

Dyfuzja jonów chlorkowych w zaczynie cementowym poddanym działaniu nasyconego roztworu NH_4Cl

Chloride ions diffusion in hydrated cement paste immersed in saturated NH_4Cl solution

1. Wprowadzenie

Norma PN-En 1992-1-1 wprowadza wymagania Eurokodu 2 określające między innymi warunki, które powinny zapewnić ochronę zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych przed korozją w środowisku zawierającym chlorki. Warunki te opierają się głównie na zwiększeniu grubości otuliny otaczającej pręty zbrojeniowe, poprzez zwiększenie zawartości cementu w betonie. Duża ilość cementu zapewnia zachowanie wysokiej alkaliczności roztworu w porach betonu, która utrudnia depasycję powierzchni prętów zbrojeniowych, a ponadto sprzyja wiązaniu jonów chlorkowych w matrycy cementowej (1). Wiadomo, że jony chlorkowe reagują w zaczynie z uwodnionymi glinianami wapniowymi, zwłaszcza z fazą C_4AH_{13} . Można spodziewać się, że w miarę wzrostu zawartości tych faz następuje zwiększenie udziału soli Friedla, wiążącej w matrycy cementowej jony chlorkowe i tym samym wpływającej korzystnie na właściwości ochronne otuliny w stosunku do zbrojenia (2-6).

Zachodzą jednak przypadki gdy zależność powyższa nie jest słuszna (5). Zawartość uwodnionych glinianów będzie miała mniejsze znaczenie gdy wystąpią warunki łatwiejszej dyfuzji jonów chlorkowych jeżeli sól zawierająca te jony wywiera szczególnie agresywne działanie na fazy zaczynu cementowego. Niebezpieczeństwo przyspieszonej migracji jonów chlorkowych w betonie występuje między innym w zbiornikach oczyszczalni ścieków z zakładów koksochemicznych, zawierających duże ilości chlorku amonowego. Natomiast na przykład roztwór NaCl będzie wykazywał mniejszą agresywność gdyż jony Na^+ reagując z wodorotlenkiem wapniowym będą przechodziły w wodorotlenek, przyczyniając się do utrzymania wysokiego pH roztworu w porach zaczynu.

Celem przedstawionych badań było zbadanie przebiegu dyfuzji jonów chlorkowych w zaczynach cementowych, uzyskanych z dwóch cementów o różnej zawartości glinianu trójwapniowego. Do pomiaru stężenia jonów chlorkowych metodą potencjometryczną wykorzystano modelowe roztwory wodne, uzyskane z rozdrobnionych zaczynów. Równocześnie przeprowadzono badania zmian składu fazowego zaczynów.

1. Introduction

The standard PN-EN 1992-1-1 brings Eurocode's 2 requirements, introducing among other, the conditions, which should ensure the protection of steel bars in reinforced concrete structures against corrosion in environment containing chlorides. These conditions are based mainly on increasing the cover thickness, surrounding steel bars, through cement content increase in concrete. High amount of cement assures high alkalinity of pore solution which makes steel bars surface depassivation difficult and furthermore favours chloride ions binding in cement matrix (1). It is well known that chloride ions react in the paste with hydrated calcium aluminates, especially with the C_4AH_{13} phase. It can be expected, that increase of these phases share causes increase of Friedel's salt content, which binds in cement matrix chloride ions and thus profitably influences on protecting properties of cement paste with respect to reinforcement (2-6).

However, in some cases this rule is not fully valid (5). The content of hydrated calcium aluminates will have lower influence in case of easier chlorides solution migration in concrete, when salt containing these ions will reveal particularly destructive action on the phases of cement paste. The danger of accelerated chlorides migration in concrete occurs for example in the installations of the coke plant sewage treatment in which the ammonium chloride content is high. Contrary to this situation solution of NaCl will show much lower aggressiveness, because Na^+ ions during reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ form hydroxides, what keeps high pH of pore solution in the paste.

The goal of the research presented in this paper was the study of chloride ions diffusion in cement pastes made from two cements with various tricalcium aluminate content. For the measurements of free Cl^- ions concentrations the potentiometry of models water solutions obtained from powdered cement paste, was used. Simultaneously, the changes of paste phases composition were analysed.

2. Materiały i metody

Badania przeprowadzono na próbkach zaczynu cementowego, który jest składnikiem betonu najbardziej podatnym na oddziaływanie środowiska. Do sporządzenia zaczynów zastosowano dwa cementy przemysłowe z różną zawartością glinianu trójwapniowego, a mianowicie CEM I 42,5 R o przeciętnej ilości C_3A oraz CEM I 42,5 N-HSR/NA o bardzo małej zawartości glinianu trójwapniowego. Zaczyny z pierwszego cementu oznaczono literą H, a z drugiego literą L. Zaczyny miały stały stosunek $w/c = 0,4$. Skład chemiczny cementów oraz obliczony metodą Bogue'a ich skład fazowy podano w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CHEMICZNE I FAZOWE CEMENTÓW, % MAS.

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEMENTS, MASS %

| Składnik | 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 |
|---------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| 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 |
| 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 |

W celu zbadania różnic w stopniu związania jonu chlorkowego w zaczynach wybrano, jak to wynika z tablicy 1, dwa cementy różniące się bardzo znacznie zawartością C_3A . Trzeba zwrócić uwagę, że są jednak prace wskazujące na możliwość powstawania soli Friedla bogatej w żelazo z brownmilleritu (8). Natomiast przy doborze cementu nie uwzględniono możliwości powstawania w zaczynie różnych ilości fazy C-S-H, która wiąże jony chlorkowe głównie w wyniku adsorpcji (4 – 8).

Próbki z zaczynu o wymiarach 60x250x250 mm dojrzewały przez dwa tygodnie w formach, w warunkach laboratoryjnych, po czym po rozformowaniu umieszczano je na 3 miesiące w nasyconym roztworze wodorotlenku wapniowego, w temperaturze 20±2°C. Po tym okresie dojrzewania po dwie próbki zaczynu L z cementu o małej zawartości C_3A oraz z zaczynu H o dużej zawartości glinianu wapniowego, umieszczono w nasyconym roztworze chlorku amonowego, o pH = 5. W celu uniknięcia zmian stężenia NH_4Cl w roztworze pewna nadmiarowa ilość tej soli znajdowała się na dnie naczynia, w którym umieszczono próbki. Dwie próbki z roztworu wyjęto po 4 dobach, a następne dwie po 25. Przed podjęciem badań próbki wysychały przez dwie doby w warunkach laboratoryjnych. Przygotowano również próbki porównawcze, które, analogicznie jak próbki poddawane korozji, dojrzewały przez 3 miesiące i 25 dni w nasyconym roztworze wodorotlenku wapniowego.

Z każdej próbki metodą ścierania uzyskano warstewki rozdrobnionego materiału [zwane preparatami] położone na głębokości 0 – 0,5; 1,0 – 2,0; 2 – 3 mm itd. [rysunek 1]. W pewnych przypadkach pobierano warstewki co 0,5 mm, co zawsze zaznaczano w opisie badanych preparatów. W związku z tym, że widoczne

2. Materials and methods

For experiments samples of cement paste were used which is the most reactive component of concrete. The pastes were produced of two industrial cements with various C_3A content, namely CEM I 42.5 R with typical C_3A content and CEM I 42.5 N-HSR/NA with very small amount of tricalcium aluminate. The pastes from the first cement was designed H (high C_3A content), and from the second L. The w/c ratio was equal 0.4 in all pastes. Chemical compositions of cements and their phases composition, according to Bogue's method, are presented in Table 1.

As it was underlined for the examination of differences in the degree of Cl^- ions binding in the pastes, two cements with very different C_3A content were chosen. It is worth to mention, that there are papers which show the possibility of Friedel's salt formation rich in iron, from brownmillerite (8). However, choosing cement pastes phase composition the possibility of different C-S-H phase content which binds chloride ions, mainly by adsorption, was not taken into account (4-8).

The paste samples of dimensions 60×250×250 mm were cured for 2 weeks in moulds, in laboratory conditions, and after demoulding months in lime-saturated water, in temperature 20±2°C. Afterwards two samples of the paste of each series i.e. H and L were immersed in saturated water solution of ammonium chloride, of pH equal 5. To keep the concentration of NH_4Cl in the solution on constant level the salt addition was in excess to saturation and remained undissolved on the bottom of the container, in which the samples were immersed. Two samples were taking out of the solution after 4 days [H-4, L-4], and the next two after 25 days [H-25, L-25]. Before examination samples were dried in laboratory conditions – in air, during 2 days. Reference specimens were also prepared, which similarly to the ones subjected to corrosion, were cured during 3 months and additionally 25 days in saturated solution of $Ca(OH)_2$.

From each sample several specimens were produced by abrasion from consecutive layers of 0-0.5; 0.5-1.0 and 1.0-2.0 mm etc., as a distance from sample surface (Fig. 1).

In some cases the layers of 0.5 mm thickness were produced which was always noted in specimens designing. The visible corroded zones of samples reached different thickness: in case

zmiany korozyjne w różnych próbkach rozciągały się do różnej głębokości więc wykorzystano to także przy pobieraniu preparatów do badań. W przypadku próbek L-4 i H-4 maksymalna odległość od powierzchni wyniosła 9 mm, a L-25 12 mm i H-25 14 mm. Próbki zaczynu cementowego rozdrabniano specjalną ściernicą [rysunek 1], przy czym ich miąższość mieściła się w przedziale od 2 do 10 μm . Preparaty z rozdrobnionego zaczynu przechowywano w szczelnych pojemnikach.

Oznaczenie zawartości jonów chlorkowych w preparatach uzyskanych z różnych warstwek zaczynu przeprowadzano zgodnie z normą ASTM C1218. Rozdrobniony preparat z zaczynu mieszało z wodą destylowaną w proporcji 1:5, a następnie mieszaninę gotowano przez 5 minut, po czym studzono i filtrowano przy podciśnieniu przez papierowy sącdek, o dużych porach. Zawartość jonów chlorkowych oznaczano potencjometrycznie. Do pomiarów zastosowano wskaźnikową elektrodę chlorkową oraz porównawczą elektrodę chloro-srebrową, z podwójnym kluczem elektrolitycznym.

Jakościowy skład fazowy próbek zaczynów cementowych określano rentgenograficznie, przy zastosowaniu promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Do identyfikacji refleksów wykorzystano program HighScore firmy PANalytical i bazę danych PDF-4+ICDD. Badania ograniczono do zakresu kąтового w przedziale od 8,5 do 14,5 2θ . Ponadto przeprowadzono obserwacje skorodowanych warstw próbek zaczynów pod skaningowym mikroskopem elektronowym, wyposażonym w przystawkę do wykonywania mikroanaliz rentgenowskich EDS.

3. Wyniki badań

Na rysunku 2 pokazano rozkłady stężeń jonów chlorkowych badane metodą opisaną w normie ASTM C1218. Liczby przy oznaczeniach próbek L i H wskazują na czas ich immersji w roztworze NH_4Cl . Wartości na osi rzędnych podają procentowy udział jonów chlorkowych w masie cementu.

Wyniki oznaczeń jonów chlorkowych w warstwach położonych w tej samej odległości od powierzchni próbek pokazują, że zawartość tych jonów jest większa w preparatach z cementu H o większej zawartości C_3A , a mniejsza w preparatach z zaczynów z cementu L, o mniejszej zawartości glinianu trójwapniowego [rysunek 2]. Także dyfuzja jonów chlorkowych była wolniejsza w próbce zaczynu z cementu o małej zawartości C_3A [próbka L] i grubość warstwy, w których znaleziono te jony wynosiła w przypadku próbki L-25 około 12 mm, a w próbkach zaczynu o większej zawartości glinianu H-25 około 14 mm.

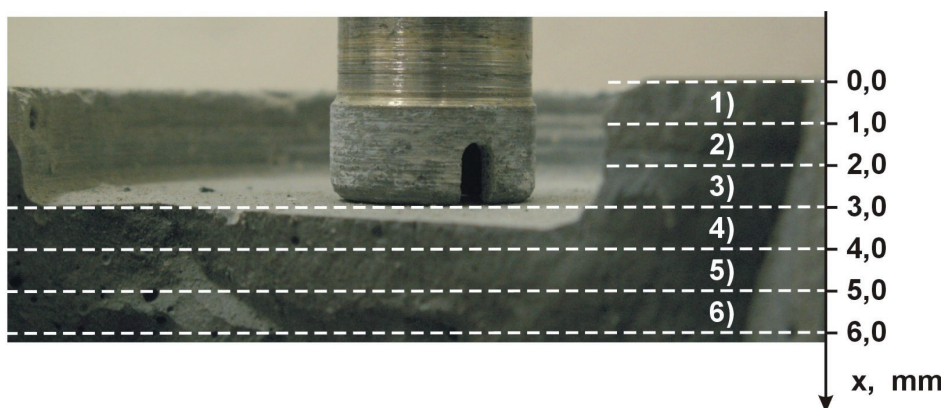
Po krótszym czasie immersji, wynoszącym 4 doby, głębokość dyfuzji jonów chlorkowych sięgnęła 9 mm w obydwu próbkach L-4 i H-4. Największe stężenie jonów chlorkowych znaleziono w próbce

of samples H-4 and L-4 it was 9 mm as well as in case of H-25 14 mm and L-25 10 mm which was taken into account during specimens collection.

During collection the specimens of the paste were simultaneously powdered with special grinding machine [figure 1] and their grading was in the range $2 \div 10 \mu\text{m}$. Powder specimens were stored in tight glass containers.

The method described in the standard ASTM C1218 for determination of chloride ions concentration in the powdered specimens produced from different sample layers was used. Powdered paste specimen was mixed with distilled water in proportion of 1:5, and then boiled for 5 minutes, afterwards cooled and vacuum filtered with paper filter. The concentrations of chloride ions were determined by potentiometry using indicator chloride electrode and reference silver-chloride electrode with dual electrolytic salt-bridge.

X-ray qualitative analysis of cement pastes phase compositions were used, with $\text{CuK}\alpha$ radiation. For peaks identification HighScore software of PANalytical and PDF-4+ ICDD data base were used. X-ray patterns were presented in the range from 8.5 to 14.5 2θ . In addition, the corroded pastes were examined under scanning electron microscope equipped with EDS.



Rys. 1. Metoda uzyskiwania rozdrobnionych warstwek [preparatów] z próbek

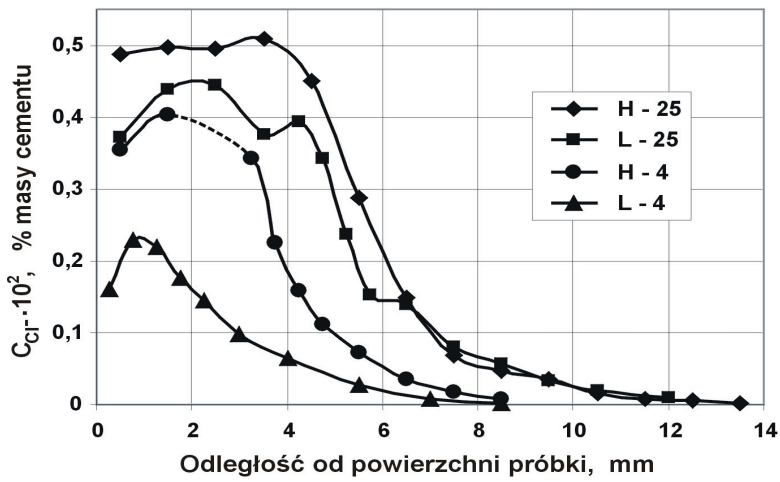
Fig. 1. The method of powdered specimens producing

3. Results of experiments

The distributions of chloride ions concentration examined according to standard ASTM C1218 are presented on Fig. 2. The numbers added to specimens' notation L and H show the time of immersion in NH_4Cl solution. The values on the axis define percentage ratio of the Cl^- ions in cement paste.

Results of chloride ions determination in layers located on the same distance from specimens surface show that their concentration is higher in samples from the cement H (with higher C_3A content), and lower in samples from cement L (with lower C_3A content) [Figure 2].

Also diffusion rate of Cl^- ions was lower in specimens from cement with low C_3A content [sample L]. The depth on which these ions



Rys. 2. Zmiany stężenia jonów chlorkowych w próbkach stwardniałych zaczynów cementowych

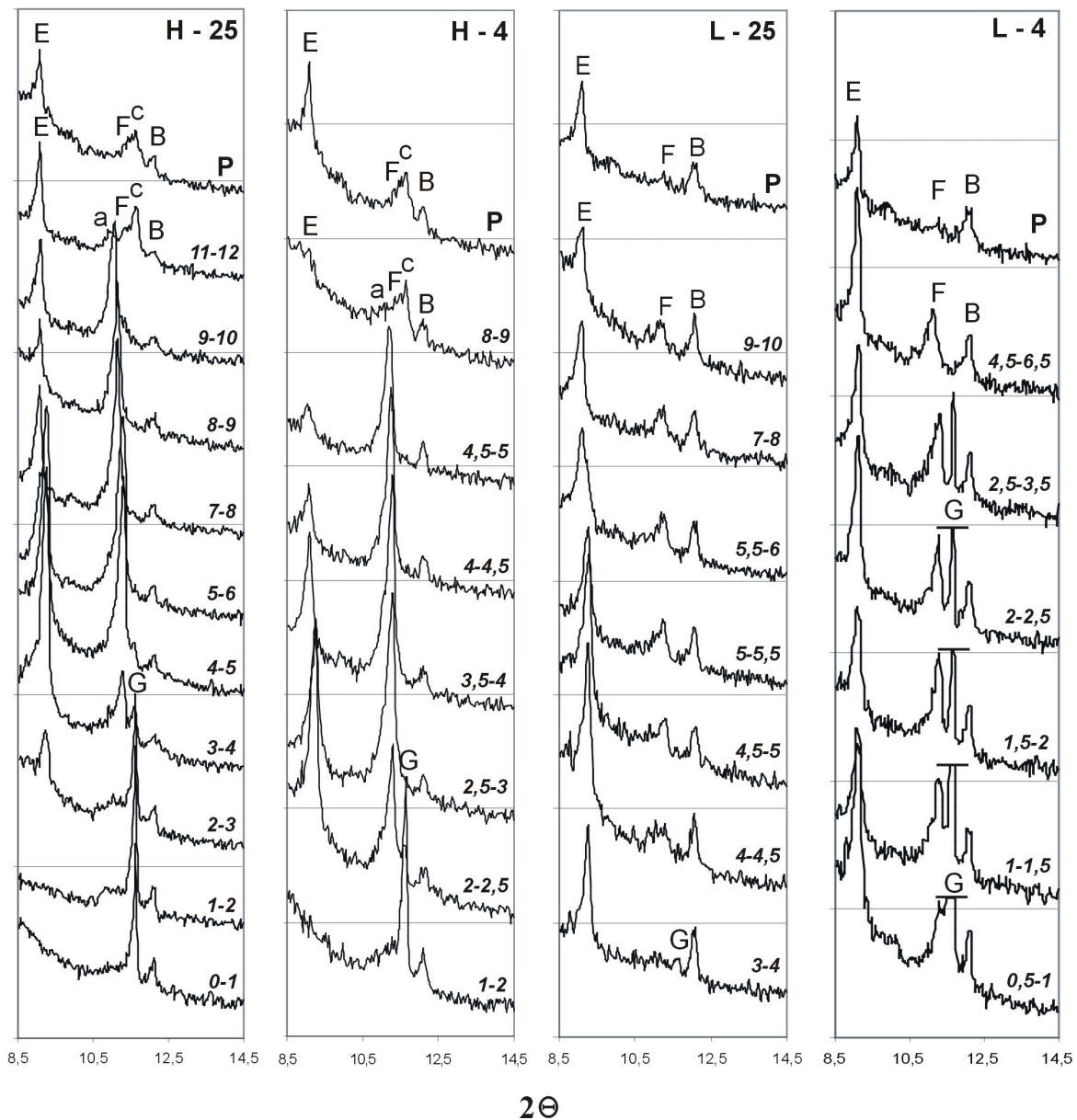
Fig. 2. Changes of chloride ions concentrations in hydrated cement pastes samples

were found was about 12 mm in L-25 and about 14 mm in H-25 sample.

After the shorter time i.e. after 4 days of immersion, the depth of chloride ions migration was equal 9 mm in L-4 and H-4. The highest Cl^- ions concentration was found in H-25 sample and was equal 0.005%, and remained almost the same in the solution from the sample surface to the depth of about 3.5 mm.

The X-ray patterns of the paste specimens corroded during the immersion in NH_4Cl are shown on Fig. 3 as well as of the reference samples. Over each X-ray pattern the distance of the layer from the sample surface is shown.

On the X-ray patterns peaks of the following phases can be found: calcium carboaluminate hydrate $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CCH}_{11}$ [c], calcium aluminate hydrate [a], ettringite [E], brownmillerite [B], Friedel's salt [F] and gypsum [G]. In the layers, located



Rys. 3. Dyfraktogramy preparatów uzyskanych z próbek zaczynów. Preparaty z próbek porównawczych oznaczono literą P

Rys. 3. X-ray patterns of specimens obtained from paste samples. Reference samples are designed P

H-25; wynosiło ono 0,005% i sięgało do głębokości około 3,5 mm, utrzymując się praktycznie na tym samym poziomie od pierwszej warstewki powierzchniowej.

Na rysunku 3 pokazano dyfraktogramy próbek zaczynów poddanych działaniu roztworu NH_4Cl oraz próbek odniesienia. Nad każdym dyfraktogramem podano zakres odległości warstewki od powierzchni próbki w mm, z której przygotowano preparat. Na dyfraktogramach występowały refleksy następujących faz: węglanoglinianu wapnia $\text{C}_3\text{AC}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ [c], uwodnionego glinianu C_4AH_{13} [a] ettringitu [E], brownmillerytu [B], soli Friedla [F] i gipsu [G]. W warstewkach położonych coraz bliżej powierzchni próbek malała intensywność refleksów węglanoglinianu oraz C_4AH_{13} [a]. Te zmiany intensywności pików wydają się wykazywać, że w próbkach H-4 i H-25 sól Friedla powstawała głównie z fazy C_4AH_{13} . Na podstawie analizy pików na dyfraktogramach można również przypuszczać, że sól Friedla powstawała także w wyniku rozkładu ettringitu, który nie był trwały w środowisku o obniżonym pH, powstającym w skutek migracji roztworu chlorku amonu. Wzrost zawartości soli Friedla kosztem ettringitu zaznaczył się szczególnie w preparatach uzyskanych z próbki H-25 i sięgał aż do głębokości 4 mm, natomiast był słabiej zaznaczony w przypadku preparatów z próbki H-4. W preparatach uzyskanych z próbek L refleksy soli Friedla miały mniejszą intensywność. W preparatach H-25 stwierdzono obecność gipsu aż do głębokości 4 mm i jest on prawdopodobnie jedyną trwałą fazą siarczanową w środowisku o niskim pH, powstałym pod wpływem roztworu chlorku amonowego. Refleksy gipsu występują także na dyfraktogramie preparatu H-4 1-2 i L-4 0,5-1. Może on powstawać zarówno z rozkładu ettringitu jak i monosiarczanu.

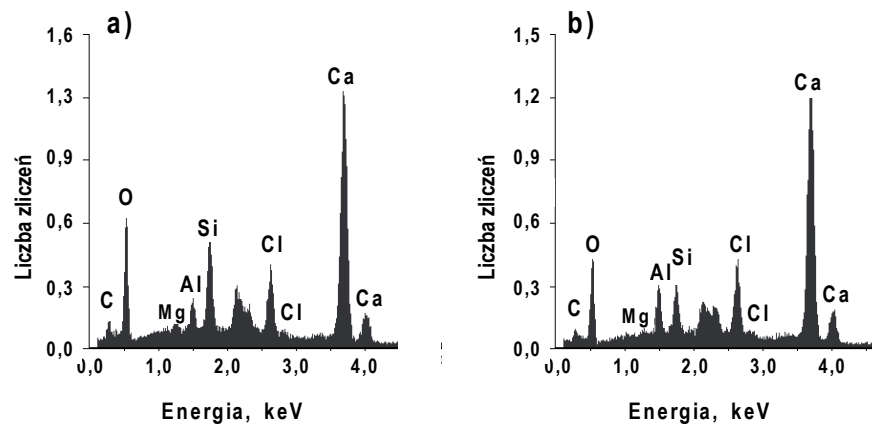
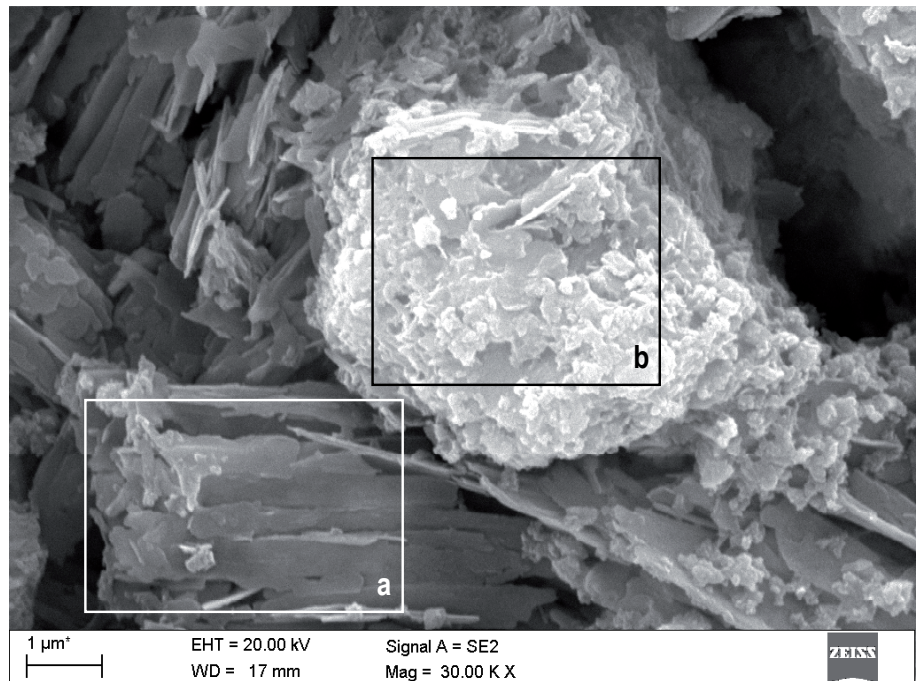
Ponieważ sól Friedla nie jest trwała w środowisku o obniżonym pH więc należało oczekiwać spadku jej zawartości w warstewkach bliskich powierzchni próbek. Fazy tej nie znaleziono w warstwach bliższych powierzchni do głębokości około 1 mm, zarówno w próbkach H-25 jak i H-4. Natomiast w próbce L-25 nie wykryto obecności tej soli w warstwie powierzchniowej o grubości 3 mm, a w próbce L-4 0,5 mm.

We wszystkich warstewkach uzyskanych z próbek L i H występuje na dyfraktogramach silny refleks brownmillerytu. Jest to dowód, że faza ta nie ulega szybkiej reakcji z roztworem NH_4Cl , gdyż pozostaje nawet w warstewkach powierzchniowych próbek po 25 dniach korozji w roztworze tego chlorku.

near the sample surface, the peaks intensity of $\text{C}_3\text{AC}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ [c] and C_4AH_{13} [a] were decreasing. These peaks intensity changes seem to indicate that in H-25 and in H-4 samples Friedel's salt was formed mainly from C_4AH_{13} phase.

On the basis of peaks analysis on the X-ray patterns can be also supposed Friedel's salt growth from ettringite decomposition, because this phase was not stable under the action of pore solution, of low pH –due to NH_4Cl solution ingress.

The increase of Friedel's salt content from ettringite was particularly observed in the specimens from H-25 sample to the 4 mm depth, however, in specimens from H-4 sample it was less evident. In the specimens obtained from L sample the peaks of Friedel's salt had lower intensity. In the specimens from H-25 sample the presence of gypsum up to the depth of 4 mm was found and it seems to be the only sulphate phase stable in the low pH pore solution, due to the migration of NH_4Cl . The peaks of gypsum are also presented

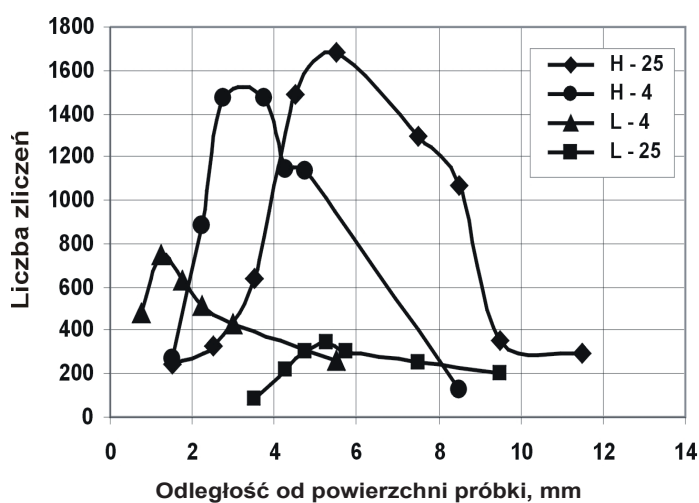


Rys.4. Konglomerat złożony z płytkowych kryształków soli Friedla ze sporą zawartością C-S-H; a) C-S-H, b) sól Friedla

Fig. 4. Cluster composed of Friedel's salt crystals with relatively high content of C-S-H; a) C-S-H, b) Friedel's salt

Na rysunku 4 pokazano obraz uzyskany pod elektronowym mikroskopem skaningowym przełamu fragmentu próbki H-25 znajdującego się w odległości 6,5 mm od jej powierzchni. Na zdjęciu widoczny jest konglomerat złożony z heksagonalnych kryształków soli Friedla, o sporej zawartości żeluz C-S-H [mikroanaliza b]. Natomiast mikroanalizy rentgenowskie zbitę fazy C-S-H wykazały znaczną zawartość jonów chlorkowych w tej fazie [rys. 4a].

W oparciu o badania rentgenograficzne sporządzono krzywe zawartości soli Friedla w preparatach uzyskanych z różnych próbek, które pokazano na rysunku 5. Przy szacowaniu zawartości soli Friedla wykorzystano najsilniejszy refleks tej fazy przy $d = 788$ pm. Uzyskane wyniki wykazują, że preparaty sporządzone z próbek H zawierają znacznie więcej soli Friedla niż preparaty z próbek L. Duże zawartości tej fazy znaleziono w preparatach uzyskanych z próbek H-25 i H-4, położonych w odległości 2,5 do 4 mm w przypadku próbki H-4 i 4 do 8 mm w przypadku próbki H-25.



Rys. 5. Krzywe zawartości soli Friedla w preparatach uzyskanych z próbek H i L

Fig. 5. Curves of Friedel's salt content in the samples H and L

4. Dyskusja wyników badań

Znalezione zmiany składu fazowego próbek są wynikiem dyfuzji jonów chlorkowych w zaczynie. Na rysunku 6 pokazano równocześnie zmiany zawartości soli Friedla oraz stężenie jonów chlorkowych w preparatach z próbek w funkcji odległości od ich powierzchni. Można zauważyć, że największa zawartość soli Friedla przypada w zakresie spadku stężenia jonów chlorkowych, a więc ich słabszego oddziaływania korozyjnego. Jak można przypuszczać łączył się z tym mniejszy spadek pH roztworu w porach zaczynu. Natomiast spadek pH poniżej 12 powodował rozpad soli Friedla, która nie jest trwała w takich warunkach (1, 7). Jest oczywiste, że rozkład soli Friedla powodował uwalnianie jonów chlorkowych i zwiększenie ich stężenia w roztworze, niezależnie od migracji roztworu NH_4Cl .

Stężenie jonów chlorkowych jest większe w preparatach uzyskanych z próbek zaczynów H w porównaniu z preparatami z próbek L. Różnica ta, duża w przypadku krótkiego czasu oddziaływania

on X-ray patterns of the specimens H-4 1-2 and L-4 0.5-1. It can be formed from the decomposition of AFt and AFm phases.

Because Friedel's salt is not stable in pore solution of lower pH, so decrease of this phase in layers near the surface should be expected. Really this phase was not found in the layers near the surface up to 1 mm in samples H-25 as well as H-4. However, in the sample L-25 the peaks of Friedel's salt were not found in the layer near the surface of 3 mm thick, but in L-4 only 0.5 mm thick.

In each specimens prepared of samples L and H strong peak of brownmillerite at 725 pm was found. This is the proof, that this phase does not undergo fast reaction with NH_4Cl solution, because is still present even in the surface of the layers after 25 days of immersion in ammonium chloride solution.

An example of the microstructure of the corroded paste found under SEM is shown on Fig. 4. The fracture of the sample H-25 was located on the depth of 6.5 mm from the surface. The cluster composed of hexagonal Friedel's salt crystals can be observe with relatively great content of C-S-H gel [microanalysis b]. However, X-ray microanalysis of dense C-S-H phase revealed significant content of chloride ions [Fig. 4a].

On the basis of X-ray examination the curves of Friedel's salt content in the specimens prepared from different samples were obtained which are shown on Fig. 5. During estimation of Friedel's salt content, the strong peak of this phase at $d = 788$ pm was used. Obtained results show that in H – specimens the Friedel's salt content is considerably higher than in L – specimens. High content of this phase was found in specimens get from H-25 and H-4 samples, located in the distance of 2.5 – 4.0 mm in case of H-4 sample, and 4.0 – 8.0 mm in case of H-25, from the surface.

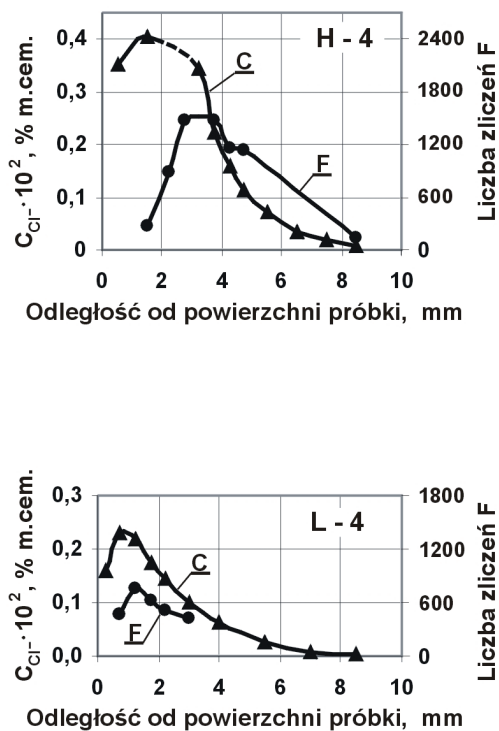
4. Discussion

As it was expected, changes of the specimens phase composition are the result of chloride ions diffusion into the paste. On the Figure 6 simultaneously the changes of Friedel's salt content and chloride ions concentration in specimens prepared from the samples as a function of the distance from the surface are shown. It can be observed, that the highest content of Friedel's salt is located in the range of the chloride ions concentration decreasing, thus in the zone of theirs weaker corrosive action. As can be expected it is simultaneously linked with weaker pH decrease of pore solution.

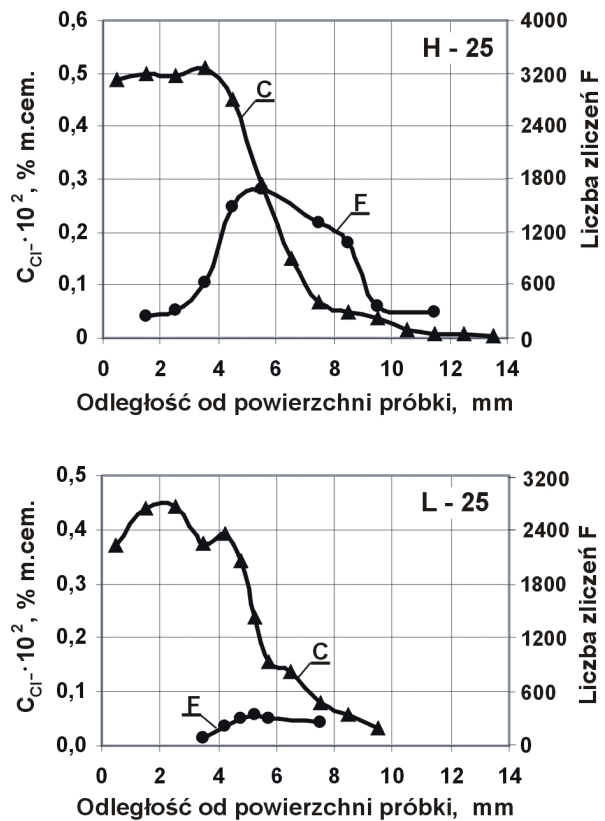
Decreasing of pH of the pore solution in the paste caused also Friedel's salt instability, which underwent decomposition, when pH falls under 12.0 (1, 7). It is obvious, that the Friedel's salt decomposition caused the release of chloride ions into solution with increase of their concentration [Fig. 6], independently of NH_4Cl ingress. Higher chloride ions concentration was found in the specimens obtained from the samples of the paste H [cement higher in C_3A] in comparison to paste L.

The difference of chloride ions concentration was high in case of shorter time [4 days] of NH_4Cl solution interaction with the pastes,

a)



b)



Rys. 6. Rozkłady stężenia jonów chlorkowych (C) oraz odpowiadające im rozkłady zawartości soli Friedla (F) na głębokości

Fig. 6. Distributions of chloride ions concentration (C) and Friedel's salt content (F) in the function of the distance from the surface of the sample

roztworu NH_4Cl na zaczyn [4 doby], maleje jednak znacznie po dłuższym okresie korozji, a więc po 25 dniach. Można przypuszczać, że takie zjawisko jest wynikiem bardzo silnego oddziaływania korozyjnego chlorku amonu, który szybko zmniejsza pH fazy ciekłej w zaczynie. Szybki przebieg korozji zaczynu powoduje zmiany jego mikrostruktury w wyniku rozpadu hydratów, nawet fazy C-S-H (9). Zmiany mikrostruktury zaczynu, a przede wszystkim zwiększenie jego porowatości, umożliwiają szybką migrację roztworu chlorku amonowego i w tej sytuacji wiązanie jonów chlorkowych przez fazę C_3A traci na znaczeniu. Dużą rolę mogła także odgrywać zawartość portlandytu, która, jak można było przypuszczać na podstawie składu fazowego cementów, była większa w zaczynie z cementu H [tablica 1]. Jak wiadomo portlandyt jako jeden z pierwszych reaguje z roztworami chlorków, a jego szybki spadek zwiększa porowatość zaczynu:



5. Podsumowanie

Doświadczenia obejmowały wpływ składu fazowego cementu na zawartość jonów chlorkowych w fazie ciekłej zaczynów poddanych działaniu nasyconego roztworu chlorku amonowego. Zbadano także jakościowy skład zaczynów po różnym okresie korozji chlorkowej. Uzyskane wyniki potwierdzają znane z literatury zjawisko powstawania większej ilości soli Friedla w zaczynie z cementu o większej zawartości glinianu trójwapniowego. Jednak w przypad-

but was considerably lower after longer corrosion i.e. after 25 days. It can be presumed that this phenomena is the result of very strong corrosive influence of ammonium chloride, which causes very fast decrease of pH of pore solution, in the paste. Quick process of paste corrosion causes changes of its microstructure because of decomposition of hydrates, even of C-S-H phase (9). Changes of paste microstructure, and first of all – increasing of its porosity, creates ingress of ammonium chloride solution and in this situation the binding of chloride ions by the aluminate phase will have lower significance.

The great influence can have also the portlandite content, which, as can be supposed on the basis of phase composition of cements, was greater in paste from cement H [table 1]. It is well known that portlandite is one of the first phases, which reacts with chloride solutions, and its fast dissolution causes the paste porosity increase.



5. Summary

The experiments covered influence of phase composition of cement on the content of chloride ions in the paste pore solution of samples immersed in saturated solution of ammonium chloride. The qualitative phase composition of pastes after various time of chloride corrosion was also examined. Obtained results confirmed

ku dłuższego oddziaływania NH_4Cl faza ta traci trwałość, w związku ze spadkiem pH roztworu w porach zaczynu i stanowi tylko krótkotrwałe zmniejszenie niekorzystnego procesu korozyjnego. Będzie to oznaczało równocześnie krótkotrwałą ochronę stali zbrojeniowej przed korozją, która jak wiadomo rozpoczyna się gdy w roztworze stosunek aktywności Cl^-/OH^- przekroczy 0,6.

Uzyskane wyniki potwierdziły ponadto, brak trwałości ettringitu, który w przypadku spadku pH ulega rozpuczeniu, a z uwolnionych jonów glinianowych powstaje sól Friedla. W tych warunkach jony siarczanowe tworzą gips. Natomiast okazało się, że brownmillerit jest stosunkowo odporny na działanie jonów chlorkowych i jego obecność w zaczynie na prawie takim samym poziomie stwierdzono po 25 dniach korozyjnego oddziaływania roztworu chlorku amonowego.

Ze znalezionych stężeń jonów chlorkowych roztworze w porach zaczynu i porównania ich z zawartością soli Friedla wynika, że rozprowadzanie tej ostatniej zachodzące w przypadku obniżonego pH powoduje, jak tego można było oczekiwać, szybki wzrost stężenia jonów chlorkowych. Natomiast faza C-S-H adsorbuje znaczne ilości jonów chlorkowych, które jednak jak to wynika z badań Diveta i in. (10) łatwo ulegają desorpcji i w związku z tym może to mieć jedynie przejściowe znaczenie.

Literatura / References

1. G.K. Glass, B. Reddy, N.R. Buenfeld: The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, *Corrosion Science* 42, 2013-2021, (2000).
2. A.K. Suryavanshi i in.: Mechanism of Friedel's salt formation in cement rich in tri-calcium aluminate, *Cem. Con. Res.*, Vol. 26, No. 5, s. 717-727, 1996.
3. Rasheeduzzafar, S.E. Hussain, S.S. Al-Saadoun, Effect of C_3A content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete, *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No. 1, s. 3-12, 1992,.
4. W. Kurdowski: *Chemia cementu*. PWN, Warszawa 1991.
5. W. Kurdowski: Chloride corrosion in cementitious system, w *Structure and Performance of Cements*, 2nd Ed., Spoon Press, London & NY, 2002.
6. A.K. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon: The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement, *Cem. Con. Res.*, Vol. 25, No. 3, s. 581-592, 1995.
7. U.A. Birnin-Yauri, F.P. Glasser: Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding, *Cem. Con. Res.*, Vol. 28, No.12, s. 1713-1723, 1998.
8. W. Kurdowski: Korozja chlorkowa betonu, *Cement Wapno Beton* 69, 56-60, (2002).
9. B. Słomka-Słupik: Zmiany składu fazowego zaczynu z cementu CEM III/A pod działaniem wodnego roztworu NH_4Cl , *Cement Wapno Beton* 6, 61-66 (2009).
10. L. Divet, R. Randriambololona, D. Leger: Contribution à l'étude des mécanismes de sorption des ions Cl^- et SO_4^{2-} sur les silicates de calcium hydratés (C-S-H), *Silicates Industriels* 70(1-2) 25-31, (2005).

known from literature phenomena of Friedel's salt higher content in the paste made from cement with higher tricalcium aluminate share. But in case of longer action of NH_4Cl solution on cement matrix, this phase became unstable because of pH decrease of the pore solution thus it gives only the transitory decrease of unfavourable corrosive process. It means also the transitory protection of steel rebars against corrosion, which, as it is known, starts, when the activity ratio of Cl^-/OH^- in pore solution exceed 0.6.

Obtained results confirmed also that ettringite is unstable, which, in case of lower pH, underwent dissolution, and from released aluminate ions Friedel's salt is formed. In this condition from sulphate ions gypsum is formed.

It also appeared that, brownmillerite is relatively resistance on chloride ions influence and the presence of this phase in paste almost in the same level, after 25 days of corrosive action of ammonium chloride solution, was found.

The concentrations of chloride ions in paste pore solution compared with Friedel's salt content shows that dissolving of this phase in lower pH causes, as it can be expected, rapid increase in chloride ions concentration. However, C-S-H phase adsorbs significant amount of chloride ions, which, as it follows from Divet's et al. (10) examination are easily desorbed and that is why it can has only transitory significance.