

Reakcje stali z pręta stalowego z matrycą cementową w strefie przejściowej w zbrojonym betonie

The reaction of steel bar with cement matrix in the interfacial transition zone of reinforced concrete

Słowa kluczowe: strefa przejściowa, warstewka pasywacyjna, uwodniony żelazian wapnia, wiązanie pręta stalowego z matrycą cementową, dyfuzja jonów wapnia i żelaza

Keywords: Interstitial transition zone, passive film, hydrated calcium ferrite, steel bars bond with cement matrix, iron and calcium ions diffusion

1. Wprowadzenie

Jest bardzo mało prac dotyczących wiązania stali z matrycą cementową w zbrojonych betonach. Można tylko przypuszczać, że w związku z dużym pH typowym dla betonu w zakresie 13 – 13,6 na stali powstanie warstewka pasywacyjna, złożona z roztworu stałego tlenków żelaza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 (1). Ta warstewka będzie chronić stal przed korozją jeżeli beton będzie miał małą przepuszczalność i dużą zawartość wodorotlenku wapnia. Ponadto Arliguie i in. (2) wyrażają opinię, że stal nie reaguje w betonie z matrycą cementową.

Są stosunkowo liczne prace poświęcone składowi matrycy cementowej w strefie przejściowej z kruszywem, która została nazwana przez Chatterjee (3) „trzecią fazą” w betonie. Ta strefa przejściowa [SP] ma całkowicie inną mikrostrukturę jak matryca cementowa w swojej masie. Natomiast znacznie mniej prac poświęcono strefie przejściowej prętów stalowych z matrycą cementową w zbrojonych betonach.

Bentur, Diamond i Mindess (4, 5) opisują tę mikrostrukturę w strefie przejściowej pręta stalowego z matrycą cementową, która składa się z warstewki podwójnej kryształów portlandytu zorientowanych prostopadle do powierzchni stali płaszczyzną [001] z wtrąceniami fazy C-S-H w wolnych „kieszeniach”, dalej z warstewki porowatej i z masy zaczynu [rysunek 1]. W tym schematycznym modelu pominięto warstewkę pasywacyjną na stali. Strefy porowatej nie znaleźli w badanym betonie Diamond i Huang (6).

Jest wiele prac poświęconych zmianom składu strefy przejściowej w betonie, w funkcji czasu (7,8), a nawet w tym betonie niektóre minerały zawarte w kruszywie stosunkowo szybko reagują z jonami wapniowymi zawartymi w fazie ciekłej matrycy cementowej (9). Natomiast autorzy nie znaleźli pracy dotyczącej zmian strefy

1. Introduction

There are few information concerning the steel bond with cement matrix in reinforced concrete. It can be supposed that in the high pH in concrete, usually about 13 – 13.6, the passive film will be formed, composed of iron oxides $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 solid solution (1). This film will protect the steel from corrosion in the case that the concrete will have low permeability and high calcium hydroxide content. Additionally Arliguie et al. (2) were stating, that steel does not react with cement matrix.

Relatively many papers were devoted to the composition of cement matrix at the interface with aggregates and it was called as the “third” phase in concrete by Chatterjee (3). This interfacial transition zone (ITZ) has totally different microstructure as the bulk cement matrix. However, much less papers are concerning this phase in the interface of cement matrix with steel bars, in the reinforced concrete.

Bentur, Diamond, Mindess (4,5) have proposed the microstructure of the ITZ in the interface of steel bar with cement matrix which is composed of the duplex film [CH phase], portlandite crystals oriented perpendicularly to the steel surface, with some C-S-H pockets, porous layer and bulk paste [Fig.1]. In this schematic model the passive film on the steel is omitted. This porous layer was not found by Diamond and Huang (6).

There are many papers devoted to the changes of ITZ composition in concrete with time (7,8), and even which aggregate minerals relatively quickly reacts with calcium ions from cement matrix (9). However, the authors did not found any papers concerning the change with time of the steel interface with cement matrix in reinforced concrete. For the first time Kurdowski (10) found the changed interfacial transition zone in the very old highway pavement, which

przejściowej stali z matrycą cementową w zbrojonym betonie. Po raz pierwszy jeden z autorów (10) stwierdził zmiany strefy przejściowej w starej nawierzchni autostrady, której dolna część była uzbrojona siatką stalową.

Po tym odkryciu postanowiliśmy zbadać tę strefę w starych zbrojonych betonach. Pierwsze duże kawałki betonu zbrojonego zawdzięczamy profesorowi Owsiak z Politechniki Świętokrzyskiej. Przechowała ona fragmenty mostu w Kielcach, który został wysadzony materiałami wybuchowymi, po osiemdziesięciu latach eksploatacji.

Badania strefy przejściowej tego osiemdziesięcioletniego betonu przyniosły bardzo ciekawe wyniki (11). Warstewka pasywacyjna na stali była praktycznie całkowicie zniszczona i występowała tylko na krótkich odcinkach pręta stalowego. Skład strefy przejściowej uległ całkowitej zmianie i uwodniony żelazian wapnia zastąpił częściowo fazy występujące w klasycznej strefie, pokazanej na rysunku 1. Znalezione dwie drogi powstawania tej nowej fazy: przemiana C-S-H w wyniku dyfuzji jonów żelaza i ich reakcją z tą fazą i drugą, która była reakcją tych jonów z jonami wapnia, w strefie zajmowanej przez portlandyt. Dyfuzja jonów żelaza, głównie z warstewki pasywacyjnej, do której stopniowo wnikały jony wapnia, co powodowało stopniowe jej zniszczenie. Pomimo zniszczenia warstewki pasywacyjnej nie stwierdzono nawet śladu korozji stali. Wiązanie stali z matrycą cementową było bardzo dobre i wytrzymałość, zmierzona metodą „pull out” była w zakresie 3 do 4 MPa. Wyniki badań strefy przejściowej tego betonu zbrojonego po 80 latach eksploatacji jest przedmiotem referatu wysłanego na Kongres Chemii Cementu w Pradze (11).

Te bardzo interesujące badania strefy przejściowej prętów stalowych z matrycą cementową, w betonie zbrojonym po 80 latach eksploatacji w konstrukcji mostowej, zachęciły autorów do dalszych badań, betonów zbrojonych po różnych okresach. W tym artykule opisano wyniki badań tej strefy przejściowej w betonach zbrojonych, po 3 miesiącach do czterdziestu lat.

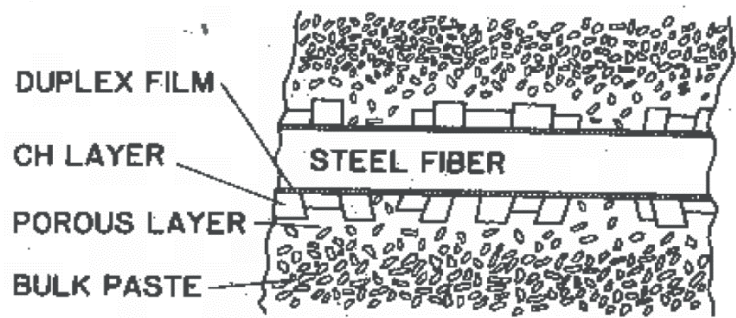
2. Materiały i metody

Jak już wspomniano w tym referacie zawarte są wyniki badań strefy przejściowej stal matryca cementowa w betonie zbrojonym po 3 miesiącach od wykonania do czterdziestu lat eksploatacji.

Badano następujące próbki pobrane z betonów zbrojonych:

- słup z obudowy składu surowcowego w jednej cementowni,
- ściana silosu na klinkier po trzydziestu latach eksploatacji,
- z fundamentu, który był przedmiotem badań po trzech miesiącach od ułożenia.

Obserwacje mikrostruktury powierzchni tych betonów prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego – Nova Nano SEM 200 wyposażonego w przystawkę do wykonywania mikroanaliz rentgenowskich w wybranych mikro-obszarach.



Rys. 1. Mikrostruktura strefy przejściowej włókna stalowego z zaczynem cementowym (4, 5)

Fig. 1. Microstructure of steel fiber-cement interface (4, 5)

was reinforced in the bottom part. After this discovery we have obtained from Professor Owsiak of Kielce Technical University the big pieces of the bridge of the reinforced concrete, which was destructed after eighty years of exploitation. It was the first very old reinforced concrete, used in very important construction, as the bridges are. The examination of the ITZ in this eighty years old reinforced concrete has given a very interesting results (11). The passive film on steel was practically totally destructed and was remaining only in the short segments of steel. The composition of interface zone was totally changed and hydrated calcium ferrite was partially replacing the phases in classic ITZ, presented in Fig.1. There was two routs of this new phase formation: the transformation of C-S-H with iron ions, which diffused from passive film and even from steel and the reaction of these ions with calcium ions, principally in zones occupied previously by portlandite. The diffusion of calcium ions are causing the passive film gradually destruction, however, despite the passive film destruction no trace of rust was found on the steel bars in this eighty years old reinforced concrete. The bond of the steel bars with cement matrix was not changed and its tensile strength was 3 to 4 MPa. The results of the ITZ examination of this eighty years reinforced concrete was presented in the paper sent to the ICCI in Prague (11).

These very interesting results of the interface transition zone of the steel bars with cement matrix in eighty years old concrete were causing the usefulness of the studies of reinforced concretes after different periods of exploitation. This paper is presenting the results of the research of these concretes starting with three-months samples of concrete to forty years old.

2. Materials and methods

In our previous study (11) the interfacial transition zone steel bars–cement matrix in reinforced concretes principally after eighty years of exploitation was examined. The eldest was the reinforced concrete of the bridge, which was destructed after eighty years of exploitation. The second has sixty years and was taken from the foundation of clinker kiln, which, as wet method, was destructed. This paper contains the results of the investigation of ITZ changes in reinforced concrete after different time of exploitation from 3 months to forty years.

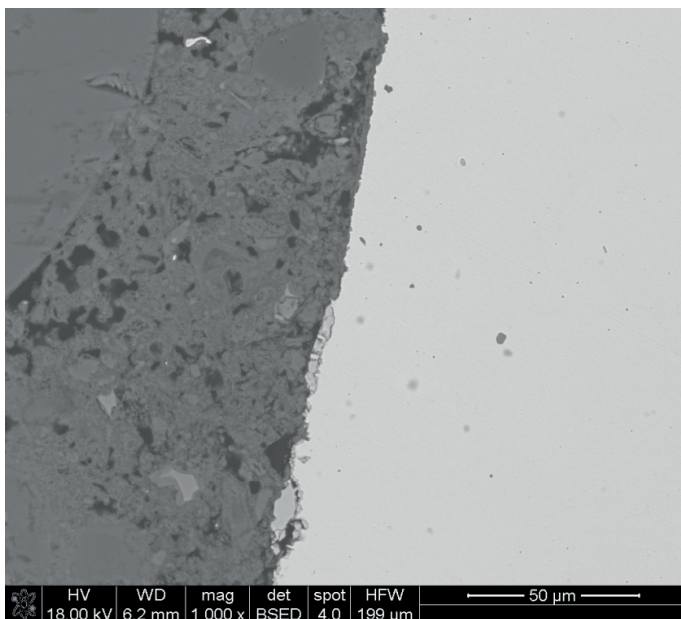
Próbki do badań wycinano piłą diamentową w taki sposób aby w ich środku znajdował się pręt zbrojeniowy, a próbka miała odpowiednią wysokość. Następnie jedną z powierzchni z prętem w środku szlifowano klasycznymi metodami i napyłano węglem.

Ponadto zastosowano termiczną analizę różnicową w celu przybliżonego oznaczenia składu fazowego strefy przejściowej. Próbki do tych badań otrzymywano przez delikatne zeszkobanie matrycy cementowej w zagłębieniu po usunięciu pręta zbrojeniowego, za pomocą stalowej łyżeczki. Niestety zawierały one także materiał z matrycy cementowej. Z tego materiału, po usunięciu większych ziarenek piasku i utarci w moździerzu, uzyskano próbki do analizy termicznej. Krzywe TG, DTG i DTA uzyskiwano z próbek o masie 90 mg, podgrzewając je do 1000°C z szybkością 5°/min w atmosferze powietrza oczyszczonego z CO₂ i H₂O. Stosowano analizator DTA/DTG – NETZSCH STA 409 EP. Pomiarami objęto próbki przyrządzone z betonów po 3 i 6 miesiącach przechowywania w laboratorium w 20°C i WW = 60% oraz z betonu po 40 latach eksploatacji.

3. Skład strefy przejściowej po 3 miesiącach dojrzewania zbrojonego betonu

Po trzech miesiącach dojrzewania rozpoczyna się powolne powstawanie warstewki pasywnej na stali [rysunek 2].

Równocześnie zachodzą pewne zmiany w strefie przejściowej stali z matrycą cementową [rysunek 3]. Jak wykazały mikroanalizy rentgenowskie rozpoczyna się powstawanie uwodnionego żelazianu wapnia – rysunek 3a. Jest to dowód, że żelazo jest aktywne w strefie przejściowej i jony żelaza rozpoczynają reagować z jonami wapnia z utworzeniem tej nowej fazy. Wynika stąd, że żelazo w betonie zbrojonym nie reaguje z matrycą cementową, jak to stwierdzają Arligue i in. (2) nie jest prawdziwe. Ta opinia wynikała



Rys. 2. Początek powstawania strefy pasywacyjnej

Fig. 2. The beginning of passive film formation

The following materials were examined:

- samples from the pillar of limestone storage yard which was under exploitation forty years,
- samples after the thirty years of exploitation of an exploratory bore-hole from the wall of clinker silo,
- reinforced concrete sample from a bore-hole of the foundation which was under the examination of the properties.

The observation of surface morphology of investigated samples were conducted with scanning electron microscopy (Nova Nano SEM 200) with the EDS adapter given the possibility of chemical analysis of surface in micro areas.

The specimens for studies were cut with diamond saw in such a manner to obtain a samples with a steel bar in the centre and of needed height. Then the surface with bar was polished with classic methods and covered with coal, before the observation under electronic scanning microscopy.

Additionally thermal analyses methods were used to observe thermal transformations of materials (chemical composition and phase changes). The samples for the measurements were prepared by delicate scraping of the cement matrix surface with metallic spoon, after removal of steel bar, the interface layer was obtained, however, with some powder of cement matrix. From this material, after some sand particle elimination and rubbing into the powder, the specimens were obtained for thermal analyses. TG, DTG and DTA curves were registered for about 90 mg samples, at heating rate 5°C min⁻¹ in the range of temperature of 20 - 1000°C in air atmosphere [without CO₂ and H₂O] with using thermal analyzer DTA/DTG – NETZSCH STA 409 EP. The measurements were conducted for the specimen prepared of the concrete after 3 and 6 months of curing in laboratory at 20°C and RH = 60% and also for the samples prepared from 40-years concrete.

3. ITZ composition after 3 months in reinforced concrete

After three months the formation of passive film on steel started slowly [Fig. 2].

Simultaneously some changes on the interface steel cement matrix are occurring [Fig. 3]. As the X-Ray microanalyses have shown it is the formation of hydrated calcium ferrite – Fig. 3a. It is the proof that iron is active on the interface and iron ions can react with calcium ions with hydrated calcium ferrite formation. Thus, that the iron in reinforced concrete is not reacting with cement matrix, as Arligue et al. (2) were stated, it is no longer valid. The previous opinion was probably caused by the much lower experimental possibilities at that time.

The content of calcium ions are also slowly increasing which is shown in microanalysis of points 3 and 2 [Figs. 3c and 3b] and on the end the hydrated calcium ferrite is formed. This compound is the first new phase formed in the reacting interphase of steel

prawdopodobnie z o wiele mniejszych możliwości badawczych w tamtych latach.

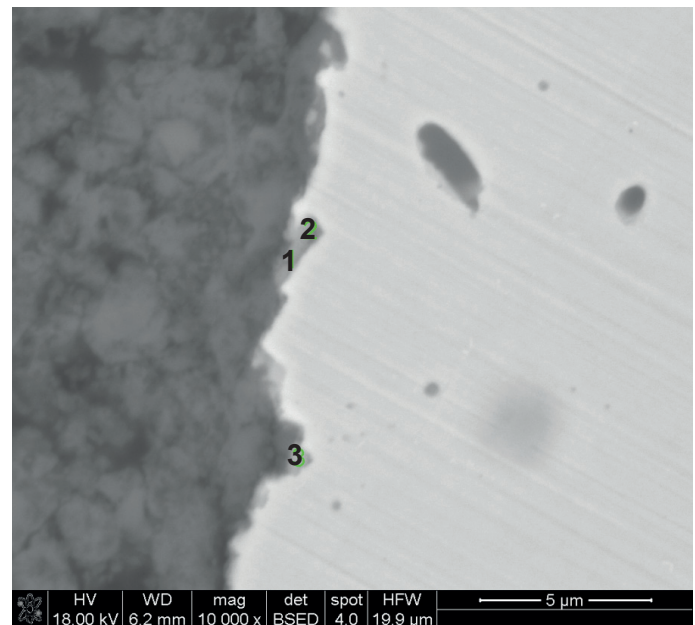
Zawartość wapnia we wtrąceniach na stali zaczyna powoli wzrastać co uwidacznia się w mikroanalizach punktów 3 i 2 [rysunki 3c i 3b] i na końcu powstaje uwodniony żelazian wapnia. Ten związek jest pierwszą nową fazą powstałą w strefie przejściowej stali z matrycą cementową. Ta reakcja nie zakłóca powstawanie warstewki pasywacyjnej, która staje się coraz dłuższa. Jak pokazano na obrazach starszych zbrojonych betonów regularna, ciągła warstewka pasywacyjna powstała w trzydziestoletnim betonie – rysunek 5.

Na rysunku 4 pokazano znacznie dłuższy odcinek warstewki pasywacyjnej, jednak bardziej nieregularnej od wspomnianej starszej z rysunku 5. Zmiany jej składu chemicznego są takie same jak to pokazały rysunki 3a – 3c. Natomiast bardzo ciekawy skład ma faza zaznaczona punktem 4, znajdująca się w matrycy cementowej. Jest to faza C-S-H z dużą zawartością jonów żelaza [rysunek 4a].

Faza C-S-H z różną zawartością jonów żelaza występuje w matrycy cementowej. Jest to potwierdzenie dyfuzji jonów żelaza ze stali do matrycy cementowej, która zachodzi stosunkowo wcześniej, praktycznie równocześnie z powstawaniem warstewki pasywacyjnej. Ta warstewka jest także dobrze rozwinięta na tym odcinku stali.

4. Skład strefy przejściowej w zbrojonym betonie po 30 latach eksploatacji

Badania betonu zbrojonego po trzydziestu latach eksploatacji pokazały, że warstewka pasywacyjna nie jest uszkodzona. Występuje ona na stali bez zmian grubości – rysunek 5. W niektórych miejscach ta warstewka pasywacyjna jest popękana, jednak można przypuszczać, że te spękania powstały w toku szlifowania próbek. Pod tą warstewką oraz w matrycy cementowej występują „ścieżki”

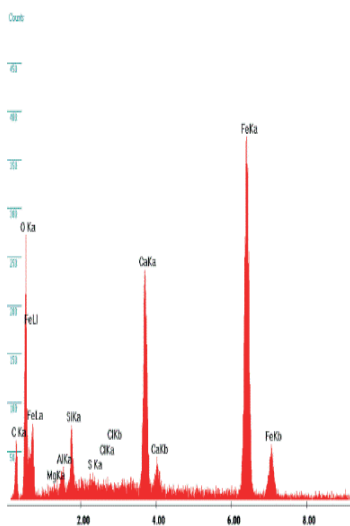


Rys. 3. Powstawanie uwodnionego żelazianu wapnia na powierzchni stali, punkty 1-3.

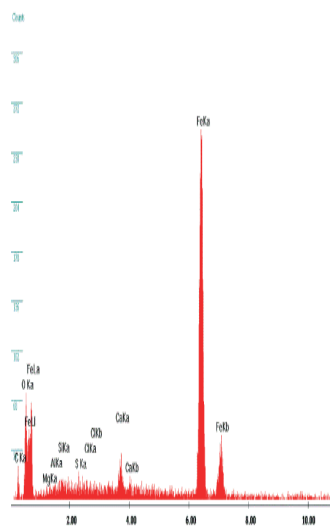
Fig. 3. Hydrated calcium ferrite formation in the interface steel cement matrix, poin1-3.

with cement matrix. This reaction does not disturb the passive film formation, which became longer and longer. As it will be shown in older reinforced concrete a regular and continuous film will be formed in the thirty years old concrete [Fig. 5].

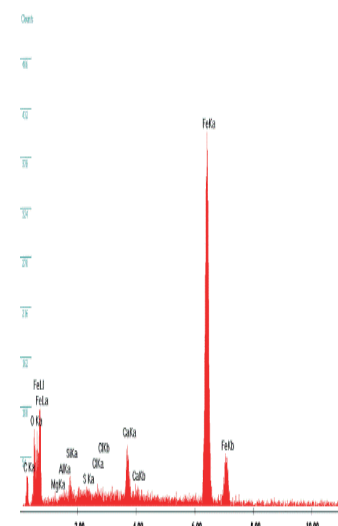
In Fig. 4 the much longer segment of passive film is shown, but of much more irregular form that in the case of older one [Fig. 5]. The changes of its chemical composition is the same as was demonstrated in Figs. 3a – 3c. However, the very interesting composition has the point 4, located in the cement matrix. It is



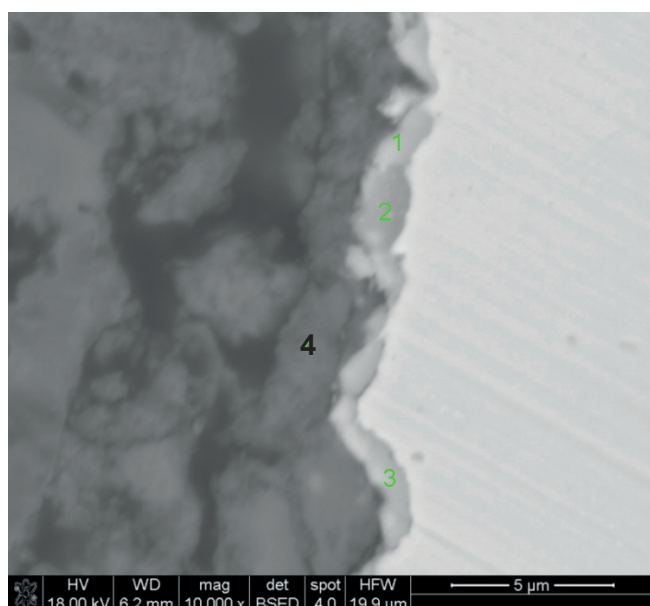
Rys. 3a. Uwodniony żelazian wapnia, punkt 1
Fig. 3a. Hydrated calcium ferrite in point 1



Rys. 3b. Punkt 3, stal z bardzo małą zawartością wapnia
Fig. 3b. Point 3, steel with very low calcium ions content



Rys. 3c. Punkt 2, stal z większą zawartością jonów wapnia w porównaniu z punktem 3
Fig. 3c. Point 2, steel with higher calcium ions content comparing to point 3



Rys. 4. Dłuższy odcinek warstewki pasywacyjnej powstałej po 3 miesiącach

Fig. 4. Longer segment of passive film formed after 3 months.

złożone z uwodnionego żelazianu wapnia, które pokazano czarną strzałką. Jest to dowód dyfuzji jonów żelaza do matrycy cementowej i ich reakcji z jonami wapnia. Równocześnie, można wysunąć przypuszczenie, że stosunkowo krótki okres eksploatacji betonu – trzydzieści lat, kiedy warstewka pasywacyjna nie jest uszkodzona, dyfuzja jonów wapnia jest utrudniona i z tego względu jony te nie występują w tej warstewce.

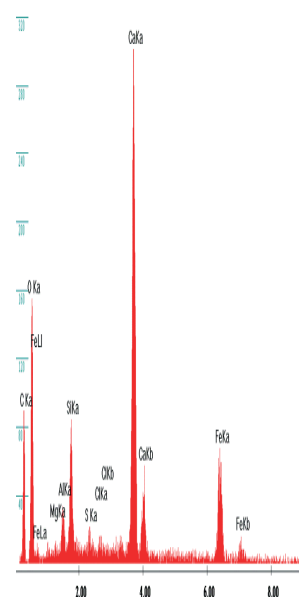
Inny przykład ładnej warstewki pasywacyjnej, po 30 latach eksploatacji zbrojonego betonu pokazano na rysunku 6, co również potwierdza przypuszczenia, że spękania z małymi przesunięciami tej warstewki, zostały spowodowane przez szlifowanie powierzchni próbek. Pod tą warstewką występuje warstwa C-S-H z dużą zawartością jonów żelaza, praktycznie przekształcona w uwodniony żelazian wapnia, oznaczona punktem 1. Jej mikroanalizę rentgenowską pokazano na rysunku 6c.

Punkt 2 ma niezmienny skład warstewki pasywacyjnej, tylko ze śladową ilością jonów wapnia [rysunek 6b]. Można stwierdzić, że dyfuzja jonów wapnia do warstewki pasywacyjnej jest znacznie mniej zaawansowana od dyfuzji jonów żelaza do matrycy cementowej.

Punkt 3 [rysunek 6a] znajduje się około 10 μm dalej w matrycy cementowej niż punkt 1, co powoduje znaczną różnicę w zawartości jonów żelaza, która w punkcie 3 jest bardzo mała.

Mikroanalizy wykazują, że w tym okresie eksploatacji, to znaczy w ciągu 30 lat przeważa dyfuzja jonów żelaza, a jony wapnia mają bardzo mały wpływ na skład warstewki pasywacyjnej.

W matrycy cementowej można znaleźć brownmilleryt, który nie uległ hydratacji [rysunek 7], co jest typowe dla starych betonów, nawet po 80 latach eksploatacji (10).



Rys. 4a. Faza C-S-H [punkt 4] z dużą zawartością jonów żelaza

Fig. 4a. C-S-H phase [point 4] with high iron ions content

C-S-H phase with high iron ions content [Fig. 4a.] C-S-H phase with different content of iron ions can be found in cement matrix. It is the confirmation that iron ions diffusion from steel into cement matrix is occurring relatively very early, practically simultaneously with the passive film formation. Passive film is also much more developed in this section of steel.

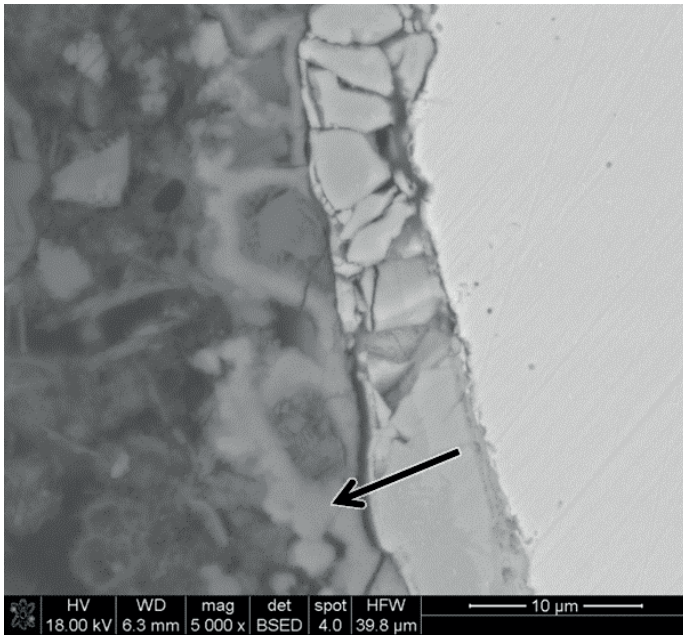
4. ITZ composition in reinforced concrete after 30 years of exploitation

The examination of old reinforced concrete after thirty years of exploitation have shown that the passive film is practically not destructed. It remains on the steel in a whole distance, without change of thickness – Fig. 5. However, in some places this passive film is cracked, but it can be supposed that it is caused by the specimens polishing. Under this film and in the cement matrix the “paths” of hydrated calcium ferrite –black arrow, is clearly visible. It is the proof of the iron ions diffusion into the cement matrix and their reactions with calcium ions. Simultaneously it seems that in the “early” – thirty years of reinforced concrete exploitation, when the passive film is practically not destructed, the calcium ions diffusion is more difficult and these ions cannot be find in this film.

Another example of beautiful passive film, after 30 years of reinforced concrete exploitation, is shown in Fig.6 and the idea that the cracks with small displacements are caused by the polishing of the specimens, cannot be rejected.

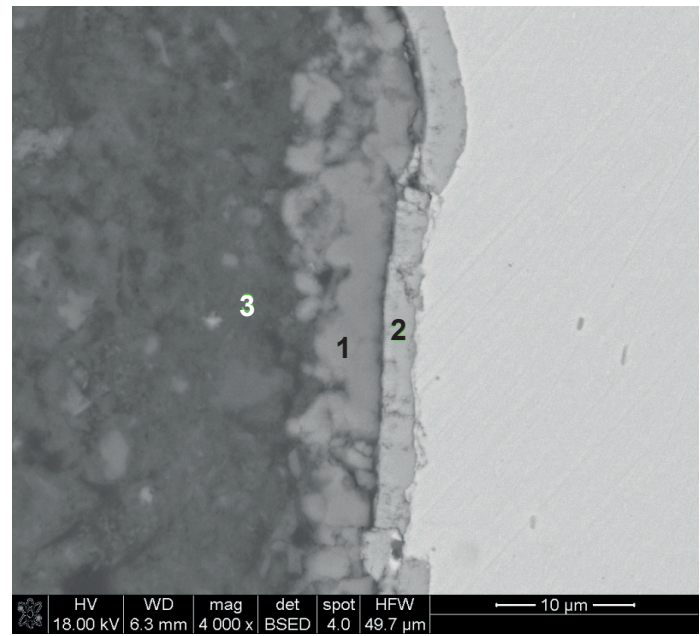
Under this film the layer of C-S-H with high iron ions content, practically transformed in hydrated calcium ferrite, is marked by point 1. Its X-Ray microanalysis is presented in Fig. 6c.

Point 2 has the normal composition of passive film, with only the trace of calcium [Fig. 6b]. It can be stated that the calcium ions



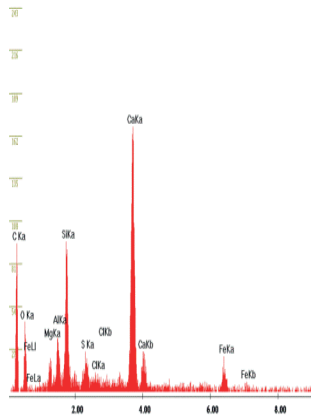
Rys. 5. Warstewka pasywacyjną na stali w żelbecie po 30 latach eksploatacji, jasno szare „ścieżki” uwodnionego żelazianu wapnia pokazano strzałką (11)

Fig. 5. Passive film on steel in reinforced concrete after 30 years of exploitation, the „routs” of hydrated calcium ferrite—light grey, is shown by arrow (11)



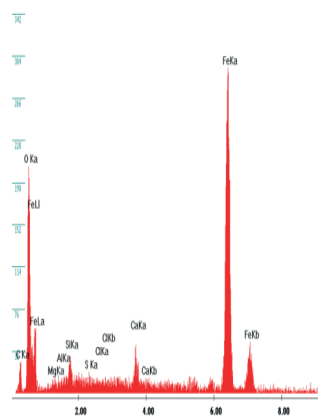
Rys. 6. Strefa przejściowa w żelbecie po 30 latach eksploatacji, jaśniejsza warstwa matrycy cementowej składa się z C-S-H praktycznie przeobrażonej w CFH [Rys. 6c].

Fig. 6. ITZ of 30-years old reinforced concrete, clearer layer of cement matrix is C-S-H practically transformed in CFH [Fig. 6c].



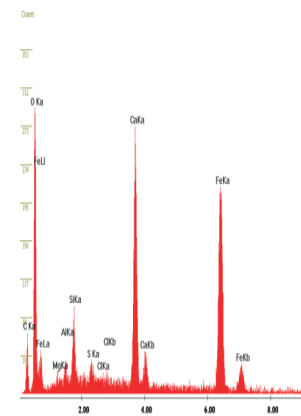
Rys. 6a. Punkt 3. C-S-H z bardzo małą zawartością jonów żelaza

Fig. 6a. Point 3. C-S-H with very low iron ions content



Rys. 6b. Punkt 2, warstewka pasywacyjna z małą zawartością żelaza i śladami krzemionki

Fig. 6b. Point 2, passive film with low calcium ions content and trace of silica



Rys. 6c. Punkt 1, Transformacja C-S-H w uwodniony żelazian wapnia

Fig. 6c. Point 1, C-S-H final transformation into hydrated calcium ferrite

W zbrojonym betonie po 40 latach eksploatacji warstewka pasywacyjna była znacznie bardziej zniszczona niż po 30 latach. Była popękana i powstały luki pomiędzy stalą oraz matrycą cementową – rysunek 8. Jednak nie było obcych jonów w stali [punkty 1 i 2] i w warstewce pasywacyjnej. Matryca cementowa składała się z warstwy wodorotlenku wapnia [punkt 5], a po niej występowała bardzo porowata strefa, złożona głównie z C-S-H [punkty 6 i 7]. W tej fazie nie znaleziono jonów żelaza – rysunek 8a.

Skład chemiczny mikroobszaru oznaczonego punktem 5 wskazuje na przemianę portlandytu w uwodniony żelazian wapnia, w wyniku reakcji jonów żelaza z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ po ich dyfuzji do tej strefy – rysunek 9c. Jest to druga „droga” powstawania uwodnionego żelazianu wapnia.

diffusion into the passive film is much less advanced than the iron ions diffusion into cement matrix.

Point 3 (Fig. 6a) is located about $10\ \mu\text{m}$ further in the cement matrix than point 1 and there is a high difference in iron ions content, which in point 3 is very low.

The analyses are showing that in this period i.e. thirty years, the iron ions diffusion is predominant and the calcium ions has very low influence on the composition of passive film.

In cement matrix the unhydrated brownmillerite was found (Fig.7), which is typical in old concrete, even after 80 years of exploitation [10].

Mikroanalizy rentgenowskie w punktach 2 do 5 pokazane na rysunku 10, pokazały klasyczny skład niezmięnionej warstewki pasywacyjnej. Punkt 6 znajduje się w fazie C-S-H, która jest w zaawansowanej fazie przemiany w uwodniony żelazian wapnia, a w punkcie 8 występuje mniejsze zaawansowanie tego procesu [rysunek 10a].

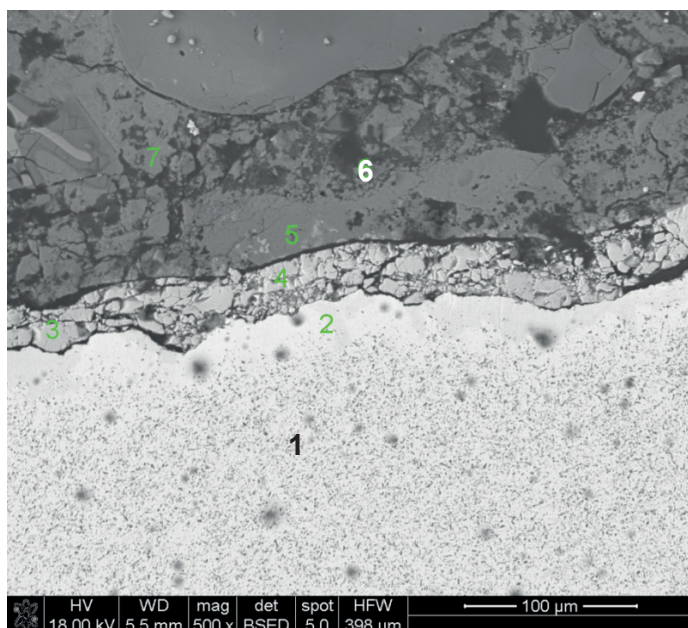
W punkcie 9 pokazano na rysunku 11 przemianę warstewki pasywacyjnej w uwodniony żelazian wapnia – rysunek 11a. W punkcie 10 widać przemianę strefy portlandytu pod wpływem dyfuzji jonów żelaza.

Bardzo blisko warstewki pasywacyjnej widać zniszczenie strefy portlandytu głównie w wyniku dyfuzji jonów żelaza i, jak to pokazuje punkt 5 – rysunek 9c, jest to druga „droga” powstawania uwodnionego żelazianu wapnia.

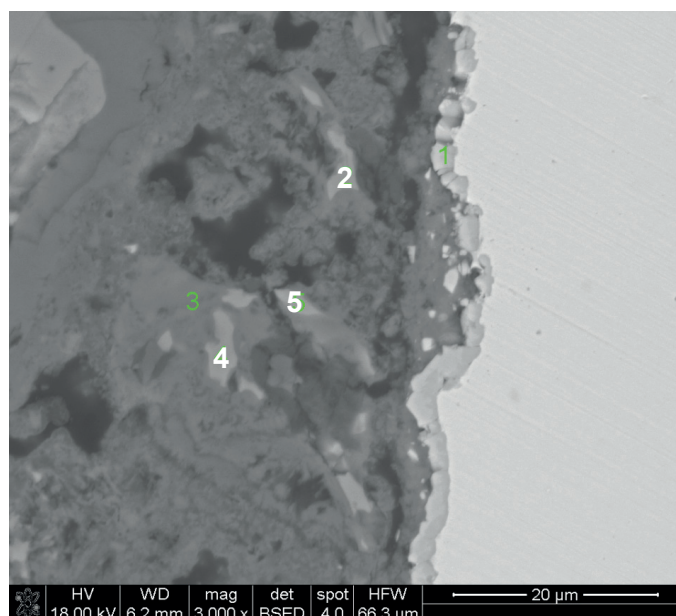
6. Badania składu strefy przejściowej za pomocą termicznej analizy

Analiza termiczna jest bardzo dobrą metodą do oznaczania składu fazowego zaczynu cementowego, lub nawet matrycy cementowej w betonie. Jest wiele prac, które potwierdzają przydatność tej metody, a szczególnie monografia Pichniarczyka (12) wykazująca zalety analizy termicznej w analizie zawartości faz amorficznych. W związku z tym zastosowano także tę metodę do analizy składu fazowego strefy przejściowej stali z matrycą cementową. Przykładowe krzywe uzyskane w tych doświadczeniach pokazano na rysunkach 12 do 14.

Na wszystkich krzywych DTA/DTG/TG lub DTA/TG, pokazanych na rysunkach 12 – 14, występują analogiczne piki. Jeżeli nie będziemy brali pod uwagę piku przemiany polimorficznej kwarcu w około 570°C to są następujące piki na tych krzywych, związane z rozkładem faz zawartych w próbkach. W zakresie temperatur



Rys. 8. Strefa przejściowa stal – matryca cementowa po 40 latach
Fig. 8. ITZ steel-cement matrix in concrete after 40 years

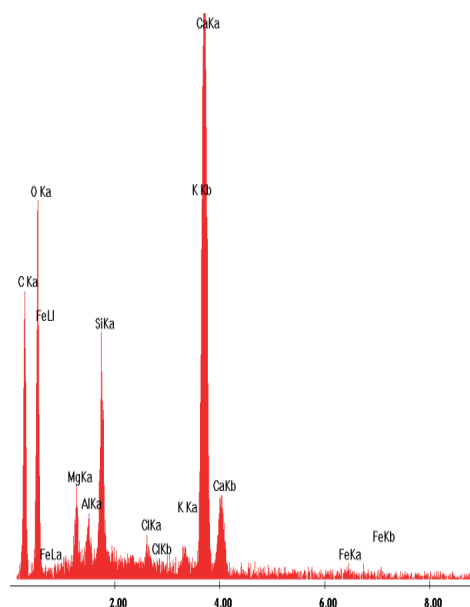


Rys. 7. Punkty 2, 4, 5 brownmillerit
Fig. 7. Points 2, 4, 5 brownmillerite

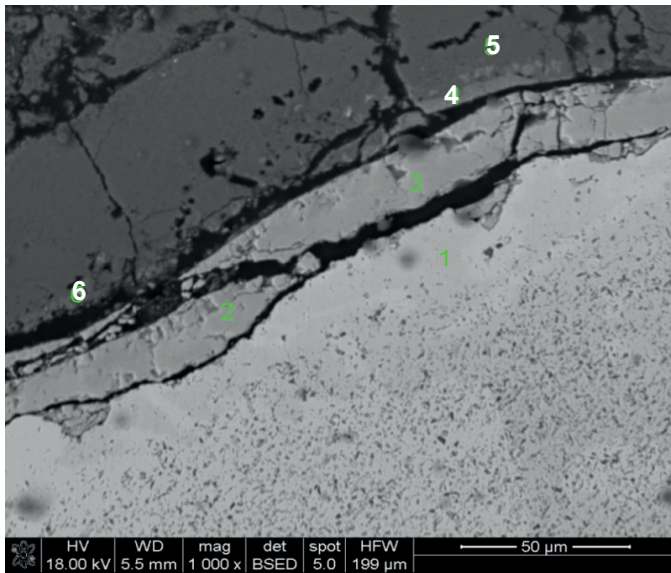
5. ITZ composition after 40 years of exploitation

In the reinforced concrete after 40 years of exploitation the passive film was much more destroyed than after 30 years. It was totally cracked and some very small slits between steel and cement matrix were formed – Fig. 8. However, there were no foreign ions in steel [points 1 and 2] and in passive film. Cement matrix was composed of calcium hydroxide layer [point 5], after which a very porous part in this matrix was present, containing principally C-S-H [points 6 and 7]. In this phase no iron ions was found – Fig. 8a.

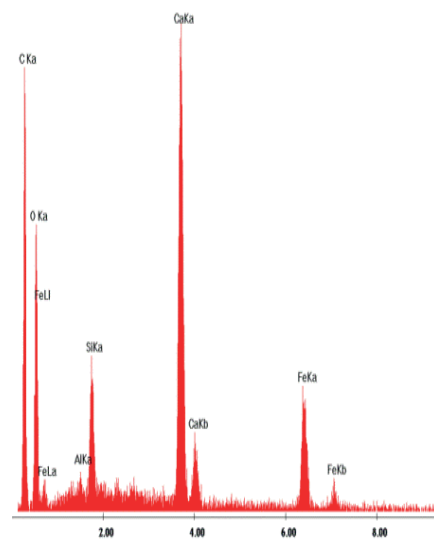
In another part of ITZ the passive film was much less destroyed and contained lower cracks content [Fig. 9]. However, the slits were more opened in some parts of the interface. Steel [point 1]



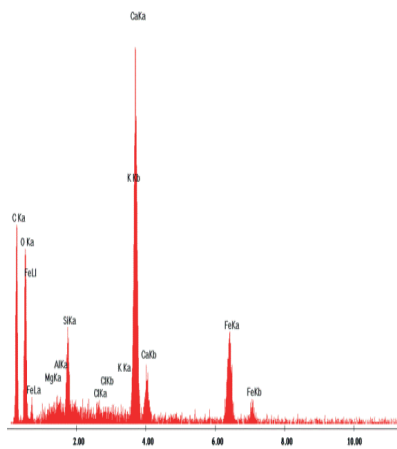
Rys. 8a. Mikroanaliza punktu 6. C-S-H bez jonów żelaza
Fig. 8a. Microanalysis of point 6. C-S-H without iron ions



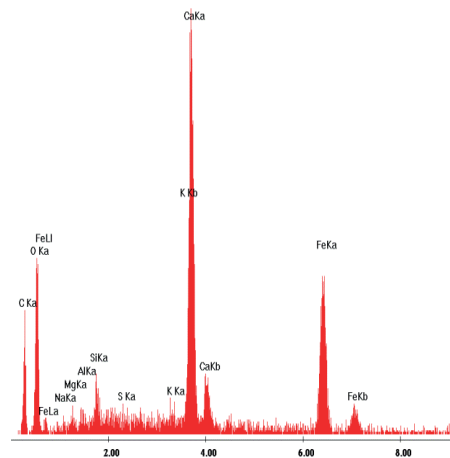
Rys. 9. Inny obszar strefy przejściowej
 Fig. 9. Another part of ITZ



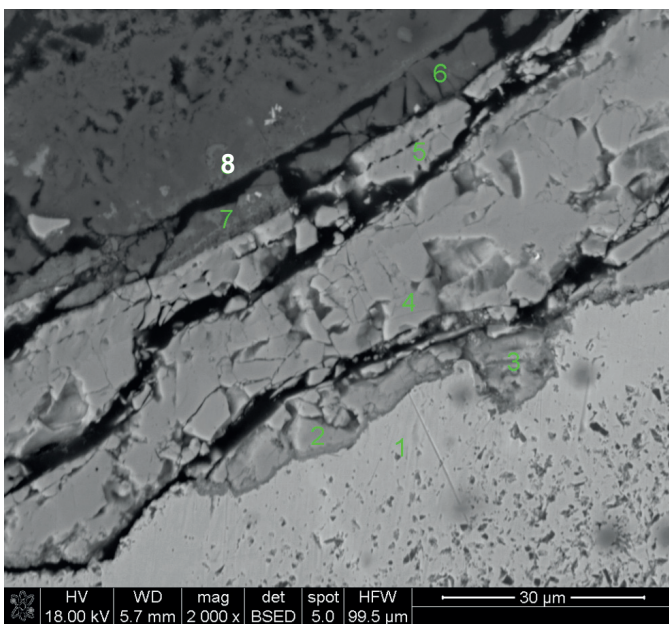
Rys. 9a. Punkt 4. Faza C-S-H z dużą zawartością żelaza
 Fig. 9a. Point 4. Phase C-S-H with high iron ions content



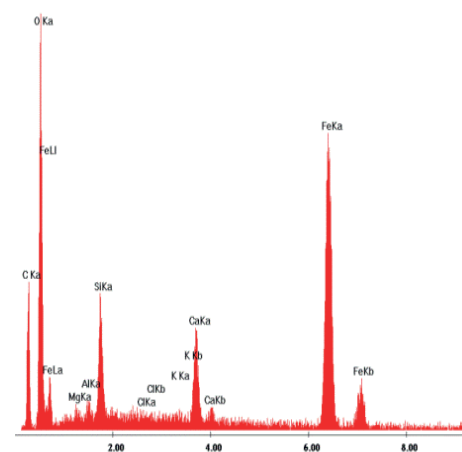
Rys. 9b. Punkt 6, średnio zaawansowana transformacja C-S-H w CFH
 Fig.9b. Point 6, the medium stage of transformation of C-S-H into CFH



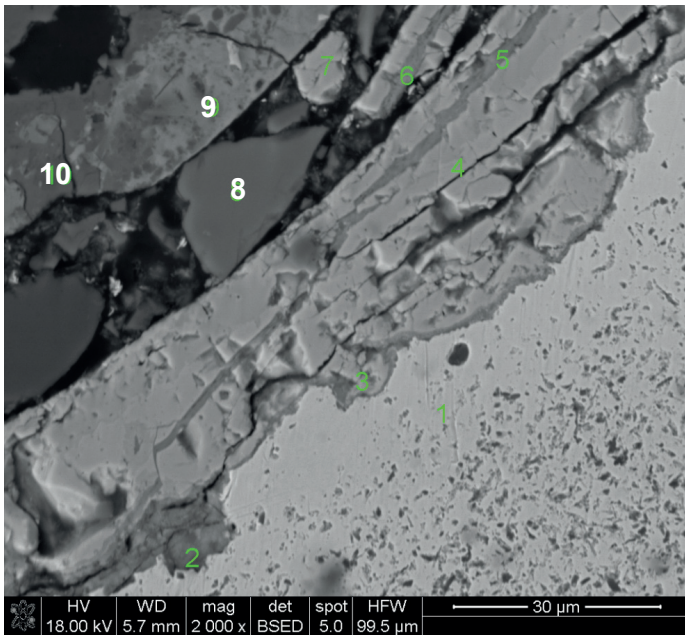
Rys. 9c. Punkt 5. Przemiana portlandytu w uwodniony żelazian wapnia w wyniku reakcji jonów wapnia i żelaza
 Fig. 9c. Point 5. The transformation of Portlandite in hydrated calcium ferrite as a product of calcium and iron ions reaction



Rys. 10. Gruba warstwa pasywacyjna, z podłużnymi pęknięciami
 Fig. 10. The large passive film, with longitudinal cracks



Rys. 10a. Punkt 8. Znaczne zaawansowanie przemiany C-S-H w CFH
 Fig. 10a. Point 8. The relatively high transformation of C-S-H into CFH



Rys. 11. Małe ziarenko piasku – punkt 8

Fig. 11. Small sand particle – point 8

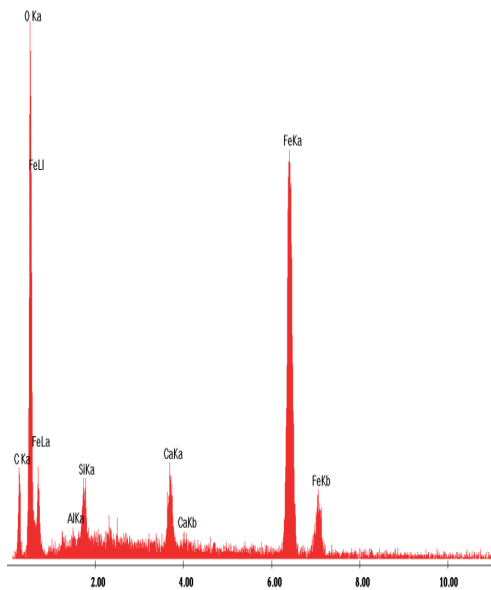
and passive film [points 2 and 3] no foreign ions were containing. Point 4 was practically hydrated calcium ferrite formation of C-S-H, thus with relatively high silica content – Fig. 9a. Point 5, as well as large nonporous layer was the portlandite zone, unchanged from classic interface steel – cement matrix composition, shown in Fig. 1.

In point 5 there is the transformation of portlandite zone into hydrated calcium ferrite by the reaction of iron ions caused by their diffusion – Fig 9c.

It is the second rout of hydrated calcium ferrite formation.

The microanalysis in points 2 – 5, presented in Fig. 10, have shown the composition of unchanged passive film. Point 6 is the C-S-H phase in the state of advanced transformation in hydrated calcium ferrite and in points 8 the lower advancement of this transformation was found [Fig.10a].

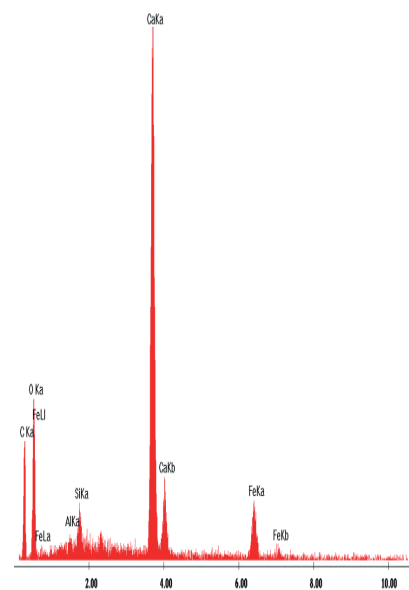
In point 9 – Fig. 11 the process of passive film transformation into hydrated calcium ferrite is shown [Fig. 11a]. In point 10 [Fig. 11b] the beginning of portlandite zone transformation, caused by iron ions diffusion is presented.



Rys.11a. Punkt 9. Warstewka pasywacyjna ze stosunkowo dużą zawartością jonów wapnia i krzemu

Fig. 11a. Point 9. The passive film with relatively high content of calcium and silicon ions

100°C – 110°C występuje pik rozkładu fazy C-S-H, a w około 160°C dehydroksylacji uwodnionego glinianu CAH_{10} i w 180°C rozkładu hydratu C_2AH_8 . Tę ostatnią temperaturę podaje George (13). W przypadku badanych próbek można założyć, że jest to temperatura dehydroksylacji uwodnionego żelazianu wapnia. W temperaturze około 460°C występuje pik dehydroksylacji wodorotlenku wapnia, a piki w zakresie od 700°C – rysunek 13 do 790°C – rysunek 14 są związane z dysocjacją $CaCO_3$.



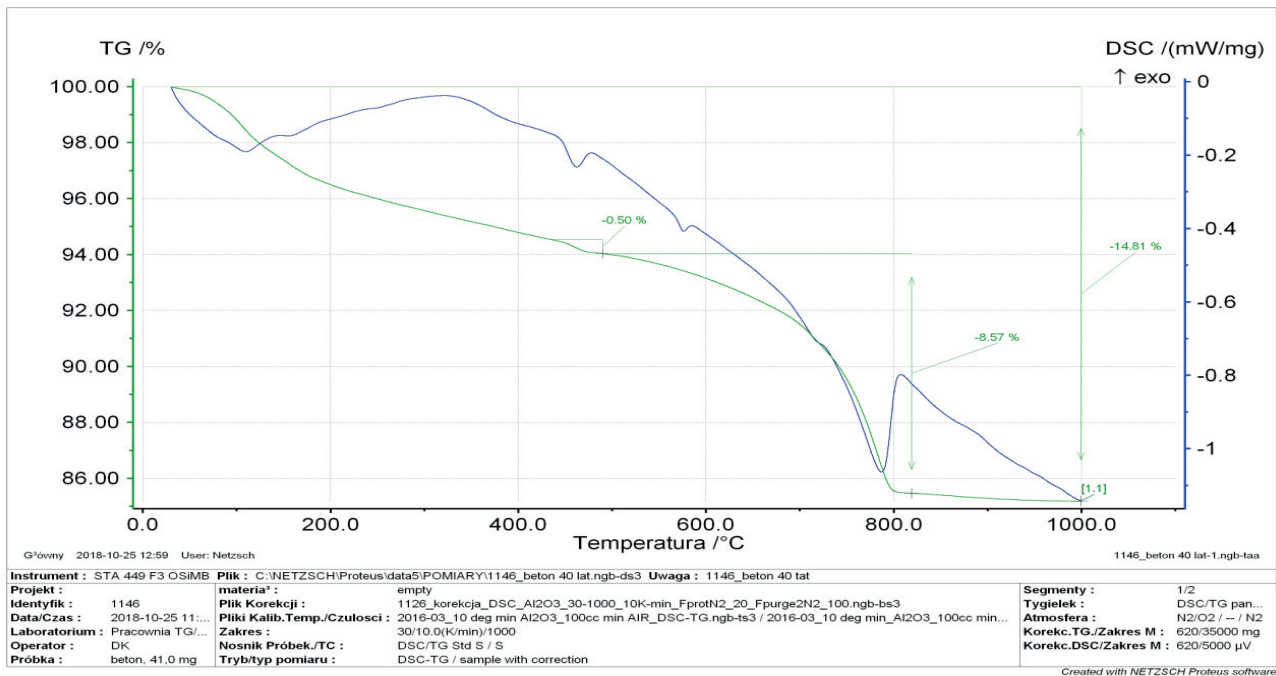
Rys. 11b. Punkt 10. Początek przemiany portlandytu przez jony żelaza

Fig. 11b. Point 10. The beginning of Portlandite zone transformation by iron ions

Very nearly the passive film portlandite zone destruction can be seen, principally also by iron ions diffusion and, as it was shown in point 5 – Fig. 9c ; it is the second rout of hydrated calcium ferrite formation.

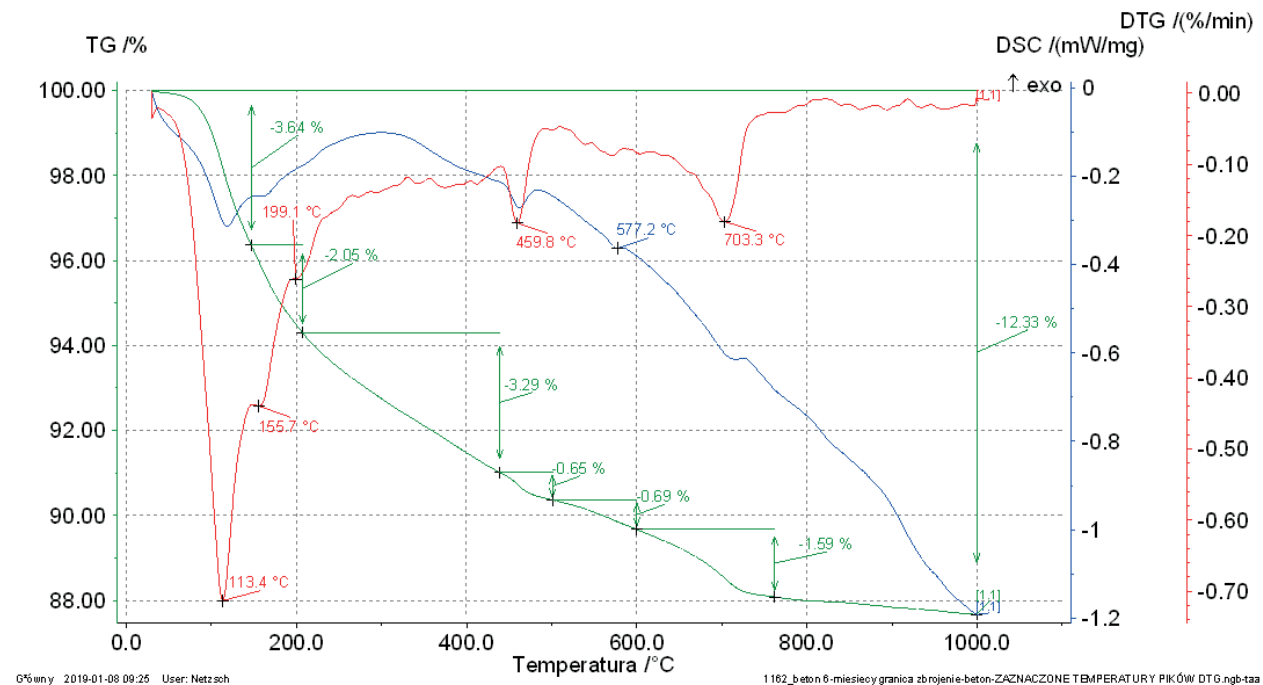
6. The composition of ITZ determination with DTA/DTG

Thermal analyses are a very appropriate method for phase composition of cement paste or mortar determination. There are many papers which are giving a good proof of this statement, particularly



Rys. 12. Krzywe DTA/TG próbek przygotowanych z betonu zbrojonego po 3 miesiącach przechowywania w laboratorium w temperaturze 20°C i WW = 60%

Fig. 12. DTA/TG curves of the specimen prepared of the concrete after 3 months of curing in laboratory at 20°C and RH = 60%

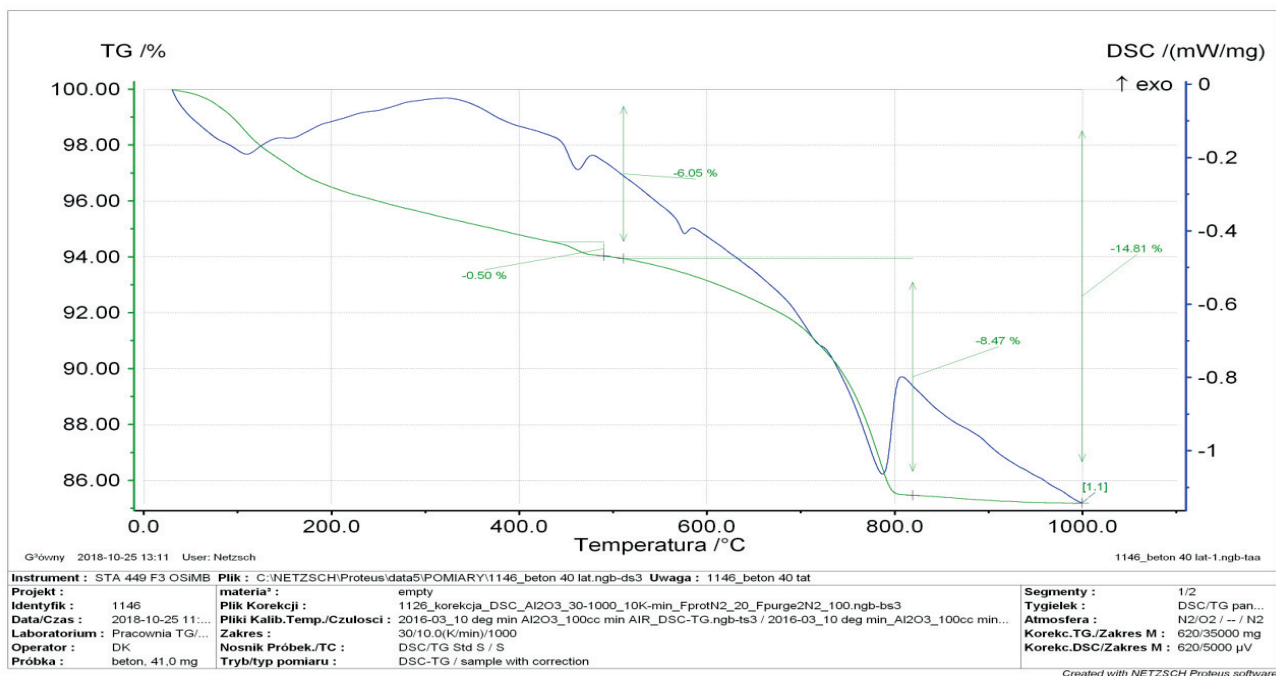


Rys. 13. Krzywe DTA/DTG próbek przygotowanych ze zbrojonego betonu po 6 miesiącach przechowywania w powietrzu o temperaturze około 20°C i WW = 60%

Fig. 13. DTA/DTG/ curves of the specimen prepared of the concrete after 6 months of curing in laboratory at 20°C and RH = 60%

Występują pewne różnice w temperaturach występowania pików na krzywych termicznych pokazanych na rysunkach 12–14, które można zaakceptować, jeżeli uwzględnimy liczne czynniki, które mają wpływ na te temperatury. Najważniejszymi mogą być prawdopodobnie stopień krystaliczności, bowiem formy amorficzne będą rozkładały się zawsze w niższej temperaturze.

the Pichniarczyk (12) monography which the advantages of thermal analysis in identifying the amorphous phases is showing. Thus we decided to use also this method for the phase composition analysis of the interface zone of steel bars with cement matrix. Exemplary thermal analyses results are presented in Figs. 12–14.



Rys. 14. Krzywe DTA/TG próbki betonu zbrojonego po 40 latach eksploatacji

Fig. 14. The DTA/TG curves of the specimen from 40-years concrete

Najważniejszy wniosek, jaki wynika z krzywych termicznych jest występowanie pików w okolicy 160°C, który jest dowodem na zawartość w próbkach uwodnionego żelazianu wapnia, w strefie przejściowej stali z matrycą cementową. Rentgenografia nie może być wykorzystana w tych badaniach, bowiem ten hydrat musi być praktycznie bezpostaciowy, lub utworzone krystale będą bardzo małe.

7. Wnioski

Biorąc pod uwagę wyniki badań strefy przejściowej zawarte w tym artykule i doświadczenia opisane we wcześniejszej pracy (11) można postawić następujące wnioski:

- Przeciwnie do hipotezy Arligue i in. (2) stalowe pręty zbrojenia reagują z matrycą cementową w betonie i strefa przejściowa ulega szeregowi przemianom.
- Pierwsze dyfundują jony żelaza do matrycy cementowej, co łączy się z utworzeniem uwodnionego żelazianu wapnia w tej matrycy, już po trzech miesiącach dojrzewania betonu.
- Występują dwie "drogi" powstawania uwodnionego żelazianu wapnia: reakcja jonów wapnia i żelaza w strefie zajmowanej początkowo przez portlandyt w niezmienionej strefie przejściowej. Drugą jest przemiana fazy C-S-H przez jony żelaza, które podstawiają stopniowo krzem w strukturze tej fazy.
- Nieco później dyfundują jony wapnia do warstewki pasywacyjnej, a nawet do stali powoduje powstawanie uwodnionego żelazianu wapnia z dalszą zmianą składu fazowego strefy przejściowej.
- Jednak, nawet po osiemdziesięciu latach eksploatacji betonu wiązanie stali z matrycą cementową jest bardzo dobre i zmierzona wytrzymałość leży w zakresie 3 MPa do 4 MPa.

In all DTA/DTG/TG or DTA/TG curves, shown in the Figs. 12–14, the very similar peaks can be found. If we do not take into account quartz polymorphic transformation at about 570°C there are the following peaks, linked with hydrated phases destruction in the DTA/DTG curves. At about 100°C – 110°C there is a peak of the destruction of C-S-H phase, at about 160°C for hydrated calcium aluminate CAH_{10} dehydroxylation and at 180°C the C_2AH_8 hydrate decomposition. The last temperature of this hydrated calcium aluminate decomposition can be found in George (13) paper.

In the case of these specimens it can be supposed that it is the dehydroxylation of hydrated calcium ferrites. At about 460°C the peak of calcium hydroxide dehydroxylation is formed and the peak at the range of 700°C– Fig. 13 to 790°C – Fig. 14 is linked with the dissociation of $CaCO_3$.

There are some differences of the peaks temperature in these curves, presented in the Figs. 12–14, which are acceptable if we take into account the many factors having influence on this temperature. The main can be probably the degree of crystallinity and the amorphous form will decompose always at lower temperature.

The most important result of the calorimetric investigation is the peak at 160°C which is a proof that the hydrated calcium ferrite is formed in the interfacial zone. The XRD analysis cannot be applied for this purpose, because this hydrate must be practically amorphous, or alternatively the very small crystallites can be formed.

7. Conclusions

Taking into account the results of the interfacial transition zone examination contained in this paper and also the results of our previous studies [11] the following conclusions can be drawn:

- Wszystkie te procesy zmieniły całkowicie skład strefy przejściowej, jednak bez zwiększenia porowatości tej strefy i z zachowaniem dobrego wiązania prętów stalowych z matrycą cementową w betonie.
- Powstawanie warstewki pasywacyjnej następuje powoli, prawdopodobnie natychmiast po rozpoczęciu procesu dojrzewania betonu. W betonie po trzech miesiącach dojrzewania zbrojonego betonu około 30% powierzchni prętów stalowych jest już pokryte warstewką pasywacyjną. Po trzydziestu latach warstewka pasywacyjna pozostaje nieuszkodzona, lecz po 40 latach początki niszczenia tej warstewki zaczynają być widoczne. Natomiast po 80 latach ta warstewka jest już praktycznie całkowicie zniszczona.
- Pomimo zniszczenia warstewki pasywacyjnej nie znaleziono nawet śladów powstawania rdzy, nawet w próbkach betonu po 80 latach eksploatacji. Beton jest szczelny i nie natrafiono na warstwy zdekarbonizowane.

Podziękowanie

Autorzy wyrażają wdzięczność Pani Profesor Pacewskiej za wiele cennych uwag i poprawek.

Literatura / References

1. Sagoe-Crentsil KK, Glasser FP. In: Page CL, Treadaway KW, Bamforth PB, editors. Corrosion of Reinforcement in Concrete. London: Elsevier; 1990. p. 74
2. Arligue G, Grandet J, Ollivier JP, Mat Constr. 1985;18:263
3. Chandra S. Properties of concrete with mineral and chemical admixtures. In: Bensted J, Barnes P, editors. Structure and Performance of Cements, 2nd ed. London, New York: Spon Press; 2002. pp 140-85.
4. Bentur A, Diamond S, Mindess S. Cracking processes in steel fiber reinforced cement paste. Cem Concr Res. 1985;15 :331-42.
5. Bentur A, Diamond S, Mindess S. The microstructure of the steel fibre-cement interface. J Mater Sci. 1985;20:3610-20.
6. Diamond S, Huang Cem. Concr. Res..The ITZ in concrete – a different view based on image analysis and SEM observations. 2001;23:179-88.
7. Uchikawa H, Sawaki D, Hanehara S. Influence of kind and added timing organic admixture on the composition, structure, and property of fresh cement paste. Cem Concr Res. 1995;25:353-64.
8. Scrivener KL. In: Skalny JP, editor. Material Science of Concrete. Ohio: American Ceramic Society; 1989. pp. 127- 57.
9. Garbacik A, Grzeszczyk S, Kurdowski W. 54th Scientific Conf. KILW PAN, v.5, p. 283, Krynica, Poland 2008.
10. Kurdowski W, Tracz T, Śliwiński J, Properties of the concrete pavement of a section of German motorway built in 1935 in the vicinity of Gliwice. Cement Wapno Beton. 2017;6:517-27.
11. Kurdowski W., Changes of the Interfacial Transition Zone of steel bars and cement matrix in the old reinforced concrete, paper sent to 15th ICC, Prague, Czech Republic, September 16-20, 2019
12. Pichniarczyk P., Wpływ wybranych tlenków metali ciężkich na proces wiązania cementu i jego znaczenie w budownictwie. Wydawnictwo PAN, Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej, Kraków 2018.
13. George CM., Industrial aluminous cement. In: Barnes P, editor. Structure and Performance of Cements. London: Applied Science Publishers; 1983. pp. 415-70.

- Contrary to the hypothesis of Arligue et al [2] the steel of the reinforcing bars is reacting with cement matrix of concrete and in the ITZ several transformation are occurring.
- First the diffusion of iron ions is starting into the cement matrix with the formation of hydrated calcium ferrite, already after three months of concrete curing.
- There are two routs of hydrated calcium ferrite formation: the reaction of calcium and iron ions in the zone previously occupied by portlandite in the unchanged ITZ. The second is the transformation of C-S-H phase by iron ions which are substituting gradually the silica.
- Later the calcium ions diffusion in the passive film and even into the steel are occurring with the hydrated calcium ferrite formation which the farther changes of ITZ are causing.
- However, even after eighty years the bond of steel with cement matrix is very good, and measured value is in the range 3 MPa to 4 MPa.
- Thus these processes are totally changed the ITZ composition, however, without porosity increase and with good bond of steel bars with concrete.
- The passive film is starting slowly to be formed probably immediately after the beginning of concrete curing. In the three months curing of reinforced concrete about 30% of steel surface became covered by this film. After thirty years passive film is remaining in the very good state, after forty years the beginning of destruction starts to be visible, but after eighty years became almost totally destructed.
- Despite the passivation film destruction no trace of rust was found even on the steel bars in eighty years old reinforced concrete.

Acknowledgement

The authors present their warm thanks to Professor Pacewska for Her very important remarques and corrections.