

Trzy zasady zapobiegania korozji betonu

Three principles of concrete corrosion prevention

1. Wprowadzenie

Najważniejszą właściwością betonu jest jego trwałość. Obecnie przywiązuje się do tego szczególną wagę i przy projektowaniu betonu dla jakiegoś rozwiązania konstrukcyjnego, przyjmuje się 50 lat jako okres zachowania jego projektowych właściwości, czyli trwałości. Jak wiadomo, istnieją wspaniałe przykłady trwałych betonów sporządzonych jeszcze przez Rzymian. Takim przykładem jest zbudowany w latach 26 – 16 p.n.e. akwedukt Pont du Gard, w Nimes, we Francji. Budowla ta została sporządzona z betonu złożonego z wapna z dodatkiem różnych pucolan, który zachował swoje właściwości do dnia dzisiejszego, między innymi dlatego, że beton ten ubijali niewolnicy. Miało to duże znaczenie jeżeli chodzi o jego szczelność, która jest jednym z podstawowych czynników zapewniających trwałość betonu.

2. Czynniki określające trwałość betonu

Zgodnie z przyjętym tytułem wyróżnić należy trzy czynniki, które decydują o trwałości konstrukcji betonowych: przepuszczalność, skład fazowy stosowanego cementu oraz skład chemiczny cementu. W tym ostatnim przypadku chodzi o zawartość sodu i potasu. Z tych trzech czynników najlepiej jest doceniana przepuszczalność, a stosunkowo mniej poznany jest wpływ jego składu chemicznego. Ważny jest także rodzaj cementu, przede wszystkim zawartość dodatków mineralnych i ich ilość.

2.1. Przepuszczalność

Podstawowym czynnikiem wpływającym na przepuszczalność betonu jest jego porowatość oraz struktura porów. Pory, biorąc pod uwagę ich rozmiary, dzielimy tradycyjnie w technologii betonu na pory żelowe – mniejsze od 2 nm i kapilarne, do których należą także bardzo duże pory, tak zwane makropory. O przepuszczalności betonu decyduje zawartość porów kapilarnych, które łącząc się tworzą łatwo ciągłe kanały w tym kompozycie i z tego względu zwane są żargonowo porami „przelotowymi”.

1. Introduction

The most important property of concrete is its durability. At present this is the most important problem in concrete designing and 50 year durability must be assumed to be one of its significant properties. It is well known that there are wonderful examples of durable concretes, produced already by ancient Romans. Aqueduct Pont du Gard in Nimes in France, constructed between 26 and 16 BC, is one of the examples. This construction was made from concrete composed of lime with different pozzolana additions, which has retained its properties until now, also because this concrete was compacted by slaves. Permeability is one of the basic factors assuring concrete durability.

2. Factors determining the durability of concrete

In accordance with the title of the article, three factors defining the durability of concrete constructions are as follows: permeability, cement phase composition and cement chemical composition. In the latter case it concerns sodium and potassium content. Out of these three factors permeability is best appreciated and the importance of clinker chemical composition ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) is the least known. Cement type, mostly the content of mineral addition, is also important.

2.1. Permeability

Porosity and pores structure constitute the basic factor influencing concrete permeability. Pores, regarding their dimensions, are classified traditionally in concrete technology to gel pores – under 2 nm and capillaries to which very large pores belong, the so called macro-pores. Concrete permeability is defined by the content of capillary pores, which are, as a rule, interconnected, forming the continuous canals in this composite and thus called “continuous pores”. Capillary pores are defined by w/c ratio, which is of significant importance for concrete durability. In the last decades the production of concrete with low w/c ratio has been developed,

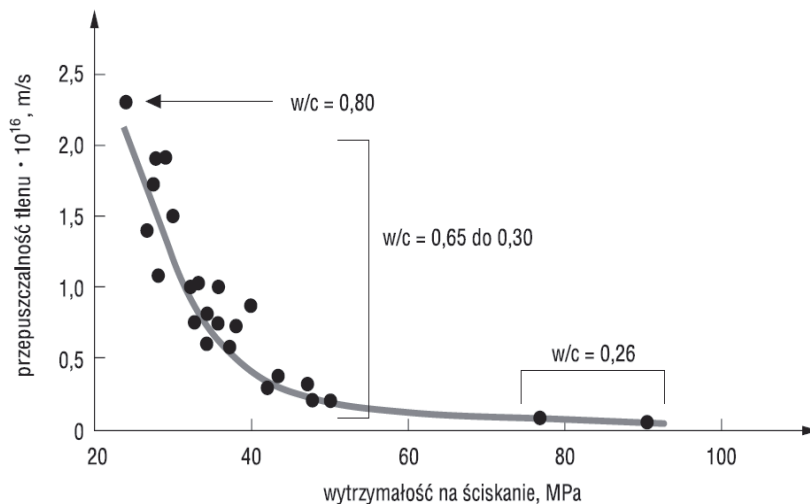
Zawartość porów kapilarnych określa stosunek w/c, który ma podstawowe znaczenie dla trwałości betonu. W ostatnich latach rozwinęła się produkcja betonu o małym w/c, dzięki stosowaniu domieszek chemicznych, co pozwala na bardzo znaczne ograniczenie zawartości porów kapilarnych. Zależność pomiędzy przepuszczalnością a maksymalnym promieniem porów ciągłych zbadali Nyame i Illston (1) (rysunek 1).

Jak już wspomniano, ważną rolę w procesie powstania kapilar odgrywa stosunek w/c i im jest on większy od minimalnego, niezbędnego do pełnej hydratacji tego spoiwa, które Powers (2) określił na ok. 0,36, to tym bardziej rośnie zawartość porów kapilarnych. Wystarczy podać, że dla w/c = 0,5 udział porów kapilarnych zbliża się do 20% objętościowo, w przypadku pełnej hydratacji cementu.

Oczywiście, ponieważ pory możemy uważać za defekty w ujęciu Griffitha, to wytrzymałość betonu będzie funkcją porowatości, a więc i przepuszczalność betonu powinna wiązać się z wytrzymałością, co zresztą wykazali Torrent i in. (3), (rysunek 2).

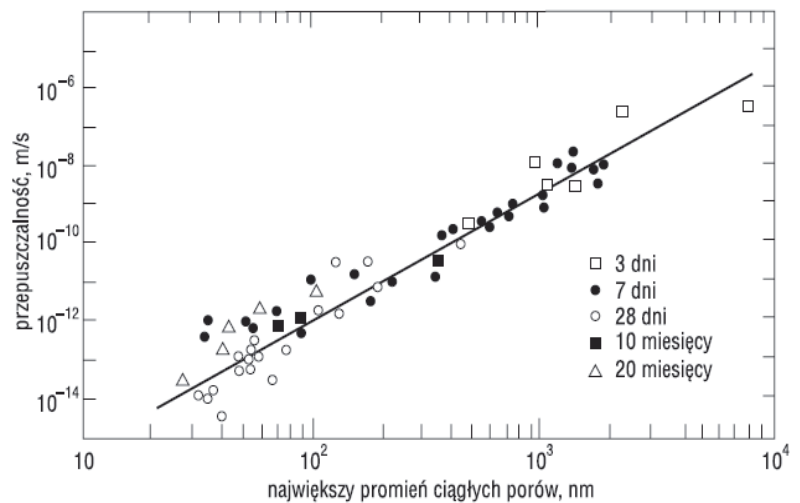
Trzeba pamiętać, że przepuszczalność, ta podstawowa właściwość betonu, zmienia się z czasem i nie jest wartością stałą, ponieważ stopień hydratacji cementu również zmienia się z czasem i pory kapilarne początkowo utworzone w betonie mogą w późniejszym okresie zostać wypełnione produktami hydratacji (rysunek 3).

Ten spadek zawartości porów kapilarnych jest tym szybszy im mniejszy był stosunek w/c w wyjściowej mieszance betonowej. Można to z resztą prześledzić nie tylko na prostym wykresie (rysunek 3) obrazującym sumaryczną zawartość porów kapilarnych, ale także bardziej szczegółowo poprzez udział porów poszczególnych rozmiarów, jeżeli bierzemy pod uwagę pomiary tego rodzaju. W tym przypadku można zauważyć, że im większy jest stosunek w/c, tym większa jest objętościowo zawartość dużych porów kapilarnych (5).



Rys. 2. Zależność przepuszczalności betonu od jego wytrzymałości (3)

Fig. 2. The dependence of concrete permeability on its strength (3)



Rys. 1. Zależność między maksymalnym promieniem porów i przepuszczalnością stwardniałego zaczynu cementowego, po różnym czasie dojrzewania (1)

Fig. 1. Relation between the maximum pores radius and permeability of hardened cement paste after different curing times (1)

due to chemical admixtures, which give the possibility of drastic decrease of capillaries content. The relation between permeability and maximum radius of continuous pores was studied by Nyame and Illstone (1) (Fig. 1).

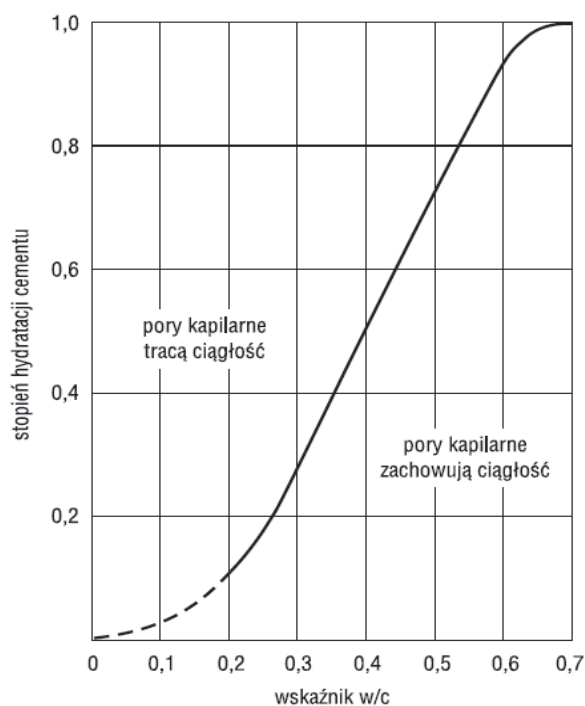
As it was mentioned, the important effect on capillaries formation is exerted by the w/c ratio and the higher it is from the minimum necessary for full cement hydration, (which Powers (2) defined as 0.36), the larger is the content of capillary pores. It is enough to state that for w/c = 0.5 the capillary pores content became about 20 volume %, in the case of full cement hydration.

Obviously, because the pores can be considered to be Griffith's defects, then concrete strength will be the porosity function and also concrete permeability should be linked with strength, which was shown by Torrent et al. (3) (Fig. 2).

It should be remembered that permeability, this fundamental concrete property, is changing with time and is not a constant value, because the cement hydration degree is also changing with time, and capillaries initially formed in concrete can be later filled with hydration products (Fig. 4).

This decrease of the content of capillary pores content is the quicker the lower is the w/c ratio of the initial concrete mix. It can be observed not only on this simple graph (Fig. 3), presenting the content of cumulative capillary pores, but also in detail analyzing the content of pores of individual dimensions, if adequate measurements were made. In this case it can be observed that the higher is the w/c ratio, the larger is the volume content of large capillary pores.

Adequate curing of concrete is also very important which should avoid the formation of microcracks be-



Rys. 3. Stopień hydratacji niezbędny do przerwania porów ciągłych (4)

Fig. 3. Degree of hydration necessary to break continuous pores (4)

Ważne znaczenie ma również odpowiednia pielęgnacja betonu, która powinna zapobiegać powstawaniu mikropęknięć, ponieważ w takim przypadku może zachodzić migracja chociażby na zasadzie podciągania kapilarnego, które, jak wiadomo, jest odwrotnie proporcjonalne do promienia menisku, a w uproszczeniu można przyjąć, przy dobrej zwilżalności przez roztwór betonu, do promienia kapilary:

$$P_k = \frac{2\sigma}{r_m}$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe wody,

r_m – promień menisku cieczy (promień kapilary)

Migracja jest o kilka rzędów wielkości szybsza od dyfuzji, która przebiega bardzo powoli, a w porach żelowych jeszcze jest dodatkowo zmniejszona przez adsorpcję dyfundujących jonów na wewnętrznych powierzchniach kapilar. Należy również pamiętać, że szybkość dyfuzji zależy od rodzaju jonu. Najbardziej ruchliwym jonem jest chlor, stąd korozja chlorkowa jest jedną z najbardziej niebezpiecznych korozji, która prowadzi do stosunkowo szybkiego zniszczenia betonu. Ponadto, jeżeli pamiętamy, że mamy do czynienia przeważnie z żelbetem, to korozja chlorkowa przyspiesza także znacznie korozję stali. Porównanie współczynników dyfuzji chloru i sodu przedstawiono na rysunku 4, który równocześnie na osi odciętych pokazuje zawartość dodatku mineralnego, w tym przypadku popiołów krzemionkowych (6). Ten dodatek pucolanowy w znaczny sposób zmniejsza szybkość dyfuzji, w tym przypadku o dwa rzędy wielkości. Problem ten będzie szerzej omówiony w dalszej części pracy.

cause in this case the liquid migration can occur, for example by capillary suction, which, as it is well known, is inversely proportional to the meniscus radius. Simplifying, it can be assumed that in the case of good wettability of concrete by this solution, the intensity of capillary suction is inversely proportional to the capillary radius:

$$P_k = \frac{2\sigma}{r_m}$$

where:

σ – surface tension of water,

r_m – meniscus radius of liquid (capillary radius)

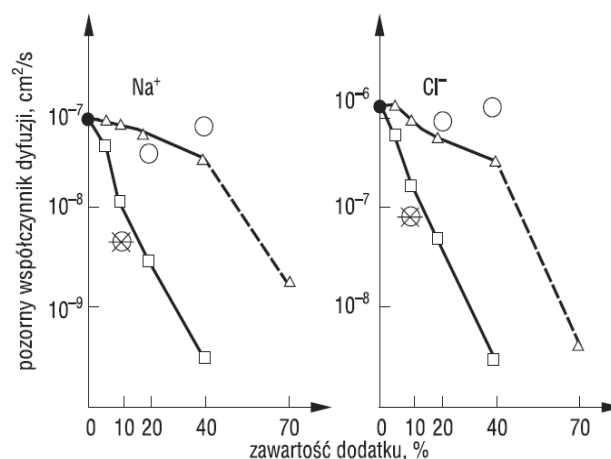
Migration rate is of several grade of magnitude higher than diffusion, which is very slow and in gel pores is additionally decreased by adsorption of ions on inner capillaries surfaces. It should be also remind that the rate of diffusion depends on ion kind. The most active ions is chloride thus the chloride corrosion is among the most dangerous, and causes relatively quick concrete destruction. In the case of concrete it is in majority of construction reinforced concrete and chloride corrosion significantly accelerate steel corrosion.

In Fig. 4 comparison of effective diffusion coefficients for chlorine and sodium are presented and simultaneously on abscissa the content of pozzolana (siliceous fly ash) is shown (6). This pozzolana addition radically decrease the diffusion rate.

Interesting results concerning chloride ions diffusion in dependence on maximum pores radius obtained Wiens et al.(7) (Fig. 5). It is the directly proportional dependence, however, in the case of slag cement the tendency towards lower rate in comparison with Portland cement is evident.

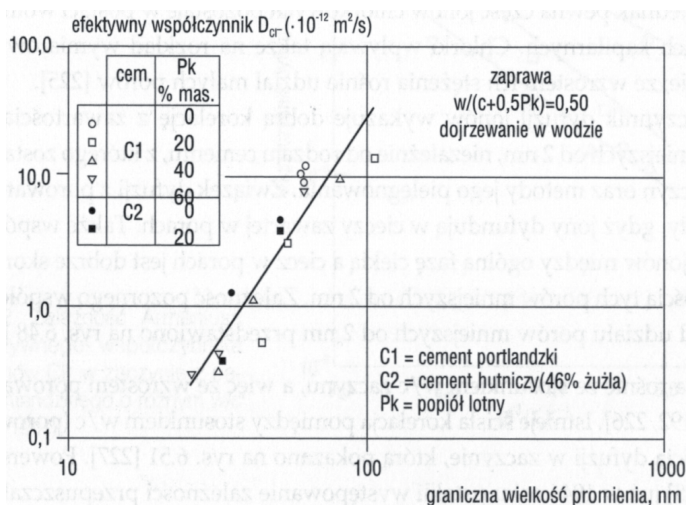
In the case of diffusion in concrete very important is interstitial transition zone between aggregate and cement matrix, which, as it is known, has increased porosity.

For concrete durability important is also air CO₂ effect which causes carbonization of cement matrix. All phases are under this influence



Rys. 4. Efektywne współczynniki dyfuzji Na⁺ i Cl⁻ w zaczynie z cementu z dodatkami mineralnymi (45°C, w/c = 0,4) (6)

Fig. 4. Effective diffusion coefficient Na²⁺ and Cl⁻ in cement paste with fly ash addition (45°C, w/c = 0.4) (6)



Rys. 5. Efektywny współczynnik dyfuzji Cl⁻ w zaprawie jako funkcja maksymalnego promienia porów (7)

Fig. 5. Effective diffusion coefficient of Cl⁻ in mortar as a function of maximum pores radius (7)

Ciekawe wyniki przedstawiające zależność dyfuzji jonów chlorkowych od maksymalnego promienia porów w zaprawie można znaleźć w pracy Wiensa i in. (7) (rysunek 5). Jest to zależność wprost proporcjonalna, przy czym, jeśli chodzi o cement hutniczy, to widać, że wykazuje ona tendencję łagodniejszego przebiegu niż w przypadku cementu portlandzkiego.

W przypadku dyfuzji w betonie ważną rolę odgrywa strefa przejściowa, tzn. warstwa w mikroobszarze pomiędzy kruszywem a matrycą cementową, która jak wiadomo ma zwiększoną porowatość.

Dla trwałości betonu nie jest także obojętny wpływ CO₂ z powietrza, który prowadzi do karbonatyzacji matrycy cementowej. Wszystkie fazy ulegają temu procesowi – jak wiadomo beton nie jest trwałym materiałem w środowisku naturalnym. Są dyskusje między specjalistami czy pierwszy najłatwiej ulega karbonatyzacji wodorotlenek wapnia, czy może faza C-S-H. Nie ma to takiego istotnego znaczenia, w każdym razie karbonatyzacja prowadzi do niekorzystnych zmian w betonie, w dłuższym okresie czasu. W tym procesie podstawowe znaczenie ma również przepuszczalność.

Na rysunku 6 pokazano wpływ stosunku w/c na szybkość karbonatyzacji. Zależność głębokości karbonatyzacji od stosunku wodno-cementowego badał również Schiessl (8), stwierdzając także, że głębokość karbonatyzacji maleje bardzo znacznie przy zmniejszaniu stosunku w/c. Trzeba pamiętać, że karbonatyzacja będzie przebiegała szybciej, w przypadku odpowiedniej wilgotności betonu ponieważ szybkość dyfuzji CO₂ w powietrzu jest tysiącrotnie większa niż w fazie ciekłej, ale równocześnie reakcja karbonatyzacji wymaga rozpuszczania CO₂. Najszybszy proces karbonatyzacji zachodzi w takich warunkach, w których ścianki kapilar są pokryte warstwą cieczy. Dyfuzja przebiega najpierw szybko w powietrzu, a następnie ta warstewka cieczy rozpuszcza CO₂ umożliwiając reakcję ze składnikami zaczynu, co w sumie zapewnia szybki proces karbonatyzacji.

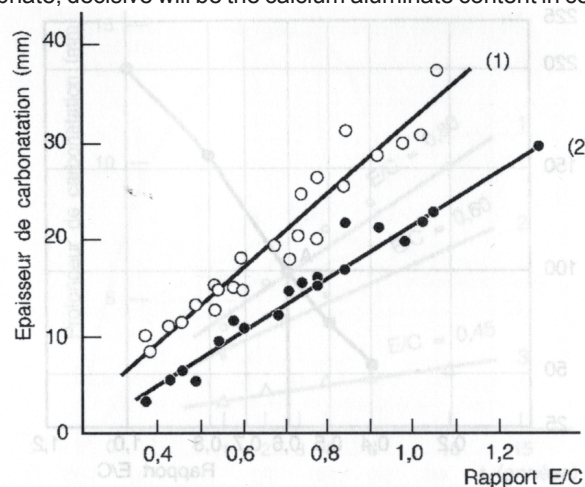
– as it is known concrete is not a stable material in natural environment. There are discussion which phase is carbonized the first: calcium hydroxide or C-S-H. It is not very important, because on the end carbonization causes unfavourable changes in concrete, after longer time. In this process fundamental importance has also permeability, thus the w/c ratio (Fig. 6).

Carbonization depth is significantly decreased with low w/c ratio, thus also permeability. It should be reminded that carbonization will have higher rate in the case of suitable concrete moisture, because the rate of CO₂ is thousand time higher in gaseous phase than in liquid, but simultaneously carbonization reaction needs CO₂ dissolution. The highest rate of carbonation occurs when the capillaries walls are covered by solution layer. Diffusion is firstly quick in air and then this layer dissolves CO₂ and causes its reaction with paste components, which assures quick carbonation process.

Significant importance of low w/c ratio, lower than needed for full cement hydration, apart from permeability influence, consists in the advancement of further cement hydration in corrosion conditions. It causes filling of pores, formed by corrosion of concrete. In the past it was regarded as the possibility of microcracks formation thus as harmful process, but now it is called "self-curing" of concrete. It is the secondary sealing of concrete, already during the corrosion process. Not all processes causing volume increase of cement matrix are harmful – the best example is the concrete volume increase in water, which is caused by farther cement hydration with the participation of outer water.

2.2. Clinker phase composition

Clinker phase composition has fundamental importance in long-lasting concrete corrosion, because gradually aggressive solution will, however, penetrate to concrete and, for example in the case of sulphate, decisive will be the calcium aluminate content in cement.



Rys. 6. Postęp karbonatyzacji w zależności od stosunku w/c: 1 – próbka rozformowana po 24 h i przechowywana przez 6 lat w powietrzu, 2 – próbka rozformowana po 24 h, przechowywana 27 dni w wodzie, a następnie 6 lat w powietrzu (4)

Fig. 6. Carbonization advance in function of w/c: 1 – sample demoulded after 24 h and cured in air during 6 years, 2 – sample demoulded after 24 h, cured 27 days in water and 6 years in air (4)

Ważne znaczenie, obok wpływu na przepuszczalność mały stosunek w/c mniejszy od potrzebnego do pełnej hydratacji cementu, ma postępująca w warunkach korozji dalsza reakcja spoiwa z wodą. Prowadzi ona do wypełnienia powstałych w wyniku korozji porów ciągłych w betonie. Jest to tak zwane „samoleczenie” betonu, który to proces początkowo wywoływał obawy specjalistów, czy nie będzie powodował pęknięcia betonu związanego ze wzrostem objętości spowodowanego powstawaniem produktów hydratacji. Okazało się jednak, że jest to proces korzystny, prowadzący do wtórnego uszczelnienia betonu, już w trakcie zachodzących procesów korozyjnych. Nie każdy zresztą wzrost objętości matrycy cementowej jest niekorzystny – najlepszym przykładem jest wzrost objętości betonu w wodzie, który prowadzi do pełnej hydratacji cementu w betonie, z wykorzystaniem wody zewnętrznej.

2.2. Skład fazowy klinkieru

Skład fazowy klinkieru ma podstawowe znaczenie w długotrwałym procesie korozji betonu, ponieważ stopniowo roztwory agresywne będą jednak przenikały do wnętrza betonu i na przykład, jeżeli będą zawierały jony siarczanowe to będą reagowały z glinianami. Decydująca w tym przypadku będzie zawartość glinianów wapniowych w cemencie.

Przeciętny skład fazowy zaczynu, który przedstawiono w tablicy 1, pozwala zorientować się, że fazy glinianowe będą głównie występować w formie AFm (glinian C_4AH_{13} oraz monosiarczan). Udział ettringitu będzie stosunkowo nieznaczny. W związku z tym, im więcej będzie C_3A w klinkierze, a więc i w cemencie, to tym więcej będzie glinianów zaliczanych do fazy AFm, które będą reagowały między innymi z jonami siarczanowymi, z utworzeniem ekspansywnego ettringitu.

Obok glinianów AFm mało trwałym składnikiem zaczynu jest wodorotlenek wapnia, który ma dosyć dużą zawartość w zaczynie. Wpływa on niekorzystnie pod kilkoma względami - przede wszystkim ma znaczną rozpuszczalność w wodzie (ok. 1,3 g/l w20°C). W związku z tym znane są procesy ługowania betonu przez wody miękkie, między innymi w krajach skandynawskich, gdzie woda w rzekach ma stosunkowo małą twardość. Poza ługowalnością $Ca(OH)_2$ wodami miękkimi wyróżnić należy także ługowanie słabymi roztworami siarczanów o czym pisali na przykład Planel i in. (10). Wodorotlenek wapnia reaguje również z jonami agresywnymi, a więc przede wszystkim z jonami siarczanowymi i chlorkowymi. Reaguje on zwykle pierwszy i dostarcza w związku z tym substratów do reakcji ekspansywnej powstawania ettringitu, czy tworzenia się zasadowych chlorków wapnia. W przypadku karbonatyzacji, to pozostawiając na boku sprawę czy $Ca(OH)_2$ jest pierwszą fazą ulegającą karbonatyzacji czy drugą w kolejności, jest on z pewnością jedną z głównych faz reagujących z CO_2 z powietrza.

Należy jednak pamiętać, że z drugiej strony wodorotlenek wapnia jest czynnikiem utrzymującym korzystną dla betonu zasadowość, która wynosi w przypadku nasyconego roztworu wodorotlenku wapnia około 12,5. Tak długo, jak długo występuje w matrycy cementowej wodorotlenek wapnia, będzie on zabezpieczał

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD FAZOWY ZACZYNU, CEM I, PO 14 MIESIĄCACH DOJRZEWANIA, w/c = 0,5 (9)

PASTE PHASE COMPOSITION, CEM I, AFTER 14 MONTH OF CURING, w/c = 0,5 (9)

Component/Składnik	Content/Zawartość, %
$Ca(OH)_2$	18
C-S-H	48
AFm	17
Aft	8
Clinker	4
Mg hydrotalcite	5

Average phase composition of Portland cement paste without mineral addition, (Table 1), shows that the aluminate phases will be present chiefly as AFm (C_4AH_{13} and monosulphate). Ettringite share will be low. In this connection the higher C_3A content in clinker, and thus in cement, the higher AFm share in the paste, which is potential substrate to form expansive ettringite in reaction with sulphate ions.

Apart from AFm aluminate low durable paste component is calcium hydroxide, which has high share in the paste. Its influence is unfavourable for some reasons – principally it is highly soluble in water (about 1.3 g at 20°C). Its leaching from concrete by soft water is well known, among others in Scandinavian countries, where in rivers water has low hardness. Besides of leaching of $Ca(OH)_2$ by soft water also leaching by weak sulphate solutions was presented by Planel et al. (10). Calcium hydroxide reacts with several aggressive ions, primarily with sulphates and chlorides. It reacts usually first and is producing substrates for further reactions, for example of expansive ettringite or basic calcium chlorides.

However, it should be remind that calcium hydroxide is a factor maintaining the favourable pH for concrete, which in saturated calcium hydroxide solution is 12.5. As long as in cement matrix $Ca(OH)_2$ is present it will protect the correct alkalinity of pores solution in concrete and will dissolve being the effective buffer. It is the first buffer protecting correct pH. It will last till the total calcium hydroxide in cement matrix will be consumed. It is frequently called cement paste decalcification. Because the sulphate and chloride corrosion is equal acid corrosion, causing decrease pH. It is the first buffer, but not the last to protect concrete durability; decalcification will then embrace C-S-H phase, which will release calcium ions to the solution, with simultaneous lowering the molar CaO/SiO_2 ratio. First will be released the interlayer calcium cations and then, the basic for C-S-H stability, layer of CaO_6 octahedra will be gradually destroyed (11). As it is known, C-S-H phase will exist in cement matrix till the CaO/SiO_2 ratio equal 0.63 and next the gel of siliceous acid $SiO_{2(aqua)}$ is formed. It is one of final product of degradation of cement matrix in concrete.

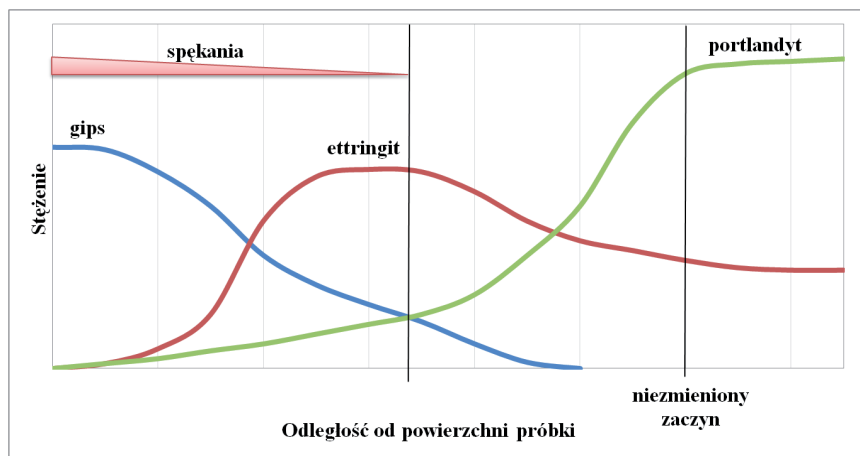
alkaliczność roztworu w porach betonu, ponieważ będzie się rozpuszczał, na przykład jeżeli siarczany czy chlorki będą powodowały spadek pH, zapobiegając zmniejszeniu alkaliczności. Jest to więc pierwszy bufor wyrównujący spadek pH. Będzie to trwało tak długo, jak długo wystarczy wodorotlenku wapnia w matrycy cementowej. Jest to często określane jako odwapnianie zaczynu cementowego. Ponieważ korozja siarczanowa i chlorkowa są równoznaczne z korozją kwasową – następuje spadek pH, więc mamy do czynienia jakby z wpływem kwasu. Jest to pierwszy etap, pierwszy bufor w tym procesie ochrony trwałości betonu, ale nie ostatni – proces odwapnienia będzie następnie obejmował fazę C-S-H. Będzie ona oddawała wapń do roztworu, przy równoczesnym spadku stosunku molowego CaO/SiO_2 . Najpierw oczywiście będą się rozpuszczać międzywarstwowe kationy wapniowe, a następnie będzie ulegała stopniowemu zniszczeniu podstawowa dla fazy C-S-H warstwa oktaedrów CaO_6 (11). Jak wiadomo, faza C-S-H będzie występowała w matrycy cementowej aż do spadku stosunku molowego Ca/Si do 0,63, poniżej którego będziemy mieli do czynienia z żelazem kwasu krzemowego $\text{SiO}_{2\text{aqua}}$, jako jednym z końcowych produktów degradacji matrycy cementowej w betonie.

Obrazem spadku pH w betonie są strefy reakcyjne, które były między innymi wykazane przez Golloba i Taylora (12) (rysunek 7). Okazało się, że w przypadku korozji siarczanowej, pierwszą taką strefą będzie gips. Jak wiadomo gips jest stosunkowo trwały przy niskim pH, jednak już jego rozpuszczalność w wodzie jest dość znaczna – przekracza 2 g/l. Natomiast przy pH bardzo niskim dla betonu ($\text{pH} = 9$), gips jest stosunkowo trwały, zresztą również trwały jest węglan wapnia (rysunek 8). Dla porównania można podać, że rozpuszczalność Ca(OH)_2 w wodzie ($\text{pH} = 7$) w temperaturze 20°C wynosi 1,65 g/l, podczas gdy rozpuszczalność CaCO_3 w tej temperaturze to około 0,6 g/l.

Wyjaśnia to również powstawanie na powierzchni betonu korodowanego przez wodę morską warstwy węglanu wapnia – pierwszy w kolejności może to być walerit, a następnie kalcyt (reguła stopni Ostwalda), a jako faza przejściowa może się także pojawić aragonit.

Za warstwą gipsu (rysunek 7) będzie występowała strefa ettringitu, sięgająca aż do niezmięnionej matrycy cementowej (ettringit w obecności gipsu ulega rozpuszczeniu przy $\text{pH} 11,5$). W przypadku korozji chlorkowej skład warstw będzie inny (14).

W przypadku już poruszonej kwestii glinianów, zwanych popularnie heksagonalnymi (AFm), które nie są odporne na agresję siarczanową (także chlorkową), mówi się umownie o wpływie C_3A , bowiem fazy powstałe z brownmillerytu są bardziej trwałe. Nie jest to zagadnienie w pełni wyjaśnione, wysuwa się na przykład wpływ amorficznego wodorotlenku



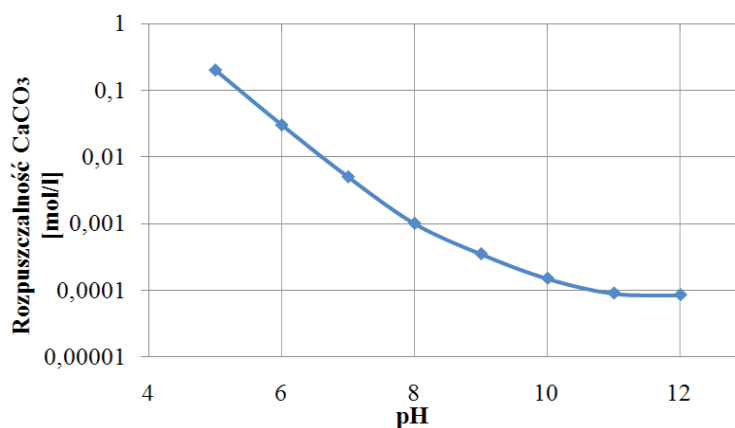
Rys. 7. Zmiany składu fazowego zaczynu w funkcji odległości od powierzchni próbki zaczynu zanurzonej w roztworze Na_2SO_4 lub MgSO_4 , wzorowana na pracy Golloba i Taylora (12)

Fig. 7. Paste phase composition change in function of the distance from sample surface immersed in Na_2SO_4 or MgSO_4 solution. Loosely based on a work of Gollob and Taylor (12)

This pH decrease in mortar or concrete are the reactions zones, which were among others shown by Gollob and Taylor (12) (Fig. 7). It was shown that in the case of sulphate corrosion the first zone will be composed of gypsum. As it is known gypsum is relatively stable under low pH, however, its solubility in water is rather considerable – greater than 2g/l, but for pH very low for concrete ($\text{pH} = 9$), gypsum is relatively stable, in any case also calcium carbonate is stable (Fig. 8). It can be remind for comparison that the solubility of Ca(OH)_2 in water ($\text{pH} = 7$) at 20°C is 1,65 g/l and of CaCO_3 at this temperature is about 0.6 g/l.

It shows also why on the surface of concrete corroded by sea water the layers of calcium carbonate are formed – first can be walerite and then calcite (Ostwald rule), or as intermediate phase also aragonite can appear. After gypsum will be ettringite zone, which will neighbouring on unchanged cement matrix (ettringite in gypsum presence is dissolving at $\text{pH} 11,5$). In the case of chloride corrosion these zones will have another composition (14).

In the case of aforementioned aluminate issue, called hexagonal (AFm) they are not stable in sulphate or chloride solutions thus it is regarded as unfavourable influence of C_3A in cement,



Rys. 8. Rozpuszczalność węglanu wapnia w funkcji pH [według (13)]

Fig. 8. Calcium carbonate solubility in function of pH [after (13)]

żelaza, który utrudnia dyfuzję jonów agresywnych. Jednak Taylor (9) uważa, że jony żelaza (III) nie tworzą wodorotlenku w zaczynie cementowym, lecz występują w formie hydrogranatu o składzie $Ca_{2,95}A_{10,1}Fe_{1,75}Ti_{0,1}Mn_{0,05}Si_{0,4}O_{12}H_{10,4}$ i małym stopniu krystaliczności. Jest to wynikiem małej ruchliwości jonów żelaza, które pozostają w hydratách, utworzonych *in situ* z fazy ferrytowej. Jak wiadomo hydrogranaty mają znacznie większą odporność korozyjną niż inne rodzaje hydratów w matrycy cementowej.

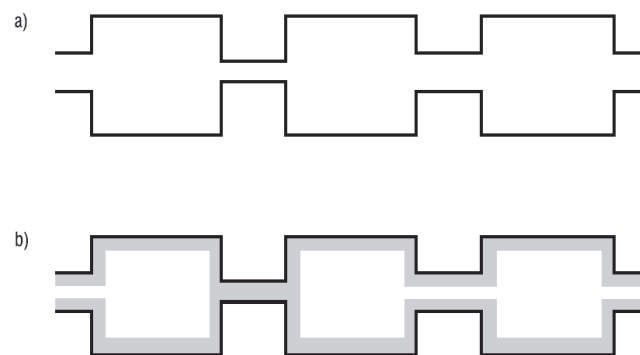
C-S-H jest najważniejszą fazą, ponieważ nawet jej pory żelowe są zaliczane, jak to podał Powers (15, 16), do wytrzymałości matrycy cementowej, natomiast stanowi ona, jak już wspomniano, drugi bufor, jeżeli chodzi o podtrzymywanie korzystnego dla betonu pH. Pory żelowe niezwykle utrudniają dyfuzję – jednym słowem jest to najkorzystniejszy rodzaj porów.

Efektywne współczynniki dyfuzji są znacznie mniejsze dla cementu z dodatkami mineralnymi niż dla cementu portlandzkiego (tablica 2). Trzeba jednak brać pod uwagę wolniejszą hydratację cementów z dodatkami pucolanowymi, w związku z czym po krótkim okresie dojrzewania nie dadzą takich wyników jak w tablicy 2. Będą to niestety większe wartości współczynnika dyfuzji tych cementów. Dobre wyniki można uzyskać po pewnym czasie dojrzewania, a więc po pewnym zaawansowaniu reakcji pucolanowej, która jest stosunkowo wolna i jej wpływ zaznacza się dopiero po około dwóch tygodniach, kiedy cement portlandzki ma już znaczny stopień hydratacji. Można to odczytać ze schematu Massazy (rys. 9), który próbował wyjaśnić w ten sposób wpływ powolnej reakcji pucolanowej i stopniowe zmniejszanie udziału małych porów i wielkości dużych porów kapilarnych.

Z tablicy 2 wynika także jak na szybkość dyfuzji jonów chlorkowych będzie wpływał cement odporny na siarczany, przede wszystkim na skutek jego bardzo specyficznego składu. Ma on dużą zawartość belitu, a belit, jak wiadomo, jest wolno ulegającym hydrolyzie składnikiem.

Niekorzystna zawartość C_3A dotyczy cementu portlandzkiego, a więc możemy porównywać trwałość cementów portlandzkich przy różnej zawartości C_3A , a zbliżonej przepuszczalności. Natomiast przykładem przemożnego wpływu przepuszczalności na proces korozji jest cement glinowy, który jak wiadomo, jest bardzo odporny na siarczany i został z resztą w tym celu wynaleziony przez Bieda we Francji, już 100 lat temu. George (20) uważa, że ta odporność cementu glinowego wiąże się ściśle z jego małą przepuszczalnością i w związku z tym cement glinowy jest odporny nie tylko na siarczany, ale i na chlorki, pomimo że zawiera bardzo dużo uwodnionych glinianów wapniowych (CAH_{10} , C_2AH_8 , trwałe C_3AH_6 i AH_3). Trzeba jednak podkreślić, że wodorotlenek glinu jest bardziej odporny od fazy C-S-H i z tych względów zaczyn i beton z cementu glinowego są trwalsze w środowisku o niskim pH, a więc są bardziej odporne na działanie kwasów.

Ettringit stanowi przyczynę zniszczeń betonu spowodowaną korozją siarczanową, ponieważ jest czynnikiem powodującym ekspansję i w efekcie, pęknięcia stwardniałego betonu. Mechanizm tej



Rys. 9. Zmniejszanie porowatości kapilarnej zaczynu w wyniku powstawania fazy C-S-H przy dodatku żużli lub krzemionkowych popiołów lotnych (schematycznie); a) pory kapilarne w zaczynie z cementu portlandzkiego po 15 dniach hydratacji, b) zmiana struktury porów w wyniku powstawania fazy C-S-H po dłuższym okresie (17)

Fig. 9. Decrease of paste capillary porosity caused of C-S-H formation by granulate blast furnace slag or siliceous fly ash addition (schematically); a) capillary pores in Portland cement paste after 15 days of hardening, b) change of pores structure caused by C-S-H phase formation after longer time of curing (17)

because phases formed of brownmillerite are more stable. This issue is not fully explained and the problem of amorphous iron hydroxide is discussed, which hinder the aggressive ions diffusion. However, Taylor (9) states that iron (III) ions do not form the hydroxide in cement paste, but hydrogarnet of composition $Ca_{2,95}A_{10,1}Fe_{1,75}Ti_{0,1}Mn_{0,05}Si_{0,4}O_{12}H_{10,4}$ and low crystallinity. It is the result of iron ions low mobility, which remain in hydrates formed *in situ* from ferrite phase. As it is known hydrogarnets have much higher corrosion durability than others kinds of hydrates in cement matrix.

C-S-H is the most valuable phase in concrete, because even gel pores, according to Powers (15, 16), are rated among the factors increasing cement matrix strength. Gel pores hinder also diffusion (Figs 4 and 5).

On Fig. 9 the profitable influence of pozzolana addition on structure porosity with curing time of concrete is presented. Effective diffusion coefficients are significantly lower for cement with mineral additions than for Portland cement (Table 2).

Tablica 2 / Table 2

EFEKTYWNY WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI JONÓW CHLORKOWYCH W TEMP. 25°C W ZACZYNACH Z RÓŻNYCH CEMENTÓW O w/c = 0,5 (18, 19)

EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT OF CHLORIDE IONS AT 25° IN THE PASTE OF DIFFERENT CEMENTS, w/c = 0.5 (18, 19)

Cement type/Rodzaj cementu	D·10 ⁹ , cm ² /s
Portland	44,7
Portland + 30% of fly ash	14,7
Portland + 65% blastfurnace slag	4,1
Portland, sulphate resistant	100,0

ekspansji, jak uważa się ostatnio, jest związany z ciśnieniem krystalizacji ettringitu. Opóźnione powstawanie ettringitu wiąże się głównie z obróbką termiczną betonu, a więc występuje przeważnie w produkcji prefabrykatów. Narażone na opóźnione powstawanie ettringitu są także masywne konstrukcje betonowe, w których może następować samorzutne nagrzewanie się betonu, tworzące warunki podobne do obróbki cieplnej. Owsiak (21–23) uważa też, że opóźnione powstawanie ettringitu zwiększa ekspansję betonu spowodowaną wcześniejszą reakcją kruszywa krzemionkowego z alkaliami. Jest jeszcze kilka mniej ważnych przyczyn powstawania ekspansywnego ettringitu (24-26). Opóźnionemu powstawaniu ettringitu zapobiega stosowanie dodatków pucolanowych (27-31).

2.3. Skład chemiczny cementu

Ostatnia zasada trwałości betonu dotycząca składu chemicznego cementu, ma, jak już wspomniano, znaczenie przede wszystkim w przypadku wewnętrznej korozji betonu. Obejmuje ona przede wszystkim zawartość potasu, gdyż sodu jest w cementach produkowanych w Europie z zasady znacznie mniej (26-29). Zawartość tych składników wyraża się w postaci ekwiwalentu sodowego $\text{Na}_2\text{O}_e = \text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O}$. Mała zawartość alkaliów rozpuszczalnych w zasadzie wyklucza reakcję krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu oraz opóźnione powstawanie ettringitu (32, 33). Wieker i in. (33) wykazali, że stężenie sumy wodorotlenków $\text{NaOH} + \text{KOH}$ w roztworze w porach betonu mniejsze od 400 mmol/l wyklucza możliwość opóźnionego powstawania ettringitu w przypadku obróbki termicznej. Drugi proces wewnętrznej korozji betonu, dotyczący reakcji kruszyw z alkaliami także zależy od zawartości tych ostatnich, które stanowią jeden z substratów tej reakcji. Już w roku 1983 Oberholster i in. (32) wykazali, że zawartość Na_2O_e mniejsza od 1,8 kg w m^3 betonu zapobiega tej reakcji.

Podsumowanie

Trwałość betonu można zapewnić przede wszystkim zachowując następujące warunki:

- 1) Mała przepuszczalność – mały współczynnik w/c i dużo żelowej fazy C-S-H, która uszczelnia pory, a więc stosowanie cementów bogatych w dodatki, o dobrych właściwościach pucolanowych.
- 2) Odpowiedni skład fazowy cementu zawierającego mało C_3A w klinkierze.
- 3) Mało alkaliów, a więc w Polsce przede wszystkim potasu.

Na zakończenie trzeba podkreślić znaczenie odpowiedniej pielęgnacji, której w artykule poświęcono bardzo mało miejsca. Wiemy jednak, że właściwa pielęgnacja ma podstawowe znaczenie dla trwałości betonu.

Literatura / Refences

1. B. K. Nyame, J. M. Illston, 7th ICCI Paris, t. III, s. VI-181, Paris 1980.
2. La Durabilite des Betons, sous la direction de Jacques Baron et Jean-Pierre Ollivier, ENPC, Paris 1992.

However, it should be remained that cements with pozzolana additions are slower hardening and their comparison after shorter time of curing will not give such results as in Table 2 and for these cements the effective diffusion coefficient will be higher. Good results can be obtained after longer time, when the pozzolanic reaction is advanced, because this process is slow and its influence can be measured after two weeks, when Portland cement hydration is high. It is seen from Massazza's diagram (Fig. 9) – pozzolana addition reacts gradually with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ decreasing the share of little capillary pores and reducing the radii of larger ones.

Table 2 shows also what will be the rate of chloride ions diffusion in the paste of sulphate resistant cement, caused by its specific composition in which is high belite content, and belite is slowly hydrolyzed.

It should be underlined that the disadvantage C_3A effect is concerning Portland cement, when one is comparing durability of cement paste of similar permeability. However, the example of remarkable influence of permeability on corrosion process is calcium alumina cement (CAC), which was invented by Bied in France 100 years ago, as binder giving concrete extremely resistant to sulphate attack. George (20) presented the hypothesis that these durability of CAC is caused by its extremely low permeability. It is the reason that CAC paste is resistant not only to sulphate, but also to chloride corrosion despite that it is composed practically of hydrated calcium aluminate (CAH_{10} , C_2AH_8 , or stable C_3AH_6 and AH_3). However, it should be underlined that alumina hydroxide is more corrosion resistant than C-S-H and it is the reason that the paste and concrete of CAC are dramatically more durable in low pH environment, thus to acids.

Ettringite is the cause of concrete destruction by sulphates as a factor developing expansion and cracking of hardened concrete. Mechanism of this expansion, as it is lastly accepted, is caused by crystallization pressure of ettringite. Taylor presents the opinion that the expansive properties of ettringite are depending on high pH in paste rich in CH. Different situation in CAC paste can be the reason of its durability in sulphate solutions.

Belonging to inner concrete corrosion delayed ettringite formation (DEF) is linked principally with concrete heat treatment, thus can be found in precast industry. Subject to DEF are also massive concrete construction due to self-heating of massive elements. Owsiak (21-23) is stating that DEF increases the expansion of concrete caused by earlier reaction of silica in aggregate with alkalis (ASR). There are also others reasons of DEF (24-26).

2.3. Chemical composition of cement

Chemical cement composition is the last principle of concrete durability, which is particularly important in the case of inner concrete corrosion. It embraced ASR and DEF and as far as cement chemical composition is regarded the content of sodium and potassium is important (26-29). Frequently it is presented in the form of sodium equivalent $\text{Na}_2\text{O}_e = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$. Low content of soluble alkalis in cement (usually $\text{Na}_2\text{O}_e < 0,6\%$) exclude the

3. R. J. Torrent, A. Jornet, Proc. of 2nd Int. Conf. „Durability of Concrete”, ACI SP-126 (red. V. M. Malhotra), s. 1147, Montreal 1991.
4. C. H. Détriché, w „La Durabilité des Bétons”, rozdz. 4, s. 107, Presses Ponts et Chaussées, Paris 1992.
5. P. K. Mehta, D. Manmohan, 7th ICCS Paris, t. III, s. VII-1, Paris 1980.
6. H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, 8th ICCS Rio de Janeiro, t. IV, s. 251, Rio de Janeiro 1986.
7. U. Wiens, P. Schiessl, 10th ICCS Göteborg, t. 4, referat Hiv016, Göteborg 1997.
8. P. Schiessl, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, 255, 39 (1976).
9. H. W. F. Taylor, „Cement Chemistry”, Academic Press, London 1990.
10. D. Planel, J. Sercombe, P. Le Bescop, F. Adenot, J.-M. Torrenti, Cem. Concr. Res., **36**, 137 (2006).
11. W. Kurdowski, Cement Wapno Beton, **71**, 216, 2008.
12. R. S. Gollob, H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., **24**, 735 (1994).
13. <http://www.ldeo.columbia.edu/~sanpisa/OceanSed%20project/factorscontrolcarbonate.htm>
14. W. Kurdowski W., Cement Wapno Beton, **69**, 56, 2002.
15. T. C. Powers, 4th ICCS Washington, t. II, s. 577, Washington 1960.
16. T. C. Powers, w „The Chemistry of Cements” (red. H. F. W. Taylor), s. 391, Academic Press, London 1964.
17. F. Massazza, G. Oberti, Proc. of 2nd Int. Conf. „Durability of Concrete”, ACI SP-126 (red. V. M. Malhotra), s. 1259, Montreal 1991.
18. C. L. Page, N. R. Short, A. El Tarras, Cem. Concr. Res., **11**, 395 (1981).
19. N. R. Short, C. L. Page, Silicates Ind., **47**, 237 (1982).
20. C. M. George, w „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s. 415, Appl. Science Publ., London 1983.
21. Z. Owsiak, „Wewnętrzna korozja siarczanowa betonu”, Pol. Świętokrzyska, Kielce 2008.
22. Z. Owsiak, Cement Wapno Beton, **67**, 241 (2000).
23. Z. Owsiak, J., Civil Eng. Manag., **13**, 201 (2007).
24. W. Kurdowski, Chemia Cementu i Betonu, WPC, WNPWN, Kraków 2010.
25. R. C. Mielenz, S. Marusin, W. G. Hime, Z. T. Jugowic, Concr. Intern., **17**, 62 (1995).
26. W. G. Hime, w „Concrete for Environment Enhancement and Protection” (red. R. K. Dhir, T. D. Dyer), s. 387, E&FN Spon, London 1996.
27. W. A. Klemm, F. M. Miller, 10th ICCS Göteborg, t. IV, referat 4IV059, Göteborg 1997.
28. R. F. Feldman, „Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete”, Proc. 2nd Int. Conf. Madrid 1986 (red. V. M. Malhotra), ACI, SP-91, 2, s. 973.
29. H. Y. Ghorab, D. Heinz, U. Ludwig, T. Meshendahl, A. Wolter, 7th ICCS Paris, t. IV, 496, Paris 1980.
30. S. Kelham, *ibid.*, s. 197.
31. S. Goto, M. Daimon, 8th ICCS Rio de Janeiro, t. VI, s. 405, Rio de Janeiro 1986.
32. R. E. Oberholster, J. H. P. Wan Aardt, M. P. Brandt, w „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s. 365, Appl. Science Publ., London 1983.
33. W. Wieker, R. Herr, H. Schubert, Proc. Int. Coll. Corrosion of Cement Paste, Mogilany 16–17 November (red. W. Kurdowski), s. 3, Kraków 1994.

possibility of ASR and DEF (32, 33). Wieker et al. (33) have shown that if the concentration of NaOH + KOH in concrete pore solution is under 400 mmol/l ettringite is stable during heat treatment. Also low alkalis content is key factor for ASR, as it is the main substrate of this reaction (22, 32).

Final comments

Presenting different cases of concrete corrosion it was shown that its durability is assured when three principles are observed:

- 1) Low permeability – low w/c ratio and high content of C-S-H gel which tighten pores; thus cements rich in pozzolana addition is promoted.
- 2) Suitable cement phase composition containing low C₃A content in Portland cement clinker.
- 3) Low alkalis content, principally potassium, because cement produced in Europe has, as a rule, low sodium content

On the end it should be underlined the importance of suitable curing, and to this issue low attention was paid in the paper. However, we know that the curing is key factor in durable concrete production.