

Barbara Słomka-Słupik, Adam Zybura

Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa

Korozja zaczynów z cementów portlandzkich CEM I 42,5R i CEM I 42,5R-HSR/NA w roztworze chlorku amonu

Corrosion of Portland cement pastes produced from CEM I 42.5 R and CEM I 42.5 N-HSR/NA in ammonium chloride solution

1. Wprowadzenie

Występujące w ściekach koksowniczych jony chlorkowe i amonowe powodują znaczną korozję żelbetowych ścian zbiorników. W wyniku działania tych jonów dochodzi do wymywania wapnia z faz zaczynu cementowego. Proces ma znamiona korozji kwasowej gdyż towarzyszy mu obniżenie pH w porach betonu (1).

Dawniej do budowy zbiorników na ścieki koksownicze stosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R, a obecnie zaczęto do tego celu stosować cement portlandzki odporny na siarczany, o małej zawartości alkaliów CEM I 42,5 N-HSR/NA. Cement ten stosuje się do wykonywania konstrukcji żelbetowych o dużej trwałości, a szczególnie narażonych na agresywne działanie środowiska.

W związku z tym, że brak w literaturze danych wskazujących na większą odporność na korozję chlorkową betonu z cementu odpornego na siarczany, podjęto badania zmierzające do wyjaśnienia tego zagadnienia w przypadku działania na beton chlorku amonu. W tym celu do sporządzenia zaczynów, poddawanych tej korozji, zastosowano właśnie te dwa cementy wymienione wcześniej.

Skład chemiczny stosowanych cementów zamieszczono w tablicy 1.

Z obu cementów przygotowano zaczyny, które poddano działaniu nasyconego roztworu NH_4Cl i badano ich zmiany korozyjne. W tym celu z zaczynów zaformowano prostopadłościany o wymiarach $60 \times 250 \times 250$ mm, które będą nazywane elementami. Badaniami objęto próbki pobierane w różnej odległości od powierzchni czołowych boków elementu o wymiarach 250×250 mm, uży-

1. Introduction

The chloride and ammonium ions occurring in the coke liquid wastes have a great corrosive impact on the reinforced concrete walls of sedimentation basins. As a result, the extraction of lime from cement matrix takes place. This process, because of the pH lowering in the concrete pore solution, can be classified as an acid corrosion (1).

A time ago, the coke liquid wastes were stored in the basins built of portland cement CEM I 42.5 R. Recently, the sulfate resistant, low alkali CEM I 42.5 N-HSR/NA type cement has been used. This cement is specially recommended to produce the highly durable reinforced concrete structures, exposed to the aggressive action of environment.

This research work was carried out to explain the effect of ammonium chloride on the concrete produced using CEM I 42.5 N-HSR/NA, because of the shortage of the literature data indicating the improved resistance of concrete produced from this type of cement when exposed to the chloride corrosion. For this purpose the pastes were prepared from two cements mentioned above and exposed to the action of ammonium chloride. The chemical composition of cement is given in Table 1.

The pastes produced from cements at w/c ratio 0,4 were mould in the form of $60 \times 250 \times 250$ mm prisms and stored in saturated NH_4Cl solution. The progress of corrosion was investigated on the powder samples produced by abrasion of the layers using special abrasive device. The depth of abrasion from the surface of prisms was 0.5, 1, 1.5 and 2 mm respectively; the changes attributed to the cor-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY CEMENTÓW CEM I 42,5 R ORAZ CEM I 42,5 N-HSR/NA, MAS. %

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEMENTS CEM I 42.5 R AND CEM I 42.5 N-HSR/NA, MASS %

Składnik/Component	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	C ₃ A*	C ₄ AF*	C ₃ S*	C ₂ S*
CEM I 42,5 R	62,63	19,03	5,60	2,89	3,14	0,98	0,16	10,0	8,8	59,56	9,9
CEM I 42,5 N-HSR/NA	62,73	21,87	3,94	5,33	2,65	0,51	0,12	1,4	16,2	47,45	27,2

*) wg Bogue'a

skując je w postaci proszku, w wyniku działania specjalnej ściernicy. Próbki stanowiły warstwy, przy czym stosowano grubości warstw: 0,5; 1; 1,5 i 2 mm. Zasięg pobieranego materiału ustalono na podstawie widocznych zmian korozyjnych, stanowiących jaśniejsze strefy przełamu (2). Próbki z rozdrobnionego do ziaren $2 \div 10 \mu\text{m}$ zaczynu przechowywano w szczelnych szklanych pojemnikach. Próbki te służyły do badań zawartości wolnych jonów chlorkowych oraz składu fazowego zaczynów, po procesie korozyj. Badaniem składu fazowego objęto głównie jedną fazę cementową – brownmillerit oraz hydraty typowe dla zaczynu, a mianowicie, ettringit oraz portlandyt, a przede wszystkim produkty korozyj. Zbadano także porowatość zaczynów, pobranych z elementów w postaci przełamów.

Do badań przygotowano po dwa elementy z zaczynów z obu cementów, przy czym wykonane z cementu CEM I 42,5R oznaczono H-19, a z cementu odpornego na siarczany L-19. Oba zaczyny miały współczynnik $w/c = 0,4$. Zaformowane elementy dojrzewały przez dwa tygodnie w formach, w warunkach laboratoryjnych, a następnie przez 3 miesiące w nasyconym roztworze wodorotlenku wapniowego, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Po tym okresie po jednym elemencie z obu serii zanurzono w nasyconym roztworze chlorku amonu, o $\text{pH} = 5$ i pozostawiono w tym roztworze na 19 dób. Pozostałe elementy, traktowane jako porównawcze [HP z CEM I oraz LP z cementu odpornego na siarczany], przetrzymywano przez 4 miesiące w wodzie wapiennej. W celu uniknięcia zmian stężenia NH_4Cl dodano nadmiar tej soli przekraczający stężenie roztworu nasyconego, tak aby jej osad znajdował się na dnie naczynia. Przed rozpoczęciem badań elementy wysychały przez dwie doby w warunkach laboratoryjnych.

Skład fazowy zaczynów cementowych określano rentgenograficznie, a uzyskane dyfraktogramy pokazano na rysunkach 1 i 2. Liczby nad poszczególnymi dyfraktogramami odpowiadają odległości warstwy od czoła boku elementu. Do identyfikacji refleksów wykorzystano program HighScore firmy PANalytical, wraz z bazą danych PDF-4+ ICDD. Do oszacowania zawartości głównych faz w próbkach wykorzystano intensywność refleksów.

Zawartość jonów chlorkowych w kolejnych warstwach zaczynu określono zgodnie z normą ASTM C1218 (3). Z rozdrobnionych próbek zaczynu wykonywano wyciągi wodne, w których oznaczano stężenie jonów Cl^- metodą potencjometryczną. Do pomiarów zastosowano wskaźnikową elektrodę chlorkową oraz porównawczą elektrodę chloro-srebrową, z podwójnym kluczem elektrolitycznym.

Na podstawie makroskopowych obserwacji przełamów próbek zaczynu przygotowano zglądy do badań porowatości. Badania przeprowadzono pod elektronowym mikroskopem skaningowym, wykorzystując obrazy utworzone przez elektrony wstecznie rozproszone. Obrazy przełamów najbliższych powierzchni elementów L-19 i H-19 przedstawiono odpowiednio na rysach 3 i 4. Pola do analizy obrazów wytypowano przy użyciu komputerowego programu IrfanView_385 oraz Image-Pro Plus V_4.5. Następnie automatycznie dokonano transformacji obrazów w szarej tonacji na obrazy binarne, wykorzystując jeden z algorytmów progowania

rosion process, as it has been observed on the fractured surface, revealed brighter color (2). The material obtained by abrasion was ground to the fineness in the range $2 \div 10 \mu\text{m}$ and stored in sealed glass containers. The free chloride ions contents, as well as the phase composition were determined. The phase composition studies focused on the evaluation of brownmillerite, the hydrated phases - ettringite, portlandite and the detection of corrosion products. The porosity of fractured paste sample was determined too.

The two prismatic samples were moulded from each cement paste. Those produced from cement CEM I 42.5 R are denoted as H-19 and those produced from the sulfate resistant cement as L-19 respectively. The samples were matured during two weeks in the moulds in laboratory conditions and subsequently stored during 3 months in the saturated calcium hydroxide solution, at temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$. In the next stage of experiment one sample from each series was immersed in saturated ammonium chloride solution at $\text{pH}=5$ and stored for 19 days. The reference samples, both HP and LP were cured for 4 months in a lime water. To avoid the NH_4Cl concentration change, an excess of this salt was on the bottom of container, to maintain the saturation. Before this experiment, the samples were dried for 2 days in laboratory atmosphere.

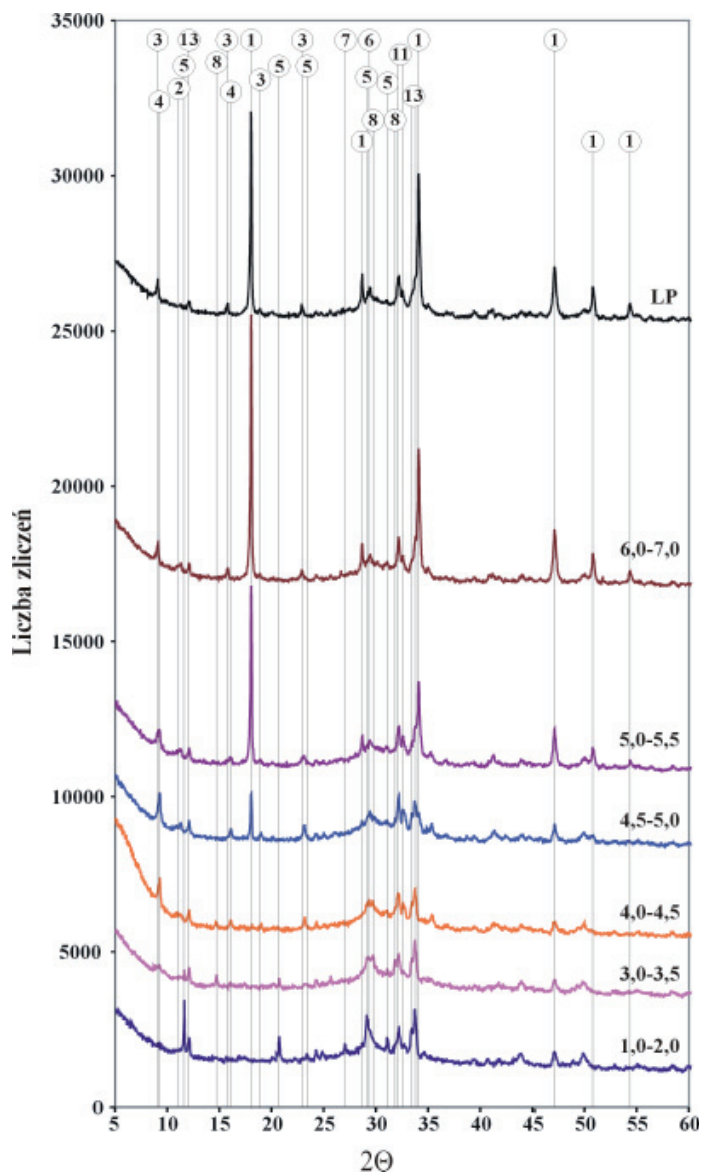
The phase composition of cement pastes was determined by XRD, the patterns are shown in Figs 1 and 2. The numbers above the patterns correspond to the distance of particular layers from the outer surface of prismatic samples. The HighScore program supplied by PANalytical, together with database PDF-4+ ICDD was applied to identify the paste components. The contents of main phases were evaluated based on the intensity of peaks.

The chloride ions concentrations in consecutive layers were determined according to the ASTM C1218 standard (3). The water extracts were produced from the powdered samples in which the Cl^- ions concentrations were measured by potentiometric method. The measuring chloride electrode and reference chloride-silver electrode with double electrolytic key were used.

Basing on the macroscopic observations, the polished fractured specimens were prepared to the evaluation of porosity. These measurements were performed under the scanning electron microscope, applying the back scattered electrons imaging. The microstructures of L-19 and H-19 fractured samples grains close the outer surface are shown in Figs 3 and 4 respectively. The image analysis was performed in the areas indicated by the IrfanView_385 and Image-Pro Plus V_4.5 computer programs. Subsequently, the transformation of grey images into the binary ones was done, applying an algorithm from the ImageJ program. The quantitative estimation of topographic discontinuities – pores, in percents, was done with help of Image-Pro Plus V_4.5 and Excel (2, 4). The smallest analyzed surface area of pores was $0.7 \mu\text{m}^2$.

3. Results and discussion

In Fig. 5 the changes of porosity and chloride ions concentration as well as crystalline phases content in cement pastes subjected



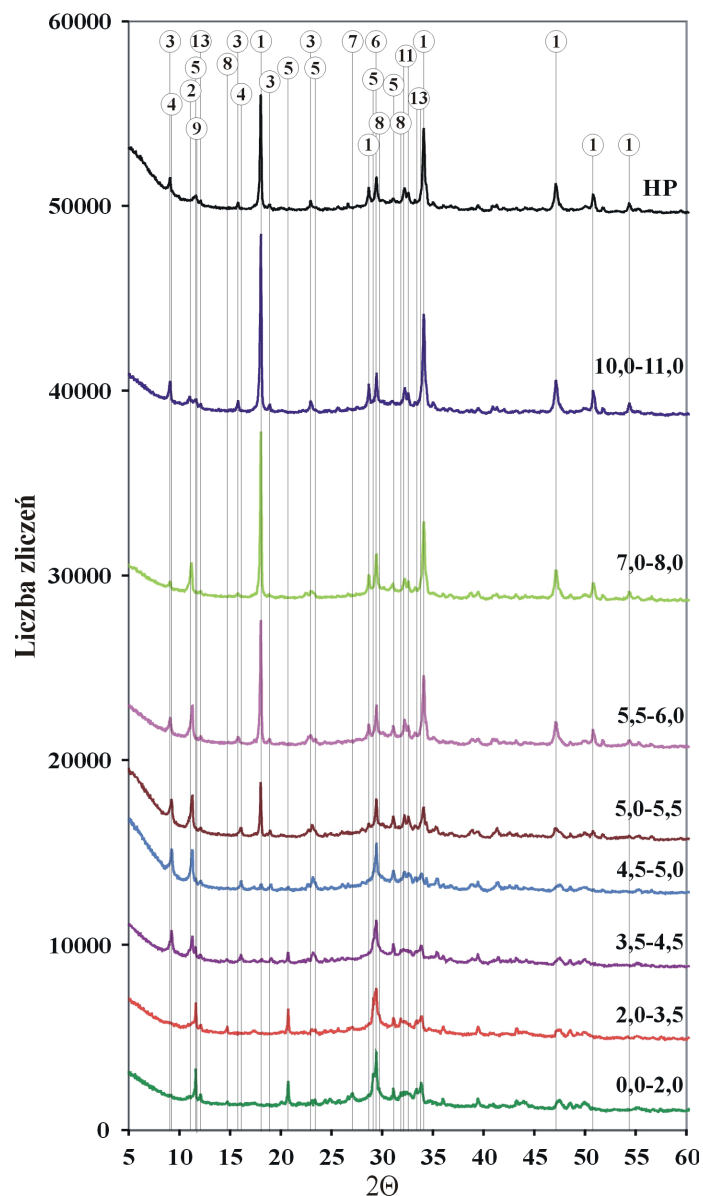
Rys. 1. Dyfraktogramy próbek pobranych z elementów L-19 oraz porównawczego LP. 1 – portlandyt, 2 – sól Friedla, 3 – ettringit, 4 – thaumasyt, 5 – gips, 6 – kalcyt, 7 – waternit, 8 – bassanit, 9 – karboglinian, 11 – belit, 13 – brownmilleryt

Fig. 1. XRD patterns of L-19 and LP samples (reference element). 1 – portlandite, 2 – Friedel's salt, 3 – ettringite, 4 – thaumasite, 5 – gypsum, 6 – calcite, 7 – vaterite, 8 – bassanite, 9 – carboaluminate, 11 – belite, 13 – brownmillerite

wbudowany w program ImageJ. Ilościowy udział topograficznych nieciągłości, nazywany porami, a zaznaczonych na każdym obszarze jako jego procentową zawartość, wyznaczono za pomocą programu Image-Pro Plus V_4.5 oraz Excel (2, 4). Najmniejsza analizowana powierzchnia porów wynosiła $0,7 \mu\text{m}^2$.

3. Wyniki badań i ich analiza

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany porowatości oraz zawartości jonów chlorkowych i krystalicznych faz w zaczynach cementowych poddanych korozji, a także w elementach dojrzewających w wodzie wapiennej. Wyniki badań tych ostatnich zostały przedstawione jako poziome linie proste w odpowiednim kolorze, przy-



Rys. 2. Dyfraktogramy próbek pobranych z elementów H-19 oraz porównawczego HP

Fig. 2. XRD patterns of samples: H-19 and HP (reference)

1 – portlandite, 2 – Friedel's salt, 3 – ettringite, 4 – thaumasite, 5 – gypsum, 6 – calcite, 7 – vaterite, 8 – bassanite, 9 – carboaluminate, 11 – belite, 13 – brownmillerite

to the corrosion process and in reference samples matured in lime water are shown. The results corresponding to the latter ones are presented as straight lines in the colors attributed to the samples produced from the same paste. The values on the axis of abscissas in Fig. 5 correspond to the number indicating the order of layers.

The results of analysis for L-19 and H-19 samples shown in Fig. 5 can be summarized as follows: portlandite (*k*) was detectable by XRD on the depth 5 mm; on the depth 8 mm this phase was present in amount close to the value for reference samples HP and LP. The ettringite content (*j*) was stable as initially observed in both pastes. This phase does not decompose practically in the ammonium chloride solution during the 19 day period from the depth 4mm. Thaumasite (*i*) occurred on the depth from 3 mm to

jętym dla elementu z tego samego zaczynu. Wartości podane na osi odciętych na rysunku 5 odpowiadają położeniu warstwowo porobanego preparatu mierzonego od czoła boku elementu.

Wyniki analiz skorodowanych elementów L-19 i H-19, pokazanych na rysunku 5 można skomentować następująco. Portlandyt (*k*) był wykrywalny rentgenograficznie dopiero od głębokości około 5 mm, a na głębokości około 8 mm osiągnął poziom bardzo bliski wartościom znalezionym w elementach odniesienia HP i LP. Zawartość ettringitu (*j*) utrzymała się na pierwotnym poziomie w obu zaczynach. Faza ta praktycznie nie uległa rozpadowi w roztworze chlorku amonu w ciągu 19 dni od głębokości 4 mm. Thaumasyt (*i*) występował z zakresie od 3 mm do około 6 mm, przy czym jego wykrywalności towarzyszył niewielki spadek zawartości ettringitu. Soli Friedla (*h*) było znacznie więcej w zaczynie z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, co wiąże się ze znacznie większą zawartością glinianu trójwapniowego (tab. 1). Gips (*g*), występuje przede wszystkim w warstwach bliskich powierzchni elementów, gdyż jak wiadomo jest on trwały w warunkach niskiego pH (5). W warstwach przy powierzchni wzrosła również zawartość kalcytu (*f*), który powstał pod działaniem dwutlenku węgla z powietrza. Natomiast najprawdopodobniej w trakcie ścierania wzrosła w wyniku tarcia temperatura, co przyczyniło się do dehydratacji gipsu i powstania bassanitu (*d*).

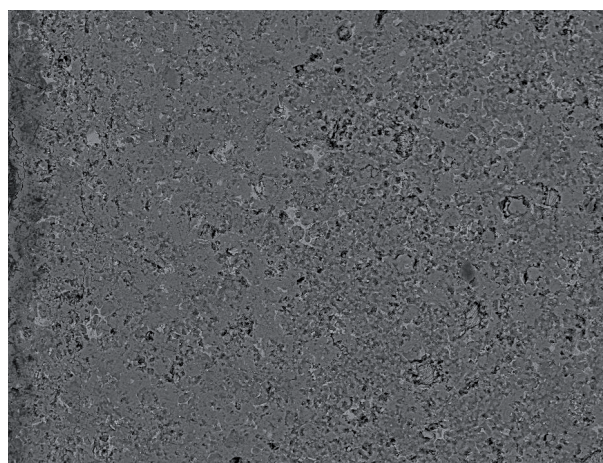
Powstały w wyniku karbonatyzacji CaCO_3 występuje nie tylko jako kalcyt (*f*), lecz również w innej formie jako waternit (*e*). Brownmillerit (*c*) jest łatwiejszy do identyfikacji w zaczynie z cementu odpornego na siarczany [L-19], aczkolwiek już na głębokości 4 mm jego zawartość jest w przybliżeniu taka jak w zaczynach nieskorodowanych. Jest to najbardziej trwała faza klinkierowa cementu, ulegająca powolnej reakcji z wodą, jednak nie zawsze tak jest.

Zawartość jonów Cl^- wykazała niezłą zależność z ilością soli Friedla, w skorodowanym zaczynie. W zaczynie z cementu portlandzkiego (element H-19) jonów tych było nieco więcej. Nie występują więc większe opory dla dyfuzji tych jonów w zaczynie zawierającym więcej glinianów.

Porowatość skorodowanych elementów zwiększyła się blisko ich powierzchni w wyniku rozkładu portlandytu i innych hydratów, których amorficzny charakter nie pozwolił na wykrycie rentgenograficzne spadku ich zawartości, na przykład fazy C-S-H (6). W zaczynie elementu L-19 z cementu o znacznie większej zawartości brownmilleritu, w porównaniu z zaczynem z CEM I 42,5R, zaznaczył się większy udział porów w strefie powierzchniowej (od 0 do 2 mm). Może to świadczyć o mniejszej zawartości wolnych jonów chlorkowych w początkowym stadium korozji, w związku z powstawaniem większej ilości soli Friedla.

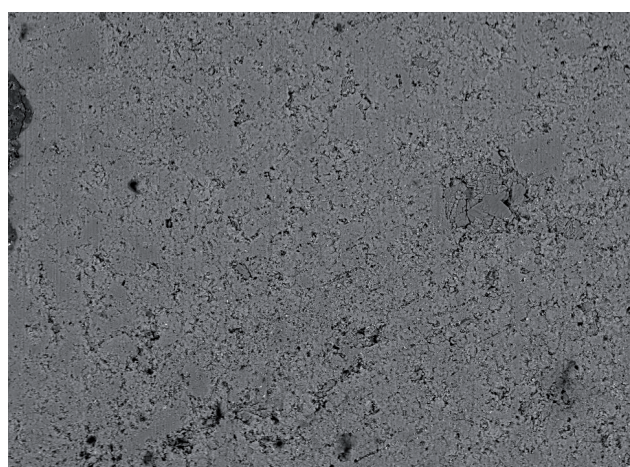
4. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań działania nasyconego roztworu chlorku amonu na elementy z zaczynów z cementów CEM I 42,5 N-HSR/NA oraz CEM I 42,5R. Zniszczenia korozyjne tych zaczynów powstałe po upływie 19 dób spowodowały wzrost porowatości oraz zmiany rozkładu portlandytu. Wzrost porowatości



Rys. 3. Obraz warstewki 0 ÷ 835,7 μm z elementu L-19

Fig. 3. Micrograph of the layer from 0 to 835.7 μm depth of the L-19 sample



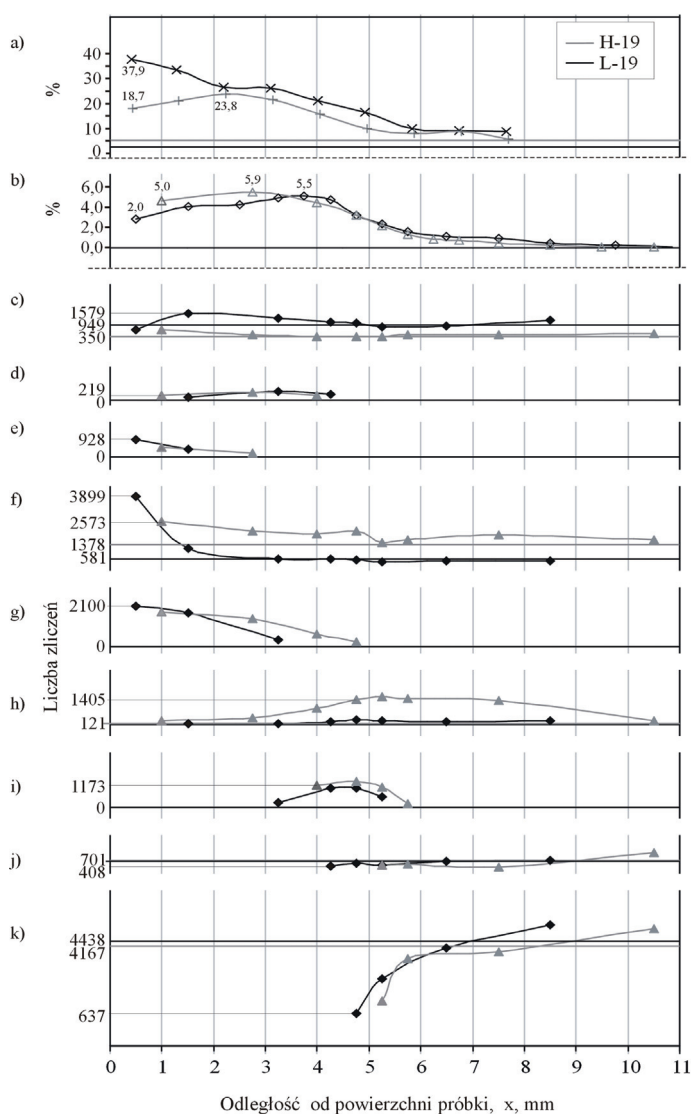
Rys. 4. Obraz warstewki 0 ÷ 871,4 μm z elementu H-19

Fig. 4. Micrograph of the layer from 0 to 871.4 μm of the H-19 sample

about 6 mm; the presence of thaumasite was accompanied by slightly decreasing of ettringite content. The amount of Friedel's salt (*h*) was significantly higher in the paste produced from portland cement CEM I 42.5R, because of the higher calcium aluminate percentage (Table 1). Gypsum (*g*) is present first of all in the surface layers of samples because, as it is known, this phase is stable at pH (5). The increase of calcite (*f*) content in surface layers can be attributed to the reaction with carbon dioxide, from the air. The temperature rise, as a result of abrasion, was presumably the cause of gypsum dehydration and the formation of bassanite (*d*).

The CaCO_3 phase formed as a result of carbonation occurs not only as calcite (*f*) but also as vaterite (*e*). Brownmillerite (*c*) is more readily detectable in the paste produced from the sulfate resistant cement [L-19]; however, on the depth 4 mm the brownmillerite content is approximately the same as in the non-corroded ones. This is the most stable clinker phase in cement and its reaction with water is slow; however, this is not an absolute rule.

The Cl^- ions content exhibits a good correlation with the amount of Friedel's salt in the corroded paste. In the paste produced from portland cement (H-12) a slightly higher amount is observed. The-



Rys. 5. Zmiany zawartości w elementach L-19 i H-19 i porównawczych HP i LP: a) porów, b) jonów Cl⁻, c) brownmillerytu, d) bassanitu, e) vaterytu, f) kalcytu, g) gipsu, h) soli Friedela, i) thaumasytu, j) ettringitu, k) portlandytu

Fig. 5. The changes of content in the samples L-19 and L-19, as well as in reference HP and LP related to: a) chloride ions, b) pores c) brownmillerite, d) bassanite, e) vaterite, f) calcite, g) gypsum, h) Friedel's salt, i) thaumasite, j) ettringite, k) portlandite

po 19 dobowym działaniu korozyjnym roztworu chlorku amonu był większy w przypadku zaczynu z cementu odpornego na siarczany [L-19], a więc o bardzo małej zawartości C₃A i dużej brownmillerytu. W zaczynie z tego cementu była także mniejsza zawartość kalcytu. Natomiast było mniej soli Friedla, co jest oczywiste, jeżeli weźmie się pod uwagę mniejszą zawartość glinianów. Jednak nie znalazło to odbicia w zawartości wolnych jonów chlorkowych, która była taka sama w obu zaczynach. Z przeprowadzonych badań wynika, że cement odporny na siarczany nie będzie zapewniał lepszej trwałości zbiorników z żelbetu od betonu z cementu portlandzkiego CEM I. Rozwiązania należałoby raczej szukać w cementach hutniczych, szczególnie CEM III/B.

Opracowanie wykonano w ramach Projektu POIG.01.01.02-10-106/09-00 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

refoe one can conclude that the diffusion of these ions is not specially hindered in the paste with higher aluminate phase content.

The porosity of corroded materials increased in the surface areas, as a result of portlandite decomposition and decomposition of the other amorphous hydrated phases, not detectable by XRD, for example the C-S-H (6). In the L-19 paste produced from cement with markedly higher brownmillerite content, as compared to CEM I 42.5R, the porosity in the surface region (from 0 to 2 mm) was higher. This can be the consequence of the lower free chloride ions concentration in the early stage of corrosion, because of the Friedel's salt formation.

4. Summary and conclusions

In this work the studies of the effect of saturated ammonium chloride solution on the paste produced from cements CEM I 42.5 N-HSR/NA and CEM I 42.5 R are reported. The increasing porosity and change of portlandite distribution in the surface area of pastes were the consequence of the corrosion process during 19 day storage in this corrosive medium. The porosity was higher in the pastes produced from sulfate resistant cement, with very low calcium aluminate and substantial brownmillerite content. The calcite amount in this paste was lower and obviously the Friedel's salt content was lower as well; the latter one corresponds with the reduced calcium aluminate percentage. However, the concentration of free chloride ions was almost the same in both pastes. Therefore one can conclude that the sulfate resistant cement will not ensure a better durability of reinforced concrete basins than the portland cement type CEM I. The metallurgical cements, particularly type CEM III/B should be rather taken into account to resolve the problem.

The authors acknowledge the financial support of this research under the Project POIG.01.01.02-10-106/09-00 in the Operational Program Innovation Economy.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, *Chemia Cementu i Betonu*, Polski Cement, Kraków 2010, PWN Warszawa 2010.
2. B. Słomka-Słupik, A. Zybura, *CWB*, **6**, (2010), 333.
3. ASTM C1218/C1218M-99. Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.
4. B. Słomka-Słupik, A. Zybura, 370, *MATBUD*'2011.
5. B. Słomka-Słupik, *CWB*, **2**, (2009), 61.
6. C. Carde, R. François, *Cem. Concr. Res.*, **21**, (1999), 181, .