

Ocena wpływu rodzaju cementu na proces karbonatyzacji betonu i korozji zbrojenia w próbkach żelbetowych

Evaluation of the effect of cement type on the carbonation of concrete and the corrosion of reinforcement in reinforced concrete samples

1. Wprowadzenie

Zgodnie z obowiązującymi normami konstrukcje budowlane projektowane są na pewien okres użytkowania, w którym powinna być zapewniona ich trwałość. Oznacza to, że w przyjętym okresie konstrukcja będzie spełniała wymagania założone w projekcie (1). Na zachowanie właściwości konstrukcji wpływ mają poza czynnikami mechanicznymi, przede wszystkim procesy korozji betonu i stali zbrojeniowej, spowodowane przez oddziaływanie niektórych czynników środowiska, w tym głównie dwutlenku węgla i siarki lub roztworów zawierających chlorki i siarczany (2-5).

Najczęstszą przyczyną korozji elementów żelbetowych jest karbonatyzacja. Prowadzi ona do zmniejszenia pH betonu do poziomu mniejszego od 11 i depasywacji stali zbrojeniowej (2, 5-7). Kolejnym czynnikiem niszczącym żelbet jest wnikanie do betonu chlorków, zwykle związanych ze stosowaniem środków odładzających w okresie zimowym. Towarzysząca temu korozja fizyczna związana z cyklicznym działaniem mrozu doprowadza do mikrospękań, ułatwiających migrację roztworów agresywnych (2, 4, 5, 8-11). Należy dodać, że korozja zbrojenia spowodowana chlorkami może rozpocząć się przy pH betonu większym niż 11 (2, 6, 7).

Aby zapobiec procesom korozyjnym i zapewnić trwałość konstrukcji należy wykonać ją z trwałego betonu, o właściwościach odpowiednich dla założonej klasy ekspozycji (2, 4, 5, 10, 12), przy jednoczesnym zapewnieniu minimalnej, określonej normowo (1) grubości otuliny, co ma na celu ochronę zbrojenia.

Nie ulega wątpliwości, że duży wpływ na trwałość betonu ma rodzaj użytego cementu. Trwałość betonu w warunkach korozyjnego oddziaływania środowiska zależy między innymi od mikrostruktury matrycy cementowej, na którą jak wiadomo duży wpływ ma stosowanie dodatków mineralnych (2, 12-14). Betony z cementów z dodatkami mineralnymi mają różne właściwości od betonów z cementu CEM I.

Cement portlandzki jest powszechnie stosowany do produkcji betonów konstrukcyjnych, co do których nie ma specjalnych wymagań

1. Introduction

The design of building structures should account for an assumed life time in which a fairly good durability is required. It means that over this period of time the structure will comply with some standard requirements (1). Apart from the mechanical loads there are, first of all, the corrosion processes occurring in concrete matrix and in reinforcing steel, which affect substantially the properties of the structure. These processes are the consequence of the presence of some components in the environment of concrete, mainly carbon and sulphur dioxide, as well as the solutions of chlorides and sulphates (2-5).

The carbonation of concrete matrix is most frequently a principal source of reinforced concrete elements corrosion. As a consequence, the reduction of pH value below 11, and subsequently the de-passivation of steel takes place (2, 5-7). The migration of chlorides, usually derived from deicers, is the other destructive factor. The accompanying physical corrosion process, related to the freeze – thaw cycles, leads to the formation of microcracks, facilitating the migration of aggressive media (2, 4, 5, 8-11). One should mention that the chloride induced corrosion of reinforcement can be initiated at pH of concrete higher than 11 (2, 6, 7).

The structure should be erected from fairly durable concrete, it means the concrete corresponding to the assumed class of exposition, in order to prevent the corrosion processes and to warrant the stability (2, 4, 5, 10, 12); simultaneously the minimum standard thickness of concrete coating must be achieved (1).

The durability of concrete is undoubtedly affected by the type of cement used in its production. The durability of concrete in the corrosive environment depends, among the other factors, upon the microstructure of cement matrix. As it is commonly known, the microstructure is in turn strongly influenced by the presence of mineral additives (2, 12-14). Therefore the concretes produced from the mineral additives containing cements differ from those based on CEM I type binder.

odnośnie do odporności na korozję chemiczną [klasy ekspozycji X0, XC]. W betonach tych proces karbonatyzacji przebiega wolniej niż w betonach z innymi rodzajami cementu (15). Związane jest to przede wszystkim z różnicami w mikrostrukturze, jak również większą zawartością wodorotlenku wapnia tworzącego się w procesie hydratacji krzemianów wapniowych z klinkieru portlandzkiego (2). Betony z cementu CEM I są jednak mniej odporne na korozję chemiczną w porównaniu z betonami z cementów zawierających żużel. Jest tak przede wszystkim z powodu większej przepuszczalności zaczynów z cementu CEM I, wynikającej z większych rozmiarów porów kapilarnych. Dodatkowo duża rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i związana z tym łatwość do wchodzenia w reakcje z roztworami agresywnymi prowadzi do zwiększenia szybkości niszczenia betonów z cementu CEM I (2, 16).

W betonach narażonych na korozję chemiczną korzystne jest stosowanie cementów zawierających granulowany żużel wielkopiecowy [CEM II, CEM III]. Zaczyny z cementów z dodatkiem żużla zawierają większą ilość żelowej fazy C-S-H (2, 8, 16) o mniejszym stosunku C/S jak również mniejszą zawartość wodorotlenku wapnia w porównaniu do zaczynów z cementu portlandzkiego, które z kolei mają większą porowatość (8). Wpływa to na mikrostrukturę betonu. Warstwa przejściowa kruszywo – zaczyn o stosunkowo dużej porowatości ma w betonach z żużlem korzystniejszą budowę niż w betonach z cementu portlandzkiego (2, 8). Ograniczenie zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powoduje, że strefa ta staje się bardziej zwarta. Dodatkowo, ze względu na mniejsze ciepło hydratacji występują mniejsze naprężenia wewnętrzne (2, 10, 12), co znacznie ogranicza skurcz. Z tych względów betony z cementów CEM II i CEM III, są bardziej odporne na korozję chemiczną, w tym także korozję chlorkową w porównaniu do betonów z cementu portlandzkiego (2, 16). Niestety, jednocześnie betony z cementów CEM II i CEM III są mniej odporne na karbonatyzację (2, 15, 17).

Częstą przyczyną korozji chlorkowej jest stosowanie środków odladzających na drogach w okresie zimowym, a wielokrotne zamrażanie i rozmrażanie roztworu w porach betonu dodatkowo przyczynia się do zmniejszenia jego trwałości. Wpływ zastosowania odpowiedniego rodzaju cementu: portlandzkiego lub z dodatkiem żużla na trwałość betonu w warunkach zmiennych temperatur, szczególnie przy jednoczesnym stosowaniu środków odladzających był przedmiotem licznych badań i dyskusji (2, 9, 10, 12, 14, 18, 19). W przypadku cementów z dodatkiem żużla betony wymagają dodatku domieszki napowietrzającej. Nienapowietrzone betony z cementu portlandzkiego mają lepszą mrozoodporność niż betony z cementów z dodatkami mineralnymi (2, 18). Po napowietrzeniu betony z cementów hutniczych wykazują dobrą odporność na działanie mrozu, nawet w obecności soli odladzających (2, 15, 20-22). Jednak odporność napowietrzonych betonów z cementu hutniczego ulega zmniejszeniu wraz ze zwiększeniem zawartości żużla (19).

W artykule opisano badania mające na celu porównanie zmian zachodzących pod wpływem karbonatyzacji oraz korozji chlorkowej, a także cyklicznego zamrażania-rozmrażania w próbkach z betonu zbrojonego, różniących się rodzajem użytego cementu:

Portland cement is commonly used in the production of structural concretes with no special requirements as the corrosion resistance is concerned; it means the exposition classes X0, XC respectively. In these concretes the carbonation process occurs more slowly than in case of the concretes with the other cements (15). This is the consequence of different microstructure and the higher calcium hydroxide content, evolved during the hydration of calcium silicates from Portland cement clinker (2). However, the concrete based on CEM I type cements, reveal lower corrosion resistance than the concrete produced from the blast furnace slag containing binder. This is because of the higher permeability of CEM I type cement pastes having larger capillary pores. Additionally, high solubility of calcium hydroxide, which reacts easily with aggressive media, leads to the rapidly occurring destruction of concrete (2, 16).

In concrete exposed to the action of corrosive media, application of cements containing the ground granulated blast furnace slag, that is CEM II or CEM III, is recommended. The pastes produced during the hydration of cement with slag show a higher content of C-S-H in the form of compact gel (2, 8, 16), with lower C/S ratio occurring together with low calcium hydroxide content, as compared to the composition of Portland cement hydration products; the capillary pore size is thus limited (8). Therefore the microstructure of concrete is modified. The paste – aggregate transition interface zone which usually shows higher porosity reveals in this case better structure (2, 8). At limited portlandite content in this interface causes that it becomes more homogeneous and compact. Additionally, because of lower hydration rate and reduced heat evolved, the internal stresses are lowered (2, 10, 12) as well as the shrinkage is significantly limited. Therefore, the concretes produced using CEM II and CEM III type cements show better resistance to the chemical attack (including the action of chlorides), than the concretes based on CEM I type cement (2, 6). Unfortunately the concrete produced using CEM II and CEM III type cements is more susceptible to the carbonation process (2, 15, 17).

The chloride corrosion is often provoked by the use of deicing salts in winter and the decrease of durability is additionally strengthened by pore solution freezing and thawing cycles. The role of relevant type of cement: the Portland cement or the slag cement as a factor affecting the durability at variable temperature and simultaneous presence of deicers, was the subject of numerous reports and discussions (2, 9, 10, 12, 14, 18, 19). The percentage of slag and the use of air entraining agent are of special importance. The Portland cement based concrete with no air entrainment reveal better freeze – thaw resistance than those with mineral additives (2, 18). The concrete produced from slag cements and slag with air entraining agents shows better freeze – thaw resistance in the presence of deicers (2, 15, 21, 22). However, their durability decreases with percentage of slag (19). When there is no deicers used, the concrete based on CEM I type cement shows better resistance to the freeze – thaw cycles (20).

In this work the reinforced concrete, produced from CEM I and slag CEM III/A cements, was subjected to the carbonation and the action of chlorides at freezing and thawing cycles with the aim to

portlandzkiego CEM I i hutniczego CEM III/A. Oceny zagrożenia korozyjnego zbrojenia w tych betonach dokonano na podstawie badań elektrochemicznych prętów zbrojeniowych oraz otuliny betonowej (6, 22, 23). Badania elektrochemiczne pozwoliły ustalić obszary objęte korozją oraz ocenić intensywność procesów korozyjnych zbrojenia. Badania otuliny obejmowały między innymi zmiany składu fazowego oraz pomiar pH.

2. Materiały i metody

Badania prowadzono na próbkach z betonu zbrojonego o wymiarach 210×228×100 mm. Do badań przygotowano dwa rodzaje próbek:

- próbki R1 z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 N-MSR/NA – 9 sztuk,
- próbki R2 z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA – 9 sztuk.

Próbki wykonano z betonu klasy C40/50, o konsystencji S3 i stosunku $w/c = 0,43$. Beton miał następujący skład, w kg/m^3 : cement – 384, piasek – 680, żwir frakcji 2/8 – 600, żwir frakcji 8/16 – 650, woda – 166 oraz plastyfikator 0,6% w stosunku do masy cementu. W każdej próbce umieszczone zostały dwa równoległe żebrowane pręty o średnicy 8 mm ze stali BST 500. Odległość między prętami wynosiła w osiach 70 mm. Przyjęta otulina górna wynosiła 25 mm, a otuliny boczne po 66 mm.

Ponadto, z obu rodzajów betonu wykonano po 3 kostki 150×150×150 mm, na których po 28 dniach wykonano pomiary wytrzymałości na ściskanie zgodnie z (22) w celu oznaczenia klasy betonu. Wszystkie próbki wykonane były w hali laboratoryjnej w temperaturze $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ i wilgotność względna $50\% \pm 5\%$. Próbki wyjmowano z form 24 godziny po zaformowaniu i umieszczano w wodzie w temperaturze $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ na okres 14 dni. Po wyjęciu z wody próbki przechowywano w warunkach laboratoryjnych, w powietrzu o temperaturze $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $50\% \pm 5\%$. Próbki R1 i R2 podzielono na dwie grupy: próbki grupy „a” [3 sztuki] dalej przechowywano w warunkach laboratoryjnych, w powietrzu, a próbki grupy „b” [6 sztuk] poddano 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w 3% roztworze NaCl.

Badania elektrochemiczne, mające na celu ustalenie występowania korozji zbrojenia oraz stopnia jej zaawansowania, wykonano metodą pomiaru impulsu galwanostaticznego. Jest to jedna z niszczących metod badawczych dokładnie opisana m.in. w (6, 23, 25, 26). W związku z tym, że korozja zbrojenia jest procesem elektrochemicznym, wykonanie pomiarów gęstości prądu korozyjnego i potencjału stacjonarnego zbrojenia oraz rezystywności otuliny betonowej, a następnie porównanie uzyskanych wyników z wartościami kryterialnymi (6, 25), pozwala ocenić stopień zagrożenia korozyjnego zbrojenia w betonie. W prowadzonych badaniach do pomiarów wykorzystano zestaw GP-5000 GalvaPulse™, a sposób połączenia elementów zestawu [elektrody odniesienia oraz urządzenia sterującego – rejestrującego] z prętami zbrojeniowymi przedstawia schemat na rysunku 1.

find both the changes occurring in the reinforcement and in cement matrix. The evaluation of reinforcement corrosion hazard in these concretes was done on the basis of electrochemical measurements of reinforcing bars and on the examination of concrete (6, 22, 23). The electrochemical measurements allowed to determine, in a non-destructive way, the areas subjected to the corrosion process and to find out the progress of corrosion. The source of corrosion was indicated in the studies of concrete coating, including the pH measurements and the phase composition determination.

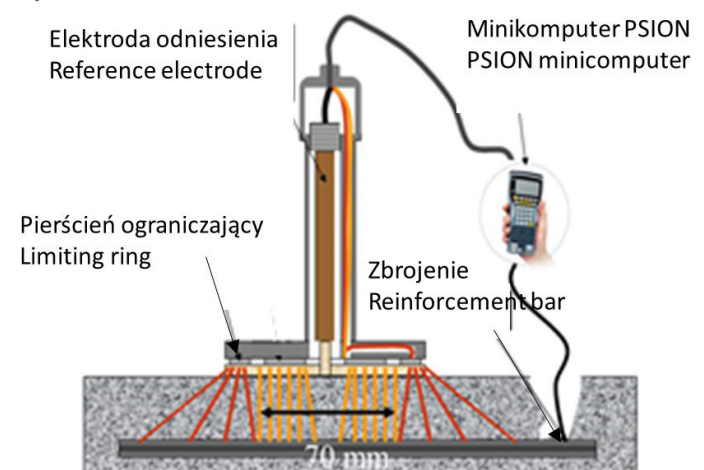
2. Materials and methods

The 210×228×100 mm reinforced concrete samples were prepared. The two types of materials were taken into account:

- R1 samples from Portland cement CEM I 42.5 N-MSR/NA – 9 pieces,
- R2 samples from metallurgical cement CEM III/A 42.5 N-LH/HSR/NA – 9 pieces.

The samples were prepared following the recipes for the concretes class C40/50, with consistency S3, at water to cement ratio $w/c = 0.43$. The following components, calculated for 1m^3 were used: cement – 384 kg, sand – 680 kg, gravel 2 ÷ 8 mm – 600 kg, gravel 8 ÷ 16 mm – 650 kg, water – 166 kg, superplasticizer 0.6% by mass of cement. In each sample the two parallel ribbed bars with diameter 8 mm made from BST 500 steel were embedded. The distance between the bars axes was 70 mm. The thickness of upper and side coating were 25 mm and 66 mm respectively.

The three 150×150×150 mm cubic samples from each concrete mix were cast additionally in order to determine the compressive strength after 28 days of maturing (22), that is to verify the strength class of concrete. The samples were produced in laboratory at 20°C and $50\% \pm 5\%$ RH conditions. The samples were demoulded the day



Rys. 1. Schemat połączenia zestawu GP-5000 GalvaPulse™ z prętami zbrojeniowymi (25)

Fig. 1. Scheme of connection of GP-5000 GalvaPulse™ kit to embedded reinforcement bar

Zgodnie z ustalonymi kryteriami (25) ocena stopnia zagrożenia korozyjnego zbrojenia na podstawie najbardziej miarodajnego z mierzonych parametrów - gęstości prądu korozyjnego (i_{cor}), określana jest w następujący sposób:

- $< 0,5 \mu A/cm^2$ – obszary o nie prognozowanej aktywności korozyjnej,
- $0,5 \div 2 \mu A/cm^2$ – nieistotna aktywność korozyjna,
- $2 \div 5 \mu A/cm^2$ – niska aktywność korozyjna,
- $5 \div 15 \mu A/cm^2$ – umiarkowana aktywność korozyjna,
- $> 15 \mu A/cm^2$ – wysoka aktywność korozyjna.

Badania metodą impulsu galwanostatycznego wykonano w dwóch etapach: etap I - pomiary wykonane na wszystkich próbkach R1 i R2, które stanowiły odniesienie do pomiarów wykonywanych po dłuższym czasie; etap II - pomiary dotyczące tych samych próbek wykonane 10 miesięcy po etapie I. W tym czasie próbki R1a i R2a przechowywano w warunkach laboratoryjnych, w powietrzu o temperaturze $20^\circ C \pm 5^\circ C$ i wilgotności względnej $50\% \pm 5\%$. Próbki R1b i R2b poddano 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w 3% roztworze NaCl w automatycznej komorze do badania mrozoodporności. Próbki były całkowicie zanurzone w roztworze. Zamrażanie próbek odbywało się w temperaturze $-18^\circ C$, zaś rozmrażanie w temperaturze $+18^\circ C$. Cykl łącznie trwał 8 godzin.

W obu etapach pomiary wykonano zgodnie z wytycznymi podanymi w (25). Na każdej próbce wyznaczona została ortogonalna siatka czterech punktów pomiarowych, po dwa punkty nad każdym prętem, w których mierzono gęstość prądu korozyjnego. Wyniki zarchiwizowano w bazie danych.

Badania otuliny betonowej obejmowały ocenę składu fazowego oraz głębokości karbonatyzacji, zarówno dla próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, w powietrzu [R1a, R2a] jak i dla próbek po cyklach zamrażania [R1b, R2b] (27). Głębokość karbonatyzacji oceniano na przełamach próbek betonu po 22 miesiącach ekspozycji, stosując 1% roztwór fenolftaleiny w alkoholu etylowym (28). Jakościowy skład fazowy betonu zbadano metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej.

3. Wyniki

Wyniki pomiarów gęstości prądu korozyjnego, i_{cor} , odniesiono do granicznych wartości kryterialnych (6, 25). Ze względu na specyficzny charakter korozji chlorkowej [wglębna, punktowa] nie uśredniano wyników pomiarów z danego obszaru – w tym przypadku z czterech punktów pomiarowych danej próbki. Porównywano więc wyniki uzyskane po dwóch etapach badań dla każdego punktu pomiarowego oddzielnie. Ze względu na dużą liczbę wyników [4 wyniki dla każdej próbki, 18 próbek badawczych, 2 etapy badań] w artykule zamieszczono tylko wyniki z jednego punktu pomiarowego każdej badanej próbki, takie, które wskazywały na największy rozwój korozji. Wyniki przedstawiono w formie wykresów na rysunkach 2 i 3. Analiza wyników po pierwszym etapie badań pokazała, że we wszystkich badanych próbkach: R1

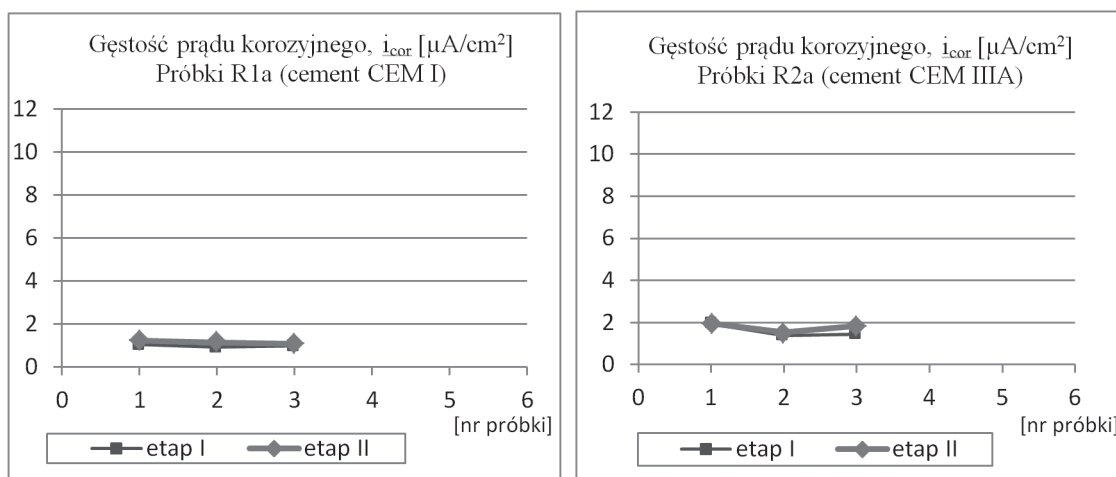
after and cured in water at $20^\circ C \pm 5^\circ C$ for 14 days. Subsequently, they were stored in laboratory at $20^\circ C$ and $50\% \pm 5\%$ RH. Then, the samples denoted as R1 and R2 were divided into two groups: samples „a” - 3 pieces stored in air and „b” - 6 pieces subjected to 120 cycles of freezing and thawing in 3% NaCl solution.

The electrochemical experiments aimed in the detection of reinforcement corrosion process and its progress were carried out by galvanostatic impulse method. This is a non-destructive method reported in details in (6, 23, 25, 26), based on the electrochemical process of corrosion reinforcement phenomenon. The measurements of some parameters, such as the density of corrosion current, the stationary potential of reinforcement, the resistivity of concrete coating related to the criterion values (6, 25) allow to determine indirectly the progress of steel corrosion. In present investigation GP-5000 GalvaPulse™ measuring kit was used. Scheme of measurement set up is presented in Fig. 1. According to established criteria, the progress of reinforcement corrosion process as a function of the corrosion current density i_{cor} is determined as follows (25):

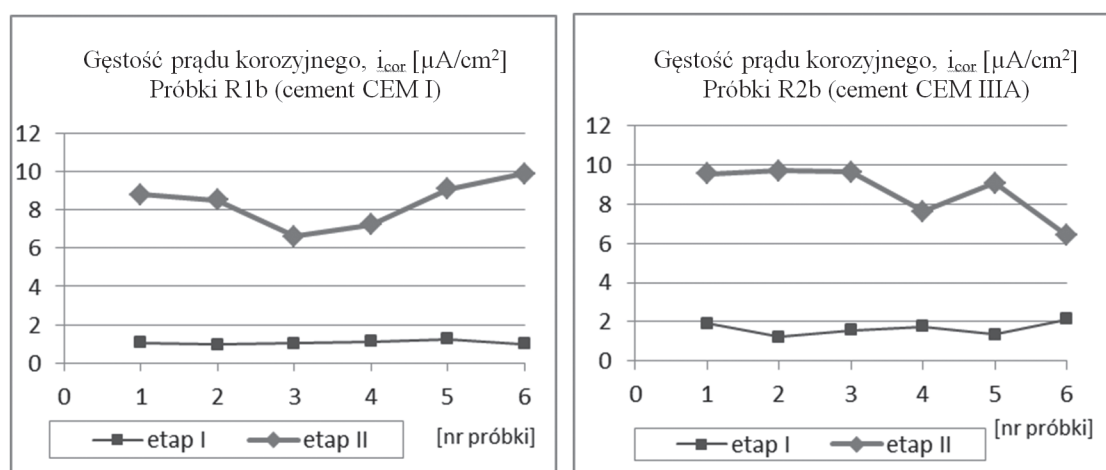
- $< 0,5 \mu A/cm^2$ – areas with no predictable corrosion activity,
- $0,5 \div 2 \mu A/cm^2$ – negligible corrosion activity,
- $2 \div 5 \mu A/cm^2$ – low corrosion activity,
- $5 \div 15 \mu A/cm^2$ – moderate corrosion activity,
- $> 15 \mu A/cm^2$ – high corrosion activity.

The galvanostatic impulse measurements were done in two stages: in the first stage all the samples R1 and R2 were examined and the results were assumed as control values for the later measurements. In the second stage the samples were subjected to the measurements after 10 months. In a meantime the R1a and R2a samples were stored in laboratory dry-air atmosphere. The R1b and R2b samples were subjected to 120 cycles of freezing and thawing in 3% NaCl solution in an automatic chamber for freeze – thaw resistance tests. Freezing was performed at temperature $-18^\circ C$, thawing at temperature $+18^\circ C$. One cycle took 8 hours. In two stages of experiments 18 samples were subjected to the measurements, according to the directives given in (23). The measurements of corrosion current density, being the direct indicator of corrosion progress, were carried out for every sample in four symmetrical points over the reinforcing bars, it means the two points for every bar.

The determination of concrete coating phase composition and the depth of carbonation process were carried out both for the samples stored in laboratory conditions, R1a and R2a respectively, as well as for the samples after freezing and thawing cycles, R1b and R2b respectively (27). The depth of carbonation was evaluated on the fresh fractured samples after 22 months exposition, with phenolphthalein 1% solution in ethanol (28). The qualitative phase composition was determined by X-ray diffraction method on the powdered samples in the 2θ range from 2° to 80° , with $CuK\alpha$ radiation.



Rys. 2. Gęstości prądu korozyjnego w próbkach R1a i R2a przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, w powietrzu, zmierzone w I i II etapie badań
 Fig. 2. Density of corrosion current in the samples R1a and R2a stored in dry-air, in the first and second stage of experiments



Rys. 3. Wyniki pomiarów gęstości prądu korozyjnego w próbkach R1b i R2b, poddanych 120 cyklom zamrażania w 3% roztworze NaCl wykonane w I i II etapie badań
 Fig. 3. Density of corrosion current in the samples R1b and R2b after 120 cycles of freezing and thawing in 3% NaCl solution, in the first and second stage of experiments

i R2 wartości gęstości prądu korozyjnego wynosiły maksymalnie $i_{cor} \approx 2 \mu A/cm^2$, co według przyjętego kryterium, świadczy o „nieistotnej aktywności korozyjnej”. Pomiar wykonany na próbkach w drugim etapie badań różniły się znacznie w zależności od tego, czy były to próbki przechowywane w warunkach laboratoryjnych [R1a i R2a], czy próbki poddane cyklom zamrażania [R1b i R2b]. W próbkach R1a i R2a, przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, gęstości prądu korozyjnego zmierzone w II etapie pomiarów były prawie identyczne z uzyskanymi w I etapie – maksymalnie wynosiły $i_{cor} \approx 2 \mu A/cm^2$ [rysunek 2] i świadczyły o braku korozji zbrojenia.

Pomiary gęstości prądu korozyjnego po II etapie badań wykonane na próbkach R1b i R2b, poddanych 120 cyklom zamrażania w 3% roztworze NaCl, wskazały na postępujący proces korozji. Zarówno w próbkach R1b, jak i R2b gęstość prądu korozyjnego wzrosła, przekraczając we wszystkich badanych punktach $i_{cor} = 5 \mu A/cm^2$, co według przyjętego kryterium oznacza obszary o „umiarkowanej

3. Results

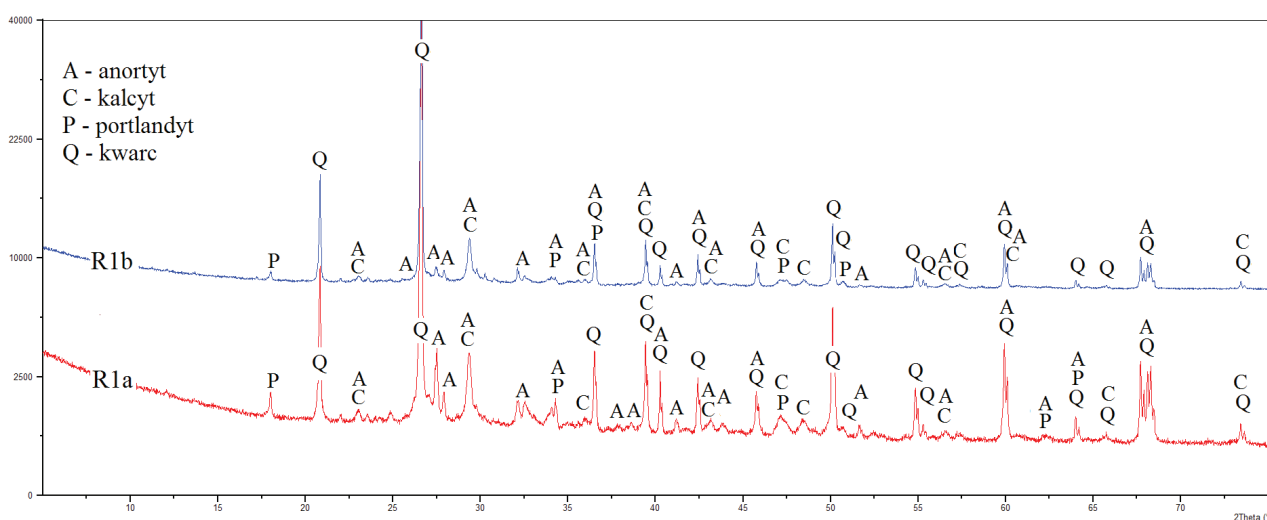
The results of the corrosion current density electrochemical measurements i_{cor} were compared to the limit criterion values (6, 25). The results of measurements from the four points were not averaged because of specific character of chloride induced corrosion resulting in the formation of pits and cavities. Therefore the data collected in the two stages were analyzed separately for every point. Because of the huge amount of data, 4 results for every sample, 18 samples, 2 stages, only some selected ones are presented in the paper, relating to the one point attributed to every sample, showing the most intensive symptoms of corrosion. The results are visualized in the form of plots in Figs. 2 and 3. It has been found that after the first stage of curing in all the samples R1 and R2 the density of corrosion current were not higher than $i_{cor} \approx 2 \mu A/cm^2$. According to the criteria listed above it means “negligible corrosion activity”. After longer period of curing, in the second stage

aktywności korozyjnej”. W punktach tych, niezależnie od rodzaju próbek i zastosowanego cementu, gęstość prądu korozyjnego mieściła się w przedziale: $i_{cor} \approx 6 \div 10 \mu A/cm^2$ [rysunek 3]. Nieco większe gęstości prądu korozyjnego zmierzono w próbkach R2b z betonu z cementu CEM III/A. Wynikać to może ze zmian w mikrostrukturze związanych z działaniem mrozu przy braku napowietrzenia. Ważne znaczenie napowietrzenia jako czynnika wpływającego na ograniczenie korozji chemicznej w przypadku działania mrozu i stosowania środków odładzających, potwierdzają udokumentowane badania opisane m.in. w (2, 12, 14, 18, 20) oraz wcześniejsze badania autorek (30).

Analiza wyników badań otuliny betonowej pokazała, że średnia głębokość karbonatacji betonu oznaczona za pomocą fenolofaleiny w przełamach próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych po 22 miesiącach wyniosła: w próbkach R1a z betonu z cementu CEM I - 3 mm [maksymalnie 5 mm], natomiast

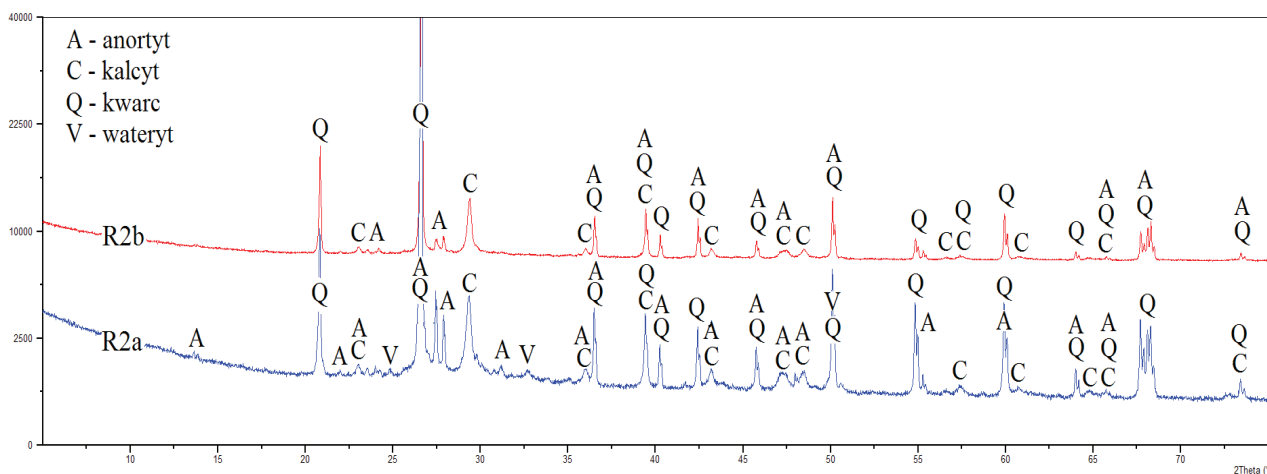
of measurements, the results were significantly different depending on the storage conditions. In the R1a and R2a samples stored in dry-air the density of corrosion current measured in the second stage were almost identical with those of the first stage – not higher than $i_{cor} \approx 2 \mu A/cm^2$ [Fig. 2]; the shortage of corrosion symptoms has been thus proved.

The symptoms of corrosion were identified based on the density of corrosion current measurements after longer curing of samples R1b and R2b subjected to the 120 cycles of freezing and thawing in 3% NaCl solution. Both in R1b and R2b samples the density of corrosion current $i_{cor} = 5 \mu A/cm^2$ was exceeded in all the points. According to the criteria listed above it means the „moderate corrosion activity”. In all the samples, irrespectively of the type of cement and type of sample the density of corrosion current was in the range $i_{cor} \approx 6 \div 10 \mu A/cm^2$ [Fig. 3]. Slightly higher densities of corrosion current were found for the series R2b, produced using



Rys. 4. Rentgenogramy próbek z betonu z CEM I: R1a - przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, w powietrzu; R1b - po 120 cyklach zamrażania

Fig. 4. XRD patterns of concrete surface layer collected from the R1a sample produced from CEM I, stored in dry-air and R1b after 120 cycles of freezing and thawing



Rys. 5. Rentgenogramy próbek z betonu z CEM III/A: R2a - przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, R2b - w powietrzu; po 120 cyklach zamrażania

Fig. 5. XRD patterns of concrete produced of CEM IIIA, collected from sample R2a stored in dry-air and R2b, after cycles of freezing and thawing

w próbkach R2a z betonu z cementu CEM III/A - 7 mm [maksymalnie 10 mm]. W próbkach R2a średnia głębokość karbonatyzacji była ponad dwa razy większa niż w próbkach R1a. Głębokość karbonatyzacji oznaczona na próbkach, które poddano 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w 3% roztworze NaCl, tj. R1b i R2b, była nieco większa w stosunku do próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych. W próbkach R1b wynosiła średnio - 4 mm [maksymalnie 6 mm], a w próbkach R2b - 8 mm [maksymalnie 13 mm]. Mniejszą głębokość karbonatyzacji w próbkach betonu z cementem CEM I w stosunku do próbek z cementu CEM III/A można wyjaśnić różnicami w mikrostrukturze oraz zawartości wodorotlenku wapnia w obu betonach.

Rentgenogramy próbek pobranych z warstwy powierzchniowej badanych betonów pokazano na rysunkach 4 i 5. W przypadku betonu wykonanego z cementu CEM I w próbkach przechowywanych w laboratorium, jak i poddanych zamrażaniu występują refleksy portlandytu, przy czym po zamrażaniu intensywność refleksów uległa zmniejszeniu. W obu przypadkach próbki zawierały kalcyt.

W próbkach z betonu z cementu CEM III/A przechowywanych w warunkach laboratoryjnych występuje kalcyt i śladowa zawartość waterny. W próbkach z betonu R2b z cementu CEM III/A poddanego cyklom zamrażania-rozmrażania, forma metastabilna węglanu wapnia - waterny znikła, pozostała zaś forma trwała - kalcyt. W obu próbkach nie stwierdzono występowania portlandytu.

4. Dyskusja i wnioski

Poddanie próbek R1b z betonu z cementu CEM I i R2b z betonu z cementu CEM III/A 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w 3% roztworze NaCl doprowadziło do korozji prętów zbrojeniowych, co można było ocenić na podstawie otrzymanych gęstości prądu korozyjnego, mierzonych metodą pomiaru impulsu galwanostaticznego. Porównanie poziomu zaawansowania korozji zbrojenia w próbkach z różnych cementów pokazało, że zastosowanie cementu CEM III/A nie wpłynęło na zahamowanie procesów korozyjnych. Oznacza to, że przy braku napowietrzenia, większa odporność zaczynów z cementu CEM III/A na działanie chlorków w normalnych warunkach nie ma wpływu w warunkach oddziaływania cykli zamrażania – rozmrażania. Powoduje to brak napowietrzenia betonu z cementu CEM III, który w tych warunkach nie jest odporny na zamrażanie i rozmrażanie. Prowadzi to do powstawania wielu mikropęknięć, które będą zwiększały przepuszczalność a więc i migrację jonów Cl⁻.

Badania głębokości karbonatyzacji za pomocą fenoloftaleiny na przełomach próbek R1a i R2a w warunkach laboratoryjnych w powietrzu po 22 miesiącach przechowywania wykazały, że głębokość karbonatyzacji w próbkach betonu z cementu CEM I był średnio dwa razy mniejsza niż w próbkach betonu z cementu CEM III/A. Głębokość karbonatyzacji na przełomach próbek R1b i R2b po 120 cyklach zamrażania w 3% roztworze NaCl była średnio o 1 mm większa niż w odpowiednich próbkach R1a i R2a przechowywanych w warunkach laboratoryjnych. Zasięg karbonatyzacji oznaczonej na próbkach betonu z cementu CEM I poddanego cyklom zamrażania-rozmrażania był około dwukrotnie

CEM IIIA cement. It can be derived from the action of frost on the non-air-entrained material. A significant role of air entrainment as a corrosion limiting factor in the presence of frost and deicers was documented in some reports (2, 12, 14, 18, 20), as well as in the earlier studies of the authors(30).

The results of concrete coating examination show that the mean depth of carbonation process detected using phenolphthalein solution on the fresh fractured samples stored in dry-air conditions after 22-month exposition was as follows: in the R1a samples from CEM I – average 3 mm [maximum 5 mm], while in the R2a samples from CEM IIIA – average depth was 7 mm [maximum 10 mm]. In the R2a samples the mean depth of carbonation was over two times higher than in the samples R1a because of the lower calcium hydroxide content in the hardened concrete from CEM III type cement (27). The depth of carbonation process in the samples subjected to the 120 cycles of freezing and thawing in 3% NaCl solution, that is R1b from CEM I and R2b from CEM IIIA was a little higher in relation to the data for the samples stored in dry-air. In the R1b samples average depth was 4 mm [maximum 6 mm] and in the R2b samples 8 mm [maximum 13 mm] respectively. The smaller depth of carbonation process in concrete samples of CEM I cement as compared to the CEM IIIA can be explained by different microstructure and calcium hydroxide content.

The XRD patterns of material collected from the surface layer of concrete samples are shown in Figs. 4 and 5. In the case of concrete produced of CEM I, both before and after the freezing and thawing cycles the occurrence of portlandite was found; the decrease of ettringite content was observed with freezing and thawing cycles. In both cases the calcite phase in the samples was detected.

In the samples R2a produced from CEM IIIA, stored in dry-air conditions the calcium carbonate in the form of calcite and traces of vaterite are detected. In the concrete samples R2b from CEM III/A, subjected to the freezing and thawing cycles a metastable form of calcium carbonate – vaterite was transformed into the stable one - calcite. In both samples portlandite was not detected.

4. Discussion and conclusions

The treatment consisting of the 120 cycles of freezing and thawing for the samples R1b – from CEM I and R2b – from CEM III/A in 3% NaCl solution resulted in the corrosion of concrete bars. This effect was evaluated through the density of corrosion current measurements, by galvanostatic impulse method. The analysis of data related to the reinforcement corrosion progress showed that the use of CEM III type cement had no impact on the hampering or limiting the destructive phenomena. It means that the concrete produced from CEM III without air entrainment, which is resistant to the action of chlorides in normal conditions, is susceptible to the destructive action of chlorides in terms of freezing and thawing cycles. Therefore the CEM III based concrete with no air entrainment is not resistant to freezing and thawing. When the microcracks are

mniej niż w próbkach z betonu z cementu CEM III/A. Na podstawie badań głębokości karbonatyzacji w próbkach R1a i R2a ustalono, że w żadnym miejscu nie przekraczał on grubości otuliny betonowej. Można więc stwierdzić, że nie doszło do korozji zbrojenia na skutek karbonatyzacji betonu. Było to spójne z badaniami elektrochemicznymi wskazującymi na „nieistotną aktywność korozyjną”. W przypadku próbek poddanych działaniu mrozu i roztworu chlorku sodu głębokość karbonatyzacji również nie przekroczyła grubości otuliny zbrojenia. Pomimo to stwierdzono postępującą korozję zbrojenia. Oznacza to, że za proces korozyjny odpowiadają przede wszystkim chlorki, które w tym wypadku doprowadziły do rozwoju korozji, pomimo braku karbonatyzacji w strefie przejściowej na prętach zbrojeniowych. Z tego punktu widzenia przy braku napowietrzenia, oba cementy wykazują podobną odporność na działanie chlorków w warunkach równoczesnego oddziaływania cykli zamrażania-rozmrażania.

Wyniki badania jakościowego składu fazowego betonów wskazują na niewielkie różnice w produktach karbonatyzacji betonów wykonanych z cementów CEM I oraz CEM III/A dojrzewających w warunkach naturalnych. Beton z CEM I zawierał jedynie kalcyt, zaś w przypadku betonu z CEM III/A występował również walerit. Betony poddane cyklom zamrażania zawierały w swoim składzie jedynie kalcyt.

Literatura / References

1. PN-EN 1992-1-1:2008 Eurokod2. Projektowanie konstrukcji z betonu. Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków.
2. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*. Polski Cement, PWN, Warszawa 2010.
3. W. Grzmil, Z. Owsiak, Wpływ karbonatyzacji betonu samozagęszczającego się z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego na wybrane jego właściwości, *Cement Wapno Beton* 80, 137-144 (2013).
4. L. Czarnecki, P. H. Emmons, *Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych*. Wydawnictwo Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2002.
5. Z. Ściślewski, *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Warszawa, Arkady 1999.
6. A. Zybura, M. Jaśniok, T. Jaśniok, *Diagnostyka konstrukcji żelbetowych. Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu*, PWN, Warszawa 2011.
7. A. Zybura, M. Jaśniok, T. Jaśniok, O trwałości, diagnostyce i obserwacji konstrukcji żelbetowych. „Inżynieria i Budownictwo”, 66, 519-525 (2010).
8. J. Małolepszy, Trwałość betonów z cementów żużlowych, *Konferencja Dni Betonu, Wisła 2002*, 225–243.
9. Z. Rusin, *Technologia betonów mrozoodpornych*, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2002.
10. L. Czarnecki, J. Deja, K. Flaga, W. Kurdowski, J. Małolepszy, W. Radomski, J. Śliwiński, Mrozoodporność betonu w konstrukcjach mostowych, *Budownictwo, Technologie, Architektura*, 69, 66-69 (2015).
11. T. Jaśniok, B. Słomka-Słupik, A. Zybura, Przebieg korozji chlorkowej zbrojenia w betonie, bezpośrednio po inicjacji, *Cement Wapno Beton*, 81, 158-165 (2014).
12. Z. Giergiczny, Cementy z dodatkami mineralnymi składnikiem trwałego betonu, *Inżynieria i Budownictwo*, 67, 275-279 (2010).

formed the permeability is enhanced and the migration of Cl⁻ ions becomes more intensive.

The measurements of carbonation process using phenolphthalein solution on the fresh fractured samples R1a i R2a stored in dry-air conditions after 22-month of curing showed that in the R1a samples with CEM I the mean depth of carbonation was over two times lower than in the samples R2a produced from CEM III type cement. The depth of carbonation process in the samples R1b and R2b subjected to the 120 cycles of freezing and thawing in 3% NaCl solution was about 1 mm greater than in the R1b and R2b stored in dry-air conditions. The depth of carbonation in the samples R1b from CEM I was about two times lower than in case of the sample R2b from CEM IIIA. From the tests performed on the samples R1a and R2a one can conclude that the depth of carbonation does not exceed the thickness of concrete coating. It means that there is no corrosion of reinforcement because of the concrete carbonation. These results are compatible with those relating to the electrochemical measurements pointing out the “negligible corrosion activity”. In the case of samples exposed to freezing thawing and action of deicers the depth of carbonation did not exceed the thickness of concrete coating as well. However, the corrosion of reinforcement was found. It means that the chlorides contribute in this case to the development of the corrosion process, in spite of the shortage of carbonated area close to the reinforcing bars. From this point of view the concretes produced from cements CEM I and CEM III with no air entrainment reveal similar resistance to chloride attack during freezing and thawing cycles.

The XRD studies of phase qualitative composition reveal the negligible differences between the carbonation products in the concretes produced from CEM I and CEM III/A cement cured in natural conditions. In the CEM I derived sample only calcite is detected, while in case of concrete produced from CEM III/A some amount of walerite occurs. In the concrete samples subjected to freezing and thawing cycles only the calcite is present.

13. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Ed. by Peter C. Hewlett, London 2001.
14. A.M. Neville, Właściwości betonu. Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2000.
15. A. Łagosz, J. Deja, Ocena wpływu warunków pielęgnacji i stosunku w/c na szybkość procesu karbonatyzacji zapraw cementowych, Cement Wapno Beton, 79, 207-2016 (2012).
16. J. Deja, Trwałość korozyjna spoiw o różnej zawartości granulowanego żużla wielkopiecowego, Cement Wapno Beton, 74, 280-283 (2007).
17. S. Chłędziński, A. Garbacik, Cementy wieloskładnikowe w budownictwie, Wyd. Stow. Producentów Cementu, Kraków 2008.
18. S. Chłędziński, Odporność betonów z cementów z dodatkami mineralnymi na zamrażanie w obecności 3% roztworu NaCl, Cement Wapno Beton, 72, 33-42 (2005).
19. A. Bilodeau, V.M. Malhotra, Deicing salt scaling resistance of concrete incorporating supplementary cementing materials. CANMET researches, International Workshop on the Resistance of Concrete to Scaling Due to Freezing in the Presence of Deicing Salts, Quebec, August 1993, 191-228.
20. J. Deja, Freezing and de-icing salt resistance of blast furnace slag concretes, Cem. Concr. Comp., 25, 357-361 (2003).
21. L. Afrani, C. Rogers, The effect of different cementing materials and curing regimes on the scaling resistance of concrete. Third Canadian Symposium on Cement and Concrete, Ottawa, Canada, 1993, 149-166.
22. M. Jaśniok, T. Jaśniok, Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych (cz. I). Charakterystyka procesu korozji zbrojenia w betonie, Przegląd Budowlany, 78, (2/2007), 20-25 (2007).
23. M. Jaśniok, T. Jaśniok, Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych (cz. III). Podstawowe badania elektrochemiczne, Przegląd Budowlany, 78, (6/2007), 30-36 (2007).
24. PN-EN 12390-3:2002 Badania betonu -- Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badania.
25. <http://www.germann.org/TestSystems/GalvaPulse/GalvaPulse.pdf>.
26. W. Raczkiwicz, Zestaw pomiarowy GP-5000 jako przykład aparatury wykorzystywanej do oceny procesu korozji zbrojenia w betonie, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, 19, 85-91 (2014).
27. A. Bobrowski, M. Gawlicki, A. Łagosz, W. Nocuń-Wczelik, Cement: metody badań, wybrane kierunki stosowania, Wydawnictwa AGH, Kraków 2010.
28. PN-EN 14630:2007: Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych Metody badań - oznaczenie głębokości karbonatyzacji w betonie metodą fenolftaleinowa.
29. K. Sisanphon, Development of blast furnace slag mixtures against frost salt attack, Cem. Concr. Comp., 32, 630-638 (2010).
30. W. Raczkiwicz, W. Grzmil, Ocena betonu jako otuliny stali zbrojeniowej, Przegląd Budowlany, 85 (5/2014), 56-58 (2014).