

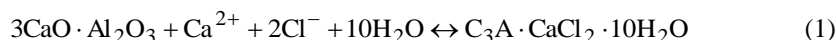
DZIAŁANIE CHLORKÓW NA ULEGAJĄCY DEKALCYFIKACJI ZACZYN CEMENTOWY

Barbara SŁOMKA-SŁUPIK, Adam ZYBURA
Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Gliwice, Polska

Słowa kluczowe: *dekalcyfikacja, chlorki, korozja betonu, trwałość, fazy, mikrostruktura.*

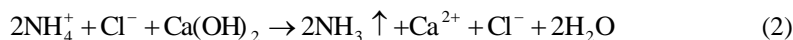
1. Wprowadzenie

Najczęściej korozję zbrojenia wywołują chlorki dyfundujące ze środowiska przez otulinę oraz karbonatyzacja betonu. Przepisy [1] podają warunki konstrukcyjne, których zachowanie powinno zapewnić ochronę stali zbrojeniowej przed korozją. Jony chlorkowe w zaczynie cementowym reagują z glinianami wapnia, zwłaszcza z glinianem trójwapniowym tworząc sól Friedla



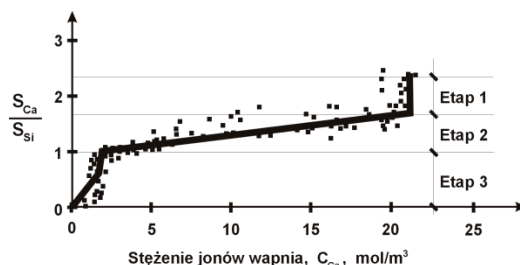
Sól ta unieruchamia w strukturze betonu jony Cl^- i tym samym wpływa korzystnie na właściwości ochronne otuliny względem zbrojenia [2,3,4].

Stosowane warunki konstrukcyjne są słuszne przy założeniu, że penetrujące substancje nieobojętne nie działają negatywnie na matrycę cementową. Jednak istnieją przypadki, gdy założenie to nie jest spełnione. Ograniczenie wiązania jonów chlorkowych, a nawet przyspieszenie ich dyfuzji może nastąpić, gdy towarzyszący kation działa niszcząco na fazy stałe zhydratyzowanego zaczynu cementowego. W ten sposób działa zdysocjowany NH_4Cl , który reaguje z hydratami wapniowymi analogicznie jak kwas, czego efektem jest korozja ługująca



Kation amonowy przekształca się w gazowy amoniak opuszczający środowisko reakcji [5]. Mechanizm dekalcyfikacji, czyli odwapniania zhydratyzowanego zaczynu cementowego polega na założeniu, że roztwór wypełniający pory w betonie jest w równowadze termodynamicznej z otaczającymi go produktami hydratacji cementu. W wyniku oddziaływania na element betonowy wody miękkiej gradient potencjału chemicznego, powstający pomiędzy roztworem wewnętrznym a roztworem zewnętrznym (omywającym beton) na granicy tych dwóch cieczy, generuje dyfuzję jonów. Zmiany w składzie chemicznym roztworu endogenego (głównie spadek pH) naruszają z kolei równowagę wewnętrzną zaczynu na granicach ciecz - fazy stałe. Prowadzi to do rozpuszczania się

hydratów [6,7]. Rozpuszczanie wapniowych faz zhydratyzowanego cementu opisuje model Bernera [6] przedstawiony na rys. 1.



Rys. 1. Zmiany zawartości wapnia w fazie stałej (S_{Ca}) i w fazie ciekłej (C_{Ca}) przy stałej zawartości krzemu (Si) w fazie C-S-H

Fig. 1. Changes of the calcium concentration in the solid phase (S_{Ca}) and in the liquid phase (C_{Ca}) at the constant concentration of silicon (Si) in the C-S-H phase

W efekcie korozji ługującej w pierwszej kolejności, w miarę ubywania jonów Ca^{2+} z roztworu wewnętrznego, rozpuszcza się portlandyt (CH) zajmujący około 20÷25% objętości zhydratyzowanego zaczynu z cementu portlandzkiego CEM I. Etap ten wpływa decydująco na zmianę porowatości zaczynu [8]. Po całkowitym rozpuszczeniu portlandytu, termodynamiczna równowaga między fazą stałą i fazą ciekłą jest utrzymywana na skutek wydzielania do roztworu porowego wapnia z innych hydratów. Głównym z nich jest faza C-S-H, która przechodzi przez różne formy o zmiennym stosunku zawartości wapnia do krzemu – C/S. Temu drugiemu etapowi dekalcyfikacji (przy $C/S \approx 1,65 \div 1,0$) towarzyszy niewielki wzrost porowatości (pory < 3 nm). W etapie 2 rozpuszczaniu ulegają również inne fazy zaczynu, mianowicie ettringit i monosiarzanoglinian AFm. Etap 3 charakteryzuje spadek zawartości Ca^{2+} poniżej 2 mmol/dm³ w roztworze porowym. W zniszczonym zaczynie w tych warunkach tworzą się trwałe fazy: żelu kwasu krzemowego, wodorotlenków żelaza i glinu [2,9].

Badając proces dekalcyfikacji, przyspiesza się go przez zanurzenie betonu w kwasie, w reaktywnej, w stosunku do związków wapniowych, soli (np. w NH_4NO_3), zmieniając temperaturę lub elektrochemicznie. Najprawdopodobniej nie ma w literaturze opisu procesu dekalcyfikacji przy użyciu roztworu NH_4Cl . Wiadomo, że obecność jonów NH_4^+ przyspiesza proces rozkładu matrycy cementowej [10] i pod wpływem działania chlorku amonu następuje kruszenie wierzchnich warstw betonu [5,11]. Jednak problem zmiany struktury zaczynu cementowego pod wpływem NH_4Cl nie jest dostatecznie wyjaśniony. Nie jest również wiadomo, jak zmienia się skład fazowy niszczonej matrycy cementowej w zależności od głębokości wnikania agresywnych jonów NH_4^+ i Cl^- oraz jakie ma konsekwencje na sposób transportu jonów chlorkowych [7,12-16].

W przedstawionych w niniejszej pracy badaniach przeanalizowano postęp wnikania jonów chlorkowych do zaczynu o zmieniającym się udziale nieciągłości wyznaczonym optycznie i zmieniającym się składzie fazowym w zależności od odległości od brzegu próbki. Celem przedstawionych badań było określenie mechanizmu oddziaływania chlorku amonu na stwardniały zaczyn cementowy oraz wpływu przemian w matrycy cementowej na szybkość dyfuzji jonów chlorkowych. Badania zmian porowatości przeprowadzono w elektronowym mikroskopie skaningowym w trybie pracy detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Uzyskane zdjęcia mikropowierzchni zglądu próbki przygotowano

do ilościowego wyznaczenia nieciągłości, stosując programy komputerowe do analizy obrazu. Rozkłady stężeń chlorków wolnych określono w uzyskanych z rozdrobnionego zaczynu modelowych roztworach wodnych metodą potencjometryczną. Analizy zmian składu fazowego zaczynu cementowego przeprowadzono w dyfraktometrze rentgenowskim. Dodatkowo wykonano obserwacje przełamu próbek w skaningowym mikroskopie elektronowym.

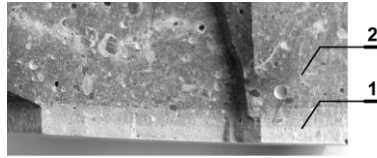
2. Technika i przebieg badań

Badania prowadzono na próbkach wykonanych z zaczynu cementowego o stosunku w/c równym 0,4. Zastosowano cement portlandzki zwykły CEM I 42,5R. Próbkę o wymiarach 60 mm×250 mm×250 mm pielęgnowano w wodzie wapiennej przez 3 miesiące, po czym jedną z nich poddano 25-dobowej agresywnej immersji w nasyconym roztworze chlorku amonu, natomiast drugą, porównawczą pozostawiono nadal w tej samej wodzie. Stężenie agresywnego roztworu wynosiło 27%, natomiast pH=5. Sól w roztworze znajdowała się w nadmiarze, aby zachować stałe stężenie jonów na brzegu próbki. W pierwszej kolejności materiał do badań pobrano w postaci przełamów. Prowadzono obserwacje mikroskopowe w wysokorozdzielczym elektronowym mikroskopie skaningowym w stałym powiększeniu. Wykonano serię 10 kolejno po sobie występujących zdjęć od brzegu w kierunku zasadniczego przepływu dyfuzyjnego, przyjmując zakres dochodzący nieco poza makroskopowo stwierdzoną granicą frontu degradacji. Zdjęcia o wymiarach $x/y = 900/630 \mu\text{m}$ zostały wykonane w powiększeniu 400-krotnym, odpowiednim do obserwacji porowatości [17,18]. Wgłębienia płaskiej powierzchni zglądu, ogólnie nazywane nieciągłościami (pory, rysy), na zdjęciach SEM-BSE uwidaczniały się jako obiekty reprezentujące najniższy poziom odcieni szarości, co ułatwiło przeprowadzenie dalszych operacji związanych z obróbką obrazu [19,20]. Operacje te były konieczne do wykonania ilościowej analizy nieciągłości komputerowymi programami IrfanView_385 oraz Image-Pro Plus V_4.5. Następnie dokonano transformacji obrazów w szarej tonacji na obrazy binarne (czarno-białe), przeprowadzono segmentację obrazów wyznaczając wartości progu binaryzacji wg [21]. Na podstawie analizy obrazów SEM-BSE wyznaczano porowatość, strukturę porów, zawartość bezwodnych faz i charakterystykę struktury świeżego zaczynu cementowego [17,22-24].

Z próbki w kierunku zachodzącej dyfuzji pobrano sproszkowany materiał o uziarnieniu $2 \div 10 \mu\text{m}$, warstwami grubości 1,0 mm do głębokości strefy wizualnie zdrowej. Oznaczenie zawartości jonów chlorkowych w poszczególnych warstwach zaczynu przeprowadzono zgodnie z normą [25]. Zawartości jonów chlorkowych określono metodą potencjometryczną. Zmiany składu fazowego zaczynu cementowego ustalono na podstawie badań rentgenowskich. Widma dyfrakcyjne uzyskano w dyfraktometrze rentgenowskim emitującym filtrowane promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości fali $\lambda = 15,418 \text{ nm}$. Do identyfikacji refleksów zastosowano oprogramowanie HighScore firmy PANalytical i bazę danych PDF-4+ ICDD. Wyniki ograniczono do zakresu kąтового od $5,0$ do $55,0^\circ 2\theta$.

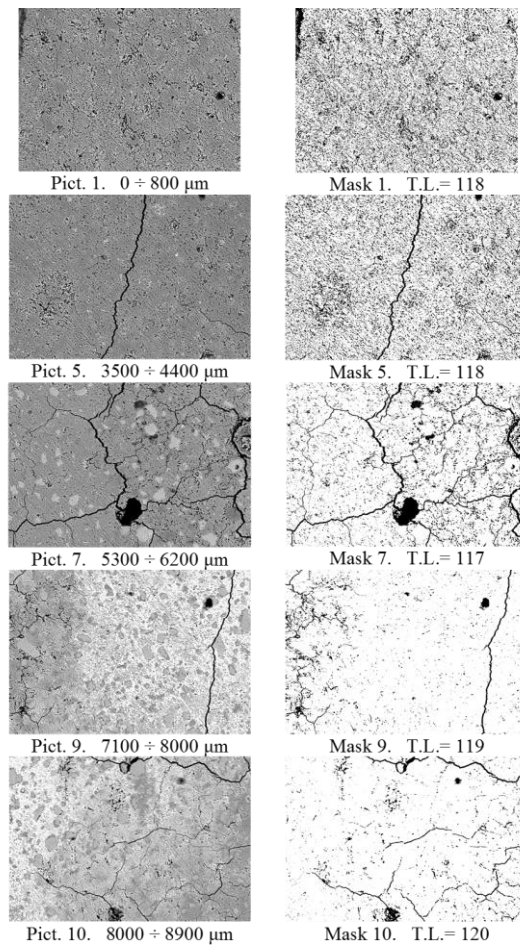
3. Wyniki badań

Na rys. 2 przedstawiono zdjęcie przełamu, na którym jest widoczna strefa zdegradowana o zasięgu około 5,8 mm. Odcień tej strefy jest jaśniejszy niż odcień wewnętrznej strefy próbki.



Rys. 2. Przełam próbki: 1 - zdegradowana strefa brzegowa, 2 – nieuszkodzony zaczyn
 Fig. 2. Hydrated cement paste fracture: 1 - degraded edge zone, 2 – untreated zone

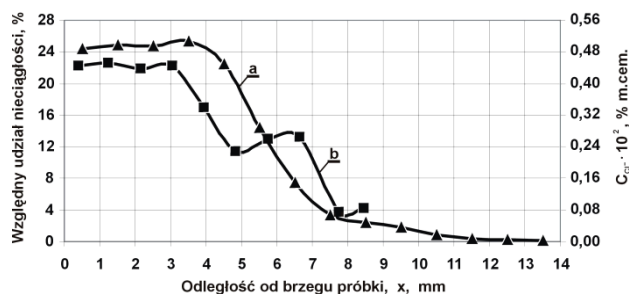
Na rys. 3 przedstawiono wybrane mikroskopowe zdjęcia SEM-BSE i odpowiadające im obrazy po procesie binaryzacji. Cyframi zaznaczono numer kolejnego zdjęcia/obrazu, zakres głębokości usytuowania w odległości od brzegu próbki oraz wartości progów binaryzacji (T.L.).



Rys.3. Wybrane obrazy oryginalne oraz po binaryzacji zdjęć SEM-BSE
 Fig. 3. Selected SEM-BSE pictures: original and after binarization.

Mikrostruktura zaczynu zmienia się w następujący sposób na drodze dyfuzji substancji agresywnych. Na głębokości 0÷3900 µm morfologia struktury zniszczonego zaczynu jest homogeniczna. Nieciągłości widoczne są głównie w postaci porów kapilarnych lub większych ich kraterów. Od głębokości 3900 µm pojawiają się rysy i mikrospeknięcia – porowatość kapilarna maleje w kierunku strefy wewnętrznej. Obecne są również jaśniejsze wtrącenia świadczące o nieprzereagowanych ziarnach cementu. Na głębokości 5800 µm usytuował się front, przy którym nastąpił skokowy wzrost porowatości kapilarnej rosnącej w kierunku brzegu próbki. W warstwie 5800÷7400 µm zauważalne są również mikrorysy i niehydratyzowane ziarna cementu. Na głębokości 7400÷8300 µm nieciągłości, a przede wszystkim pory, zostały wypełnione białym wytrąconym osadem. Struktura tej strefy jest mocno zagęszczona, co widać na obrazie 9. i 10. – rys. 3. Poza głębokością 8300 µm znajduje się już nienaruszony zaczyn. Rysy występujące w strefie wewnętrznej próbki mają formę mikropęknięć powstałych w procesie hydratacji zaczynu cementowego. Udział porów kapilarnych w nienaruszonej strefie jest nieznaczny.

Po zliczeniu pól obiektów (nieciągłości) i odniesieniu ich do całkowitej powierzchni obrazu binarnego otrzymano procentowy rozkład udziału nieciągłości, który pokazano na rys. 4 – wykres *b*. Odcięte odpowiadają wartościom średnim obliczonym z zakresu głębokości każdego obszaru wykonanego obrazu określonego względem brzegu próbki poddanej działaniu NH_4Cl .

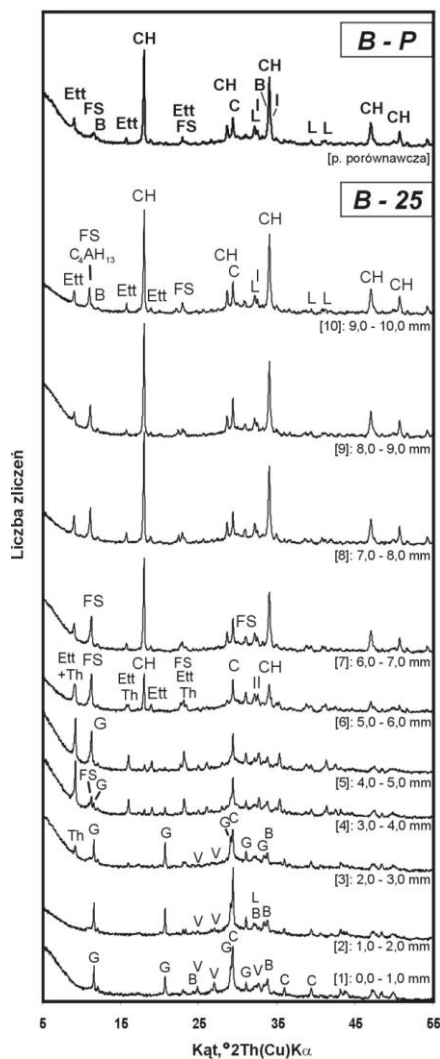


Rys. 4. Rozkład: a) stężenia jonów chlorkowych, b) udziału nieciągłości w próbce B-25
 Fig. 4. The distribution of: a) free chloride ions concentration, b) discontinuities fraction of specimen B-25

Na rys. 4a przedstawiono rozkład stężenia jonów chlorkowych Cl^- w kierunku ich zasadniczego przepływu dyfuzyjnego. Wartości na wykresie określają procentowy stosunek masy jonów chlorkowych do masy cementu. Do głębokości 4,0 mm stężenie jonów chlorkowych utrzymuje się na stałym, najwyższym poziomie, po czym znacznie spada do głębokości 8,0 mm. Na głębokości 14,0 mm wykrywalność jonów chlorkowych jest już niewielka.

Na rys. 5 ujęto wyniki rentgenowskich badań składu fazowego próbki poddanej działaniu roztworu NH_4Cl oraz próbki porównawczej. Nad wykresami umieszczono zakresy położenia (w mm) analizowanych warstw zaczynu pobieranego od brzegu z próbki narażonej na agresywny wpływ chlorku amonu. W próbce porównawczej zidentyfikowano obecność typowych faz zaczynu, a mianowicie portlandytu, ettringitu, brownmillerytu; nieprzereagowanych faz: belitu i w niewielkiej ilości alitu; jak również kalcytu i soli Friedla dającej rozmyty i mało wyraźny refleks. W próbce poddanej korozji, na głębokości 9,0÷10,0 mm nie zaszły znaczne zmiany w odniesieniu do próbki odniesienia B-P, oprócz wyraźniejszego refleksu soli Friedla i nowej fazy C_4AH_{13} . Jednak uwodniony glinian

wapnia nie jest już wykrywalny w warstwie siódmej, mieszczącej się na głębokości 6,0÷7,0 mm. Na całej głębokości próbki występuje C_4AF – brownmilleryt, $C\bar{C}$ – kalcyt oraz belit.



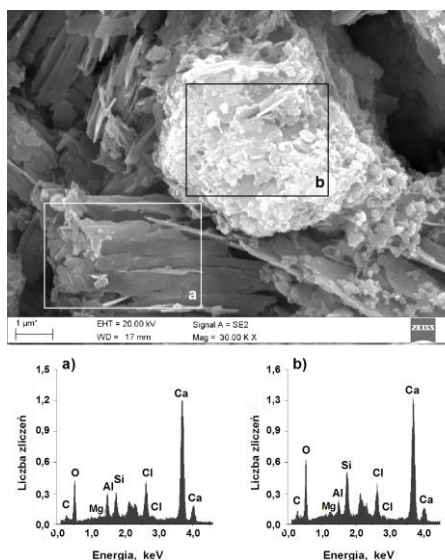
Rys. 5. Rentgenogramy próbek: porównawczej (B-P) i poddanej działaniu roztworu NH_4Cl (B-25); oznaczenia: CH - portlandyt, Ett - ettringit, Th - thaumasyt, FS – sól Friedla, G - gips, V - wateryt, C - kalcyt, I - alit, L – belit

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of comparative specimen (B-P) and layers of corroded specimen (B-25)

W warstwie umieszczonej na głębokości 5,0÷6,0 mm pojawia się thaumasyt tworzący mieszaninę z ettringitem, ale nie można również wykluczyć istnienia tych dwóch faz w roztworze stałym. Natomiast na rentgenogramie uzyskanym z warstwy piątej

umieszczonej w odległości 4,0÷5,0 mm od brzegu próbki zauważono, że ilość ettringitu zmniejsza się na rzecz thaumasytu. W tej warstwie nie ma już rentgenograficznie wykrywalnego portlandytu, ale pojawił się gips. Od głębokości 3,0 mm, kierując się ku brzegowi, znacznie spadła zawartość soli Friedla, pojawił się wateryt, nie stwierdzono obecności ettringitu, wzrosła zawartość gipsu i zmalała zawartość thaumasytu, którego obecności w następnej warstwie (1,0÷2,0 mm) nie można już potwierdzić. Na głębokości 3,0÷1,0 mm najprawdopodobniej wykryto kryształy lub śladowe ilości soli Friedla. W warstwie usytuowanej na głębokości od 0 do 1,0 mm fazy tej nie zidentyfikowano. Ostatnimi krystalicznymi fazami powstałymi wskutek 25 dobowej interakcji zhydratyzowanego zaczynu z CEM I i nasyconego roztworu chlorku amonu są gips i wateryt.

Na rys. 6 przedstawiono wyniki dodatkowych badań w postaci zdjęcia i analiz wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym w próbce B-25 na głębokości 6500 μm od brzegu. Na zdjęciu jest widoczna sól Friedla w formie nieco wytrawionych skonglomerowanych płatków, które w rzeczywistości przyjmują kształt heksagonalny [2]. Widma EDS wskazują również na fazę C-S-H z zasorbowanymi jonami chlorkowymi.

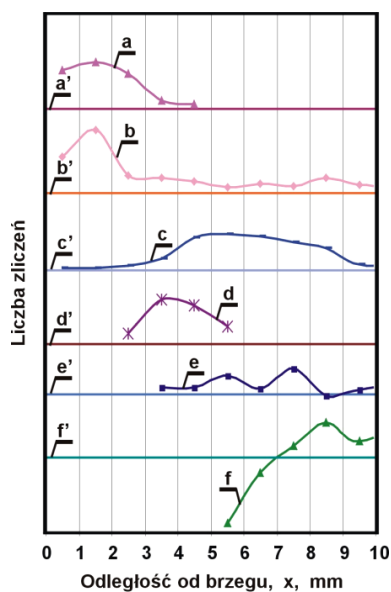


Rys. 6. Zdjęcie i analizy przełamu próbki B-25 wykonane w elektronowym mikroskopie skaningowym: a) sól Friedla, b) faza C-S-H z zasorbowanymi jonami Cl^-

Fig. 6. SEM picture and chemical analysis of specimen B-25: a) Friedel's salt, b) C-S-H phase with adsorbed Cl^- ions

4. Omówienie wyników badań

Na rys. 7 zamieszczono wykresy a) - f), charakteryzujące rozkłady wzdłuż normalnej do brzegu zawartości wybranych faz otrzymanych na podstawie widm dyfrakcyjnych (rys. 5). Uwzględniono refleksy faz o najwyższych (100%) intensywnościach charakteryzowanych parametrami podanymi w tabelicy 1.



Rys. 7. Rozkłady: a), a') zawartości gipsu, b), b') kalcytu, c), c') soli Friedla, d), d') thaumasytu, e), e') ettringitu, f), f') portlandytu – oznaczenia z primami odnoszą się do zawartości pierwotnych

Fig. 7. The distributions of: a) content of gypsum, b), b') calcite, c), c') Friedel's salt, d), d') thaumasite, e), e') ettringite, f), f') portlandite – the denotations with primis refer to primary content

Tablica 1. Zestawienie parametrów refleksów wybranych faz o największej intensywności

Faza Phase	Dane refleksów o największej intensywności Parameters of the peaks with the greatest intensity		
	hkl	Odległość d / d-spacing, Å	Kąt / Angle, °2θ (Cu)Kα
Gips / Gypsum, G	020	7,596	11,641
Kalcyt / Calcite, C	104	3,035	29,406
Sól Friedla / Friedel's salt, FS	002	7,881	11,219
Thaumasyt / Thaumasite, Th	100	9,561	9,242
Ettringit / Ettringite, Et	100	9,720	9,091
Portlandyt / Portlandite, CH	101	2,628	34,089

Punkty wykresów umiejscowione zostały na średnich głębokościach warstw próbek zniszczonych mierzonych od brzegu. Wysokość refleksów reprezentuje liczba zliczeń po odjęciu liczby zliczeń tła widm rentgenowskich. Postępowanie to jest zgodne z ogólną zasadą ilościowej analizy mieszanin faz krystalicznych według zależności [26]

$$I_m = \frac{K_m \cdot w_m}{\bar{\mu}^*}, \quad (3)$$

gdzie: I_m – intensywność promienia rentgenowskiego odbitego od danej płaszczyzny hkl minerału m ; K_m – stała poszczególnych refleksów; w_m – procent wagowy minerału w mieszaninie; $\bar{\mu}^*$ – średni liniowy współczynnik masowy absorpcji, gdzie $\bar{\mu}^* = \mu / \rho$; ρ – gęstość minerału.

Przebieg wykresu f) na rys. 7 potwierdził brak portlandytu w strefie brzegowej do głębokości x z zakresu 5,0÷6,0 mm. Na zdjęciu mikroskopowym w punkcie $x=5,8$ mm widoczny jest front zmiany mikrostruktury, który najprawdopodobniej zaznaczył się również na rys. 2 jako granica między zewnętrzną strefą jaśniejszą a nieuszkodzoną wewnętrzną – ciemniejszą. Uznano zatem, że do głębokości 5,8 mm zaczyn jest zniszczony w największym stopniu, ponieważ dekalcyfikacja fazy C-S-H powoduje powstanie jedynie porów o średnicach mniejszych od 3 nm [7]. Dlatego należy sądzić, że za wygląd mikrostruktury (rys. 3), a w szczególności za obecność porów kapilarnych, odpowiada istnienie lub brak portlandytu. Spostrzeżenie to potwierdza porównanie wymiarów porów kapilarnych i obszarów zawierających portlandyt. Pory kapilarne przyjmują średnice 50 nm ÷ 10 μm [27], natomiast CH tworzy zablokowane kryształy i skupienia ziaren krystalicznych o średnicach rzędu 1÷10 μm [28]. W strefie brzegowej, o obniżonym odczynie roztworu porowego, stabilność wykazał kalcyt CaCO₃, który występuje w najwyższej ilości do głębokości 3,5 mm – wykres b) na rys. 7. Związek ten powstał na skutek karbonatyzacji wolnego wapna

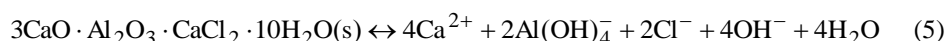


podczas etapu suszenia próbki lub w trakcie przygotowywania preparatów do badań. Wykryto również wateryt CaCO₃ – rys. 5. W tej strefie prawdopodobnie zatrzymał się proces dyfuzji jonów Ca²⁺ na skutek wyparowania rozpuszczalnika.

Na skutek dekalcyfikacji, wywołanej chlorkiem amonu, siarczan - ettringit transformuje się w siarczan - thaumasyt (wykres d) na rys. 7), a ich elementarne cząsteczki zajmują niemal tą samą przestrzeń [29]. Wskutek dalszej penetracji cieczy o niższym odczynie thaumasyt również ulega rozkładowi, a kolejnym siarczanem krystalizującym (na samym brzegu próbki) jest gips – wykres a) na rys. 7. Nieoczekiwanie, na głębokości od 3,0 do 5,0 mm, zanotowano spadek udziału nieciągłości. Według rozkładu zawartości portlandytu niniejsza zmiana w kierunku strefy wewnętrznej próbki powinna znajdować się na głębokości rozpuszczania Ca(OH)₂, czyli od 5,8 mm do ok. 7,0 mm. Jakkolwiek, analiza rozkładu zawartości soli Friedla obrazowanego wykresami c) i c') pozwala twierdzić, że faza ta przyczyniła się do zapełnienia wolnych przestrzeni. Ponadto na kształt wykresu b) na rys. 4 wpływają zarówno inne defekty struktury (rysy, pustki, artefakty), które także zostały wliczone do całkowitego udziału nieciągłości.

W głębszych warstwach skorodowanego zaczynu, od 7,4 do 8,3 mm, zgromadził się portlandyt w większej ilości niż w próbce porównawczej – wykres f) na rys. 7. Okazuje się, że wolne jony wapnia przemieszczają się również w kierunku przeciwnym do dyfuzyjnego przepływu – założonego w stronę brzegu próbki. Najprawdopodobniej przyczyną tego zjawiska jest bilansowanie ładunku, wnikających w głębsze obszary próbki jonów Cl⁻ (wykres a) na rys. 4) przez jony Ca²⁺, oraz chwilowe tworzenie rozpuszczalnego związku CaCl₂. Sól Friedla jest jedyną rentgenograficznie wykrytą fazą chlorkową, a jej najwyższa

zawartość znajduje się na głębokości od 3,5 do 9,5 mm w odległości od brzegu – wykres c) na rys. 7. Pozostała część chlorków związanych najprawdopodobniej została zaabsorbowana przez fazę amorficzną. Jony Cl^- wolne, czyli mobilne, po 25 dobach działania zewnętrznego roztworu NH_4Cl , dotarły do głębokości 14 mm – wykres a) na rys. 4. W zakresie głębokości od 11,0 do 4,0 mm – o rosnącej zawartości jonów chlorkowych wolnych, obecna jest w większej ilości sól Friedla. Jednak faza ta traci stabilność w środowisku o obniżonym odczynie [30], dlatego nastąpił jej ubytek w strefie brzegowej



W związku z tym do roztworu porowego przeszły jony Cl^- pochodzące z rozpuszczania FS i towarzyszą jonom Cl^- z wnikania dyfuzyjnego. Można również zauważyć, że najwyższa zawartość jonów chlorkowych odpowiada najwyższemu udziałowi porowatości – od 0 do 3,0 mm, a w strefie na głębokości 3,0÷4,0 mm wartość ta nie spada, bo dodatkowo została uzupełniona jonami chlorkowymi uwalnianymi się ze struktur soli Friedla.

5. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały wzrost porowatości zaczynu cementowego w brzegowej strefie próbki poddanej działaniu roztworu NH_4Cl . Udział nieciągłości na odcinku 9 mm wzrósł o około 20%, czyli o tyle, ile mniej więcej wynosi zawartość portlandytu w zhydratyzowanym zaczynie z CEM I. Front degradacji charakteryzował się w średniej odległości około 5,8 mm od brzegu:

- wyraźną granicą między jasną, uszkodzoną a wewnętrzną, ciemną częścią przełamu,
- zauważalną zmianą mikrostruktury na zdjęciach SEM-BSE,
- zanikiem portlandytu aż do brzegu próbki – według badań XRD.

Stwierdzono zatem, że zasadnicze zmiany struktury wiązały się z postępowaniem procesu dekalcyfikacji zaczynu. Po rozpuszczeniu portlandytu transport jonów wapnia następował zarówno w stronę brzegu próbki, jak i strefy wewnętrznej zaczynu. Stopniowy spadek udziału nieciągłości na głębokości niewystępowania portlandytu najprawdopodobniej spowodowany był zanikaniem soli Friedla.

Przebieg rozkładu stężenia jonów chlorkowych w zaczynie cementowym sugeruje, że obecność tych jonów nie jest wynikiem jedynie dyfuzyjnego transportu z roztworu zewnętrznego. Wnikająca substancja agresywna spowodowała również rozkład stałej fazy chlorkowej. Wskutek rozpuszczania soli Friedla absorpcja jonów Cl^- w strukturze zaczynu cementowego nie była trwała. W związku z tym ochrona zbrojenia konstrukcji żelbetowych przed korozją w tym środowisku nie może być zapewniona.

Ze względu na uśrednianie zsumowanej wartości pól nieciągłości w obszarze każdego obrazu, kształt wykresu nie zawsze korespondował ze zmianami na zdjęciach SEM-BSE. Analizę utrudniały nie tylko elementy struktury takie jak rysy i większe przestrzenie powstałe w czasie hydratacji, ale również automatycznie zaznaczone artefakty i wtórne fazy stałe. Jakkolwiek, komputerowa analiza obrazu umożliwiła określenie stopnia uszkodzenia struktury matrycy zhydratyzowanego zaczynu cementowego poddanego korozji lугującej. Wyznaczenie nieciągłości odbywało się automatycznie w sposób obiektywny. Obecnie uważa się, że komputerowa analiza obrazu stanowi najodpowiedniejszą metodę ilościowego opisu mikrostruktury. Diamond [23] postuluje

nawet odejście od pomiarów wielkości porów porozymetrami rtęciowymi, które nie gwarantują zadowalających wyników, szczególnie w przypadku słabej, zdekalcyfikowanej matrycy cementowej.

Badania potwierdziły stopniowy zanik faz wapniowych wskutek symultanicznego wnikania roztworu chlorku amonu. Efektem tego zjawiska jest poszerzanie dróg dyfuzji, a tym samym przyspieszenie wnikania substancji agresywnych. Kation amonowy nie tworzy nowych związków, natomiast jon chlorkowy buduje sól Friedla. Powszechnie uznany „inhibitor” korozji zbrojenia ulega jednak rozkładowi, oddając do roztworu porowego nadmiarowe procesowi trwającej dyfuzji ilości jonów chlorkowych. Rosnąca porowatość przyspiesza proces dyfuzji, a głównym akceleratorem jest kation amonowy, który w zasadowym środowisku cementowym przekształca się na kation wodoru i uchodzący amoniak



Jon wodoru dalej działa jak kwas, albo łączy się w cząsteczkę wody zmniejszając ciecz porową, natomiast opuszczanie gazowego amoniaku dodatkowo przyspiesza wnikanie substancji z zewnątrz poprzez wytworzenie lokalnego podciśnienia na ujściu kapilary [31].

Literatura

- [1] PN-EN 1992-1-1 Eurokod 2. Projektowanie konstrukcji z betonu. Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków
- [2] Kurdowski W., Chloride corrosion in cementitious system, Structure and Performance of Cements, 2nd Ed., Spoon Press, London & NY, 295-309, 2002
- [3] Glass G. K., Reddy B., Buenfeld N. R., The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, Corrosion Science, 42, 2013-2021, 2000
- [4] Rasheeduzzafar S. E., Hussain S. S., Al-Saadoun, Effect of C₃A content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete, ACI Materials Journal, 1, 3-12, 1992
- [5] Biczók I., Concrete corrosion. Concrete protection., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972
- [6] Berner U. R., Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals, Radiochimica Acta, 44/45, 387-393, 1988
- [7] Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J. M., Adenot F., Modelling of leaching in pure cement paste and mortar, Cement and Concrete Research, 30, 83-90, 2000
- [8] Carde C., François R., Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties, Cement and Concrete Research, 27, 539-550, 1997
- [9] Gérard B., Bellego C. L., Bernard O., Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments, RILEM – Materials and Structures, 35, 632-640, 2002
- [10] Jauberthie R., Rendell F., Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts, Cement and Concrete Research, 33, 85-91, 2003
- [11] Lea F. M., The action of ammonium salts on concrete, Magazine of Concrete Research, 52, 115-116, 1965
- [12] Halamickova P., Detwiler R. J., Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter, Cement and Concrete Research, 4, 790-802, 1995
- [13] 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, 1555-1559, 2004
- [14] Carde C., François R., Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement paste, Cement and Concrete Composites, 21, 181-188, 1999

- [15] Sugiyama T., Ritthichauy W., Tsuji Y., Experimental investigation and numerical modeling of chloride penetration and calcium dissolution in saturated concrete, *Cement and Concrete Research*, 38, 49-67, 2008
- [16] Mainguy M., Coussy O., Propagation fronts during calcium leaching and chloride penetration, *Journal of Engineering Mechanics*, 126, 250-257, 2000
- [17] Yang R., Buenfeld N. R., Binary segmentation of aggregate in SEM image analysis of concrete, *Cement and Concrete Research*, 31, 437-441, 2001
- [18] Zhou W., Wang Z. L., *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*, Springer Science & Business Media, New York, USA 2007
- [19] Brandt A. M., Kasperkiewicz J., *Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych*, IPPT-PAN, Warszawa, 2003
- [20] Russ J. C., *The Image Processing Handbook*, 3rded. CRC Press LLC, North Carolina, 1999
- [21] Soille P., *Morphological Image Analysis. Principles and Applications*. 2nded., Springer, Germany 2003/2004
- [22] Scrivener K. L., Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites*, 26, 935-945, 2004
- [23] Diamond S., Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distribution in cement-based materials., *Cement and Concrete Research*, 30, 1517-1525, 2000
- [24] Zhao H., Darvin D., Quantitative backscattered electron analysis of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 22, 695-706, 1992
- [25] ASTM C1218/C1218M-99, Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete
- [26] Bolewski A., *Wybrane zagadnienia z zakresu metodyki badań minerałów i skał*. Wyd. IV., *Studia podyplomowe, Materiały*, 30, AGH, Kraków, 1974
- [27] Rusin Z., *Technologia betonów mrozoodpornych*, Polski Cement Sp. Z o.o., Kraków, 2002
- [28] Skalny J., Gebauer J., Odler I., Calcium Hydroxide in Concrete, *Special Volume of Materials and Science of Concrete*, The American Ceramic Society, USA, 2001
- [29] Torres S. M., Kirk C. A., Lynsdale C. J., R. Swamy R. N., Sharp J. H., Thaumassite-ettringite solid solutions in degraded mortars, *Cement and Concrete Research*, 34, 1297-1305, 2004
- [30] Goñi T. S., A. Guerrero A., Stability of Friedel Salt in Calcium Aluminate Cement Paste seven years old at 40°C, *Proceedings of the International Conference "CAC 2001"*, Ed. by R. J. Mangabhai and F. P. Glasser, The University Press, Cambridge, Scotland, UK, 16-19, July 2001
- [31] Słomka-Słupik B., Zybura A., Korozja zaczynów z cementów portlandzkich CEM i 42,5R i CEM i 42,5R-HSR/NA w roztworze chlorku amonu. *Cement Wapno Beton*, 17, 3, 144-148, 2012

CHLORIDE IONS ACTION ON DECALCIFING CEMENT PASTE

Summary

The paper presents the problem of progress diffusion of chloride ions into the hydrated cement paste with simultaneously changing of discontinuities and crystalline phases' amount depending on the distance from the external layer of the sample as a result of interaction mechanism of ammonium chloride with the paste. Experience confirmed the disappearance of lime phases of the hydrated cement paste and capillaries widening during NH_4Cl diffusion. Friedel's salt, formed before, and constituting a buffer before reinforcement corrosion, also dissolved during process of pH lowering. The described corrosion process is rapid due to the releasing of ammonia gas from the reaction medium.