hloraluminat hidrati. U ovom radu je istraživan uticaj hemijskog vezivanja hlorida za aluminate u procesu hidratacije cementa na koroziju čelične armature u betonu. Rezultati ovog rada pokazuju kako se povećanjem intenziteta vezivanja hlorida za aluminate smanjuje intenzitet korozije na čeličnoj armaturi u betonu. Takođe je dokazano da porast koncentracije slobodnih hlorida u betonu dovodi do porasta intenziteta korozije čelične armature.

Korozija čelične armature u betonu je kompleksan elektrohemski proces, kod kojega brzina napredovanja zavisi od mineraloškog sastava cementa, alkalnosti cementne paste koja je u dodiru s čelikom, sastava i vrste sredine u kojoj je beton izložen, poroznosti betona, te od korozione stabilnosti armature. Koroziono razaranje čelične armature može se javiti kao opšta korozija koja obuhvata celokupnu površinu metala i ravnomerna je ili neravnomerna po dubini, ili mestimična korozija koja se javlja lokalizovano, a ne po celoj površini metala (pitting, jamasta i druge) [1]. Pojava navedenih korozija nije dozvoljena na armirano betonskim konstrukcijama pošto prouzrokuje prskanje betona, a potom otpadanje zaštitnog sloja betona pod pritiskom rastućeg sloja hrde, a takođe, veliko naprezanje armature može biti uzrok njenog razaranja. Zbog ovih pojava konstrukcija gubi noseću sposobnost i dolazi do njenog rušenja.

Cementna pasta u fazi hidratacije, kao visoko alkalna sredina ($\text{pH } 12,5\text{--}13,5$), pruža čeliku efikasnu zaštitu od korozije [2]. U cementnom kamenu bazičnost stvaraju alkalni oksidi i kalcijum-hidroksid koji nastaje pri hidrataciji cementa. Sve dok postoji pasivna zaštita, čelik neće biti izložen koroziji. Smatra se da pri vrijednosti $\text{pH} > 9,5$ zaštitni pasivizacioni film željeznog oksida, čvrsto vezan oko čeličnih šipki, efikasno sprečava korozioni proces [3].

Depasivizaciju čelične armature može izazvati prisustvo hlorida u betonu, koji mogu da se nalaze u betonu ako su uneseni preko komponenata betona, ili da prodiru kroz pore betona, ako je armirano betonska konstrukcija izložena sredini kao što je morska voda, vazduh u blizini mora, posipanjem solju saobraćajnica koje prolaze preko betonskih konstrukcija u toku zimskog perioda, itd. Potrebno je napomenuti da depasivizaciju mogu da izazovu samo slobodni hloridi, tj. hloridi koji nisu vezani ili absorbovani produktima hidratacije [4].

Prepiska: F. Bikić, Fakultet za metalurgiju i materijale, Univerzitet u Zenici, Sejmenska 17A, 72000 Zenica, Bosna i Hercegovina.

E-pošta: farzet.bikic@famm.unze.ba; farzet_bikic@yahoo.com

Rad primljen: 26. oktobar 2009.

Rad prihvaćen: 1. decembar 2009.

Agresivnost je posljedica ili prevelike količine hlorida upotrijebljene kao ubrzivač, ili kasnijeg ulaska hlorida iz okoline u očvrsli kompozit u količinama iznad građičnih ili kritičnih za dati cementni kompozit.

U prisustvu hlorida „prirodni“ pasivni sloj na površini čelične armature biva razaran hemijskom reakcijom hlorida i oksida željeza, također i kod $\text{pH} > 9,5$, čime reaktanti (O_2 i H_2O) imaju direktni pristup armaturi i proces korozije započinje [3]. Hloridi ne reaguju hemijski direktno sa željezom/armaturom, tj. hloridi nisu oksidansi željeza, već pri koncentraciji hlorida, koja prema mnogim autorima treba da je veća od 0,4% u odnosu na masu cementa, hemijski reaguju s pasivnim slojem željeznog oksida razarajući ga i time omogućujući pristup reaktanata korozije armaturi uzrokujući hemijsku reakciju, tj. koroziju armature [3,4]. Proizvodi hemijskih reakcija hlorida i željeznih oksida rastvorljivi su u vodi te tako omogućuju napredovanje i ubrzavanje procesa korozije [3].

Hloridi vezani u hloraluminat hidrate ne utiču na aktiviranje korozije čelične armature, što potvrđuju i rezultati ovog rada. Hloridi dodani u beton prilikom pripreme, u svojstvu ubrzivača procesa vezivanja cementnih minerala, stupaju u reakcije s aluminatima pri čemu mogu nastati dva produkta tih reakcija. Uz niže koncentracije hlorida nastaje monohloraluminat hidrat, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{Hx}$, a kod viših koncentracija hlorida nastaje trihloraluminat hidrat, $\text{C}_3\text{A}\cdot3\text{CaCl}_2\cdot\text{Hy}$ [4]. U praktičnim uslovima, što potvrđuju i ispitivanja provedena u ovom radu, uglavnom nastaje monohloraluminat hidrat, spoj s jednom molekulom CaCl_2 , u literaturi poznat kao Friedelova so (Friedel's salt) [5–7].

EKSPERIMENTALNI DIO

Za izvođenje ovog eksperimenta paralelno su pripremane dvije vrste uzoraka:

1. cilindrični uzorci cementne paste korišteni za ispitivanje hemijskog vezivanja hlorida za aluminate u zavisnosti od temperature termostatiranja, analizirajući monohloraluminat hidrat, produkt navedenih reakcija i

2. cilindrični uzorci cementnog maltera u čijoj sredini se nalazi čelična armatura, korišteni za ispitivanje intenziteta korozije čelične armature u betonu u zavisnosti od temperature termostatiranja.

Za pripremu uzoraka cementne paste upotrijebljen je čisti klinker sljedećeg mineraloškog sastava: alit, trikalcijum-silikat (C_3S) – 59,8%; belit, dikalcijum-silikat (C_2S) – 19,8%; trikalcijum-aluminat (C_3A) – 7,5%, celerit, tetrakalcijum-alumoferit (C_4AF) – 11,9%. Uzorci su dimenzija (80×40) mm, pri čemu je korišten vodočementni faktor 0,39 (kg H_2O /kg cementa). U toku pripreme ovih uzoraka u iste su dodavani hloridi, preko $CaCl_2$, u količinama koje iznose 2,6 % po masi upotrijebljenog cementa. U ovim ispitivanjima upotrijebljene su relativno visoke koncentracije hlorida iz razloga što bi s nižim koncentracijama teško bilo uočiti difrakcione linije monohloraluminat hidrata. Uzorci su termostatirani na 5, 21 i 35 °C (± 1 °C), i to od momenta miješanja vode i cementa. Sama voda je prije miješanja sa cementom termostatirana na željene temperature. Uzorci pripremljeni u kalupu, odmah su stavljeni u termostatirani prostor u kojem relativna vlažnost iznosi najmanje 90%. U toj sredini kalupi su držani 24 sata do otvaranja. Nakon vađenja iz kalupa uzorci su potapani u zasićene rastvore $Ca(OH)_2$, koncentracije 2 g dm^{-3} , u kojima su termostatirani na 5, 21 i 35 °C (± 1 °C) i držani narednih 59 dana. Nakon vremena predviđenog za hidrataciju, uzorci su vađeni iz rastvora $Ca(OH)_2$, sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase, hlađeni u eksikatoru, te mljeveni. Uzorci pripremljeni po gore opisanom postupku, nakon mljevenja su koristeći XRD metodu analizirani na monohloraluminat hidrat, produkt reakcija hlorida i aluminata, s ciljem da se ispita uticaj temperature termostatiranja na prinos reakcija hlorida i aluminata. Priprema i njegovanje navedenih uzoraka je usklađena s pripremom i njegovanjem uzoraka korištenih za ispitivanje intenziteta korozije čelične armature u betonu. Mineraloške analize upotrijebljenih cemenata i XRD analize ispitivanih uzoraka su urađene na uredaju X-Ray Diffractometer SIEMENS D 5000.

Za pripremu uzoraka cementnog maltera u čijoj sredini se nalazi čelična armatura upotrijebljen je cement sljedećeg mineraloškog sastava: C_3S – 63,9%, C_2S – 14,4%, C_3A – 3,7%, C_4AF – 14,9%. Za ispitivanje brzine korozije upotrijebljena je glatka čelična armatura sljedećeg hemijskog sastava: C – 0,1%, Si – 0,16%, Mn – 0,43%, P – 0,016%, S – 0,035%, Cr – 0,08%, Cu – 0,36%, Ni – 0,1 %. Agregat korišten za spravljanje cementnog maltera je standardni pjesak DIN EN 196-1. Uzorci predstavljaju cilindrična tijela od cementnog maltera dimenzija (80×40) mm, u čijoj sredini je ugrađena čelična armatura prečnika oko 6 mm, dužine 120 mm. Odnos masa cementa i agregata prilikom pripreme uzoraka je 1:3. Malter se u slojevima ručno ugrađiva u kalup u čiju sredinu je stavljena čelična armatura. Prije

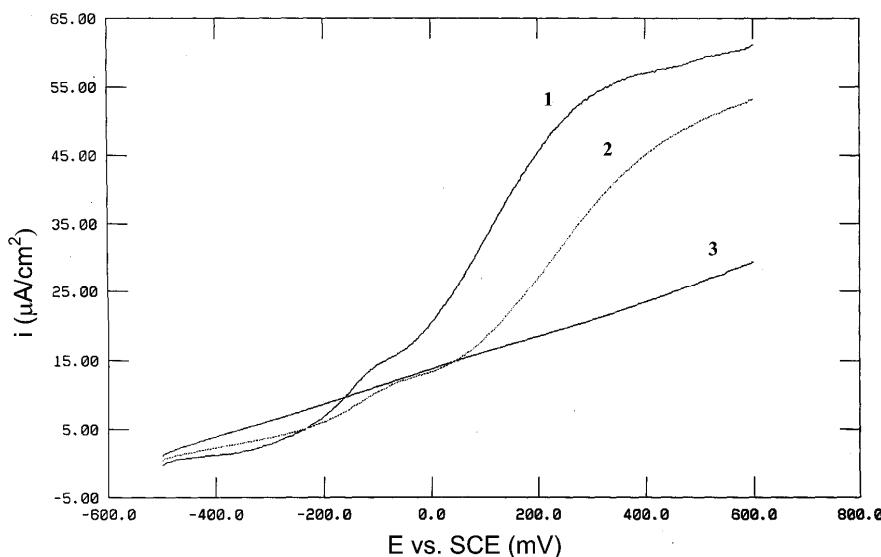
ugrađnje u cementni malter, površina čelične armature je očišćena brusnim papirom označe zrna 200, 500 i 600, odmašćena acetonom, a gornji i donji dio armature je premazan lakom. Malter se pripremao s destilovanom vodom, pri čemu je korišten vodocementni faktor 0,5 (kg H_2O /kg cementa). Hloridi su u cementni malter (preko $CaCl_2$) dodavani prilikom pripreme istog u koncentracijama 0,8 i 1,2% po masi upotrijebljenog cementa. Uzorci pripremljeni u kalupima odmah su stavljeni u prostore u kojima je temperatura termostatirana na 5, 21 i 35 °C (± 1 °C), a relativna vlažnost najmanje 90%. U tim sredinama kalupi su držani 24 sata do otvaranja. Uzorci su zatim potapani u zasićene rastvore $Ca(OH)_2$, do 2/3 visine, u kojima su termostatirani na gore navedenim temperaturama 29 dana do ispitivanja. Uzorci termostatirani 30 dana, su ostavljeni dan prije ispitivanja da miruju 24 sata na sobnoj temperaturi, u zasićenim rastvorima $Ca(OH)_2$. Ispitivanje korozije čelične armature u betonu se sprovodilo na mjernom uredaju kojeg sačinjavaju elektrohemisika celija i potenciosstat/galvanostat EG&G PARC, model 263A. Elektrohemisika celija predstavlja troelektrodni sistem. Radnu elektrodu predstavlja uzorak čelične armature u cementnom malteru. Kao referentna elektroda u ovim ispitivanjima je korištena zasićena kalomska elektroda (SCE) čiji je potencijal 0,2415 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Treća elektroda je pomoćna ili kontra-elektroda od platine, čija je uloga da provodi električnu struju od strujnog izvora kroz rastvor do radne elektrode. Rezultati navedenih ispitivanja su predstavljeni u formi anodnih polarizacionih krivih uzoraka, radnih elektroda, odnosno čelične armature u cementnom malteru. Priprema i njegovanje radnih elektroda kao i samo ispitivanje brzine korozije je velikim dijelom vršeno po postupku koji propisuje standard JUS U.M1.044 [8].

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja uticaja temperature termostatiranja radnih elektroda na koroziju čelične armature u betonu su prikazani na slikama 1 i 2. Upoređivanjem nagiba krivih anodne polarizacije na dijagramima gustina struje–potencijal može se ocijeniti koroziona stabilnost radnih elektroda. S obzirom na to da je gustina struje proporcionalna koncentraciji korozionih produkata, kriva sa najvećim nagibom pokazuje najveću korozionu aktivnost.

Poredeći anodne polarizacione krive radnih elektroda u koje je u toku pripreme dodavano po 0,8% hlorida po masi cementa, slika 1, vidi se da je intenzitet korozije najveći na radnoj elektrodi (čeličnoj armaturi u cementnom malteru) termostatiranoj na 5 °C, te da se smanjuje s porastom temperature.

Smanjenje intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u cementnom malteru s porastom temperature termostatiranja, ponavlja se sa istom tendencijom i na radnim



Slika 1. Anodne polarizacione krive radnih elektroda; 1 – 5 °C, 2 – 21 °C i 3 – 35 °C.

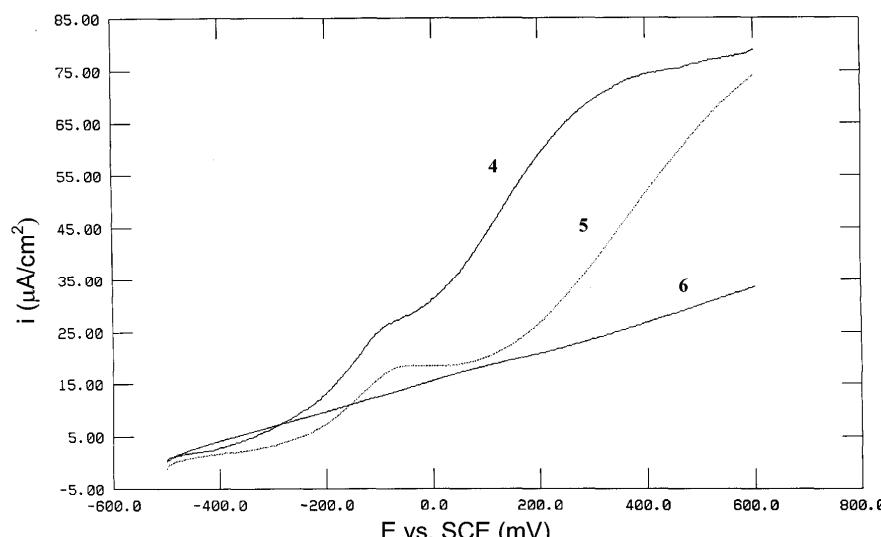
Figure 1. Anodic polarization curves of the working electrodes; 1 – 5 °C, 2 – 21 °C and 3 – 35 °C.

elektrodama u koje je u toku pripreme dodavano po 1,2% hlorida po masi cementa, slika 2. Dakle, na radnim elektrodama u koje je dodavano 0,8 i 1,2% hlorida po masi cementa, ponavlja se tendencija pada korozije, uslovljena porastom temperature termostatiranja.

Tendencija pada intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u betonu s porastom temperature termostatiranja objašnjava se porastom prinosa monohloraluminat hidrata, produkta reakcija hlorida s aluminatima, s porastom temperature termostatiranja, što je u okviru provedenih istraživanja i dokazano. Kako je već istaknuto, paralelno s pripremom uzorka za ispitivanje intenziteta korozije čelične armature u betonu u zavisnosti od temperature termostatiranja, pripremani su i uzorci za ispitivanje hemijskog vezivanja hlorida za aluminate. Rezul-

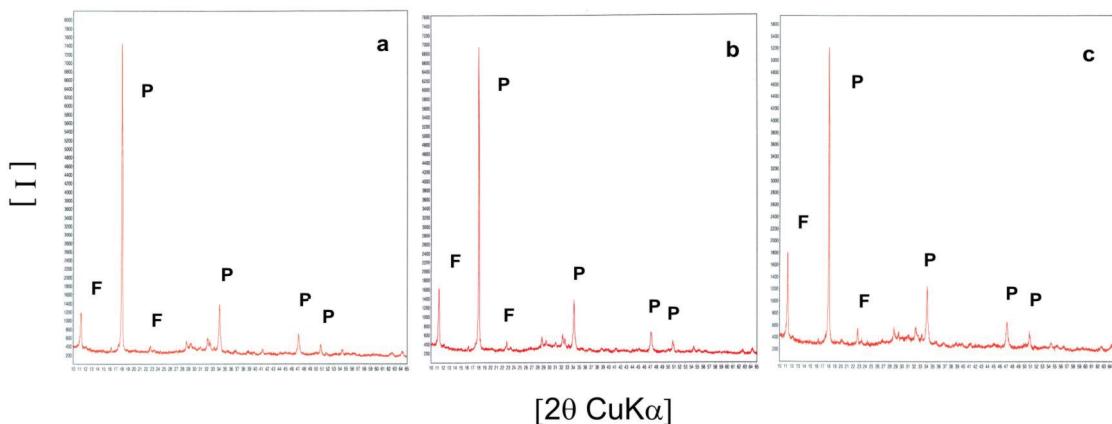
tati ispitivanja intenziteta hemijskog vezivanja hlorida za aluminate u funkciji temperature termostatiranja prikazani su na difraktogramima a, b i c, slika 3.

Difrakcione linije oznake F na difraktogramima a, b i c, slika 3, pripadaju monohlraluminat hidratu, produktu reakcija hlorida s aluminatima [4,7]. Difrakcione linije oznake P pripadaju portlanditu Ca(OH)₂. Intenzitet difrakcionih linija je u funkciji količine određene mineralne vrste u uzorku koji se ispituje [10]. Sa slike 3 se vidi da je intenzitet najizraženije difrakcione linije monohlraluminat hidrata najveći za uzorak termostatiran na 35 °C, dok je najmanji za uzorak termostatiran na 5 °C. Kako je aproksimativno intenzitet difrakcione linije direktno proporcionalan količini posmatrane kristalne faze, dolazi se do zaključka da je prinos monohlralu-



Slika 2. Anodne polarizacione krive radnih elektroda; 4 – 5 °C, 5 – 21 °C i 6 – 35 °C.

Figure 2. Anodic polarization curves of the working electrodes; 4 – 5 °C, 5 – 21 °C and 6 – 35 °C.



Slika 3. Difraktogrami uzoraka cementne paste pripremani od klinkera; a – 5 °C, b – 21 °C, c – 35 °C.

Figure 3. X-ray diffractograms of the cement paste samples prepared from the clinker; a – 5 °C, b – 21 °C, c – 35 °C.

minat hidrata najveći na 35 °C a najmanji na 5 °C. To znači da se najveća količina slobodnih hlorida zadržala na 5 °C, a najmanja na 35 °C. Kako je istaknuto u uvođenju ovog rada samo slobodni hloridi utiču na aktiviranje korozionih procesa na čeličnoj armaturi. Smanjenje količine slobodnih hlorida koje je najintenzivnije na temperaturi 35 °C, uzrok je najmanjeg intenziteta korozije radnih elektroda termostatiranih na navedenoj temperaturi, slike 1 i 2.

Posmatrajući radne elektrode termostatirane na istim temperaturama, slika 4, vidi se da intenzitet korozije raste s porastom koncentracije hlorida dodanih za vrijeme pripreme. To je ujedno i dokaz da je količina slobodnih hlorida uzročnik korozije na čeličnoj armaturi u betonu.

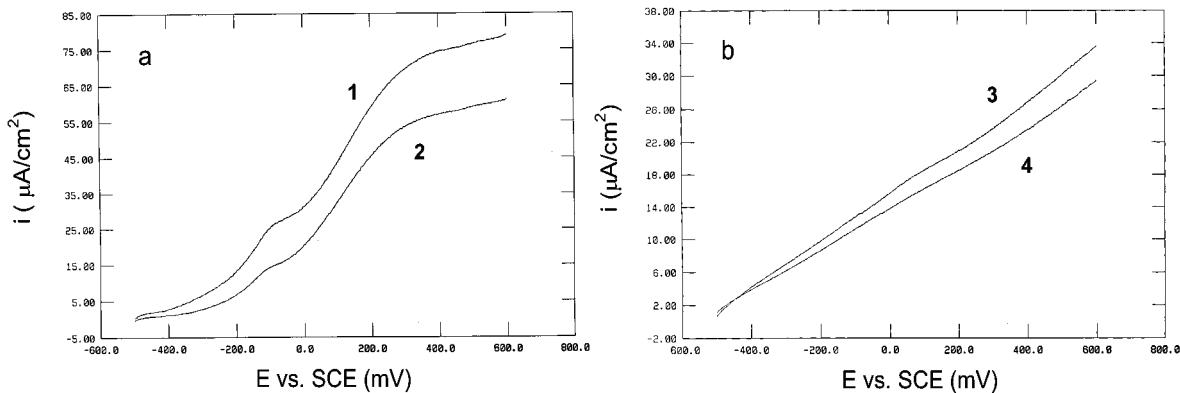
Rezultati ovih ispitivanja dokazuju kako se na radnim elektrodama u koje su dodavane veće količine hlorida može postići manji intenzitet korozije u odnosu na radne elektrode u koje su dodavane manje količine hlorida, mijenjajući uslove pod kojim se ispitivanja odvijaju. Kako je eksperimentalno potvrđeno da se hloridi hemijski vežu za hidrate aluminata, penetriranjem iz oko-

line u već očvrslji beton [4,7], izborom odgovarajuće vrste cementa znatno se može uticati na smanjenje korozije čelične armature u betonu izazvane dejstvom hlorida.

ZAKLJUČAK

Ispitivanjem uticaja hemijskog vezivanja hlorida za aluminate cementnog klinkera na koroziju čelične armature u betonu, dokazano je:

- porast prinosa monohloraluminat hidrata, produkta reakcija hlorida s aluminatima, s porastom temperature termostatiranja uzorka,
- smanjenje intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u cementnom malteru kontaminiranom hloridima s porastom temperature termostatiranja radnih elektroda, što se objašnjava porastom prinosa monohloraluminat hidrata s porastom temperature termostatiranja, odnosno smanjenjem količine slobodnih hlorida koji su uzročnici korozionih aktivnosti na čeličnoj armaturi,
- porast intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u cementnom malteru s porastom koncentracije hlorida, posmatrajući radne elektrode termostatirane na istim temperaturama.



Slika 4. Anodne polarizacione krive radnih elektroda; a (t = 5 °C, 1 – 1,2% Cl^- , 2 – 0,8% Cl^-), b (t = 35 °C, 3 – 1,2% Cl^- , 4 – 0,8% Cl^-).

LITERATURA

- [1] S. Mladenović, M. Pavlović, D. Stanojević, Korozija i zaštita betona i armiranog betona, SISZAM, Beograd, 2008, str. 172.
- [2] V.F. Stepanova, Korozija armature u armirano-beton-skim konstrukcijama u kontaktu sa gasovima, Zaštita materijala **31** (1990) 18–23.
- [3] J. Francišković, Zaštita armature od korozije u armirano-betonskim konstrukcijama, Gradevinar **56** (2004) 743–748.
- [4] A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH, Školska knjiga, Zagreb, 1996, str. 119, 124, 126, 127.
- [5] H. Hirao, K. Yamada, H. Takahashi, H. Zibara, Chloride binding of cement estimated by isotherms of hydrates, *J. Adv. Conc. Technol.* **3** (2005) 77–84.
- [6] P.C. Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th ed., Arnold, London, 1998, p. 756.
- [7] F.H. Bikić, Hem. ind. **63** (2) (2009) 115–119.
- [8] Standard JUS U. M1. 044, Dodaci betonu, Ispitivanje uticaja dodataka na koroziju armature, 1982.
- [9] F. Bikić, Doktorska disertacija, Fakultet za metalurgiju i materijale, Univerzitet u Zenici, 2008, str. 56, 57, 66, 67.
- [10] P. Petrovski, Uvod u rentgensku difraktometriju i mineralna rentgenska analiza cementa, Hijatus, Zenica, 2006, str. 44.

SUMMARY

INFLUENCE OF CHEMICAL BONDING OF CHLORIDES WITH ALUMINATES IN CEMENT HIDRATATION PROCESS ON CORROSION STEEL BARS IN CONCRETE

Farzet H. Bikić

University of Zenica, Faculty for Metallurgy and Materials, 72000 Zenica, Bosnia and Herzegovina

(Scientific paper)

The presence of chlorides in concrete is a permanent subject of research because they cause corrosion of steel bars. Chlorides added to the concrete during preparation, as accelerators of the bonding of cement minerals process, enter into reaction with aluminates, creating a phase known as chloroaluminate hydrates. In everyday conditions the product of chemical bonding between chlorides and aluminates is usually monochloride-aluminate $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot Hx$, better known as Friedel's salt. In this paper, the influence of chemical bonding of chlorides with aluminates during the process of cement hydration on corrosion of steel bars in concrete was investigated. The process of chlorides bonding with aluminates yielding monochloride aluminate is monitored by XRD analyses. It was found that the amount of chlorides bonding with aluminates increases with an increase of temperature, and as a result, reduces the amount of „free“ chlorides in concrete. Potentiodynamic measurements have shown that increase in temperature of the heat treatment of working electrodes by chlorides leads to a reduction of steel bars corrosion as a result of either the increase of the monochloride-aluminate content or the decrease of free chlorides amount. Chlorides bound in chloroaluminate hydrates do not cause activation of steel bars corrosion in concrete. It was also proven that the increase of free chlorides concentration in the concrete leads to intensification of steel bars corrosion. This additionally approves that free chlorides are only the activators of process of steel bars corrosion in the concrete.

Ključne reči: Hloridi • Aluminati • Hloraluminat hidrati • Cementna pasta • Cementni malter • Korozija • Čelična armatura

Key words: Chlorides • Aluminates • Chloroaluminate hydrates • Cement paste • Cement mortar • Corrosion • Steel bars