

Utjecaj magnezijeva klorida na koroziju betona i čelične armature u betonu

DOI: 10.15255/KUI.2016.011
KUI-1/2017
Izvorni znanstveni rad
Prispjelo 31. ožujka 2016.
Prihvaćeno 20. svibnja 2016.

F. Bikić,* D. Brkić i M. Jovanović

Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale,
Travnička cesta 1, 72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



|| Sažetak

U ovom radu istraživana je utjecaj magnezijeva klorida na koroziju betona i čelične armature u betonu. Za provedbu planiranih istraživanja pripremane su dvije serije cilindričnih uzoraka dimenzija 80 mm × 40 mm, uzorci cementne paste za ispitivanje korozije betona i uzorci cementnog morta s čeličnom armaturom u sredini za ispitivanje intenziteta korozije čelične armature u betonu. Uzorci su pripremljeni uz dva vodocementna omjera (omjer masa vode i cementa), $v/c = 0,5$ i $v/c = 0,7$. Nakon 24 h hidratacije uzorci su izvađeni iz kalupa i potapani u sljedeće otopine: 5 % $MgCl_2$, 5 % $NaCl$, 1 % $MgCl_2$ te destiliranu vodu. Djelovanju navedenih otopina uzorci su izloženi devet mjeseci. Nakon devet mjeseci uzorci cementne paste i cementnog morta analizirani su s ciljem istraživanja korozije betona i čelične armature u betonu. Primjenjujući rendgensku difrakcijsku analizu (XRD) i termičke analize (DTA-TG/DTG), dokazano je da s povećanjem koncentracije $MgCl_2$, kao i s povećanjem vodocementnog omjera, dolazi do povećanja intenziteta korozije na uzorcima cementne paste. Metodama DTA/DTG dokazano je jako agresivno djelovanje Mg^{2+} iona na beton iz otopina $MgCl_2$ viših koncentracija, 5 % $MgCl_2$. Elektrokemijskom metodom potenciodinamičke polarizacije dokazano je da s povećanjem koncentracije $MgCl_2$ i s povećanjem vodocementnog omjera dolazi do povećanja intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u betonu, što je posljedica intenzivnije korozije betona na uzorcima njegovanim u otopinama $MgCl_2$ veće koncentracije i većeg vodocementnog omjera.

|| Ključne riječi

Magnezijev klorid, cementna pasta, cementni mort, korozija betona, korozija čelične armature, XRD, DTA-TG/DTG, potenciodinamička polarizacija

Uvod

Za betonske i armirano-betonske konstrukcije veliku opasnost predstavlja magnezijev klorid. Osnovna reakcija koja se odvija u cementnom kamenu u prisutnosti otopine magnezijeva klorida zasniva se na njegovoj reakciji s kalcijevim hidroksidom, u kemiji cementa znanom kao "portlandit":¹



Kao produkt reakcije (1) nastaje magnezijev hidroksid čija je topljivost mala, 18,2 mg dm⁻³ na sobnoj temperaturi, te se taloži. Vežanje iona OH^- u magnezijev hidroksid praćeno je smanjenjem pH otopine u porama cementnog kamena, do pH = 10. Smanjenje pH betona vodi povećanju intenziteta korozije i betona i čelične armature u betonu. Inače je pH u porama zdravog betona u intervalu od 12,5 do 13,5, zahvaljujući kalcijevu hidroksidu koji nastaje u procesu hidratacije cementa. Visoko alkalna sredina zdravog betona pruža čeliku djelotvornu zaštitu od korozije.^{2,3} Čelična armatura u zdravom je betonu zaštićena filmom oksidiranog željeza, sastava $FeO \cdot OH$ ili Fe_2O_3 , koji u normalnim uvjetima uzrokuje pasivizaciju armature.⁴ Do depasivizacije čelične armature u betonu dolazi i djelovanjem klorida. U prisutnosti klorida "prirodni" pasivni sloj na površini čelične armature razara se kemijskom reakcijom klorida i oksida željeza, također i pri pH > 9,5, čime

agensi korozije, prije svih O_2 , imaju izravan pristup armaturi i proces korozije započinje.⁵

Osim osnovne reakcije (1), u betonu izloženom djelovanju otopine magnezijeva klorida događaju se i drugi reakcije između hidrata minerala cementa i klorida iz $MgCl_2$, kao i iona magnezija. Jedna od potvrđenih reakcija, što pokazuju i rezultati provedenih istraživanja, jest reakcija između hidrata aluminata i klorida koji penetriranjem iz okoline dospijevaju u beton. Najčešći produkt navedene reakcije je monokloraluminat hidrat formule $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, poznat kao Fridelova sol.^{4,6,7,8,9} Navedena reakcija dovodi do korozije betona, što utječe i na koroziju čelične armature u betonu. Predmet istraživanja provedenih u ovom radu je ispitivanje intenziteta korozije betona i čelične armature u betonu u ovisnosti o reakcijama koje se događaju između konstituentata betona, armiranog betona i otopine magnezijeva klorida.

Eksperimentalni dio

Za realizaciju predviđenih ispitivanja usporedno su pripremane dvije vrste uzoraka:

1. cilindrični uzorci cementne paste, upotrijebljeni za ispitivanje korozije betona i
2. cilindrični uzorci cementnog morta u čijoj se sredini nalazi čelična armatura, upotrijebljeni za ispitivanje intenziteta korozije čelične armature u betonu.

* Autor za dopisivanje: V. prof. dr. Farzet Bikić
e-pošta: farzet.bikic@famm.unze.ba, farzet_bikic@yahoo.com

Za pripremu uzoraka cementne paste kao i uzoraka cementnog morta upotrijebljen je portland-cement CEM II/B-W 42,5 N čiji klinker ima sljedeći mineraloški sastav: trikalcijev silikat $w(C_3S) = 66,37\%$, dikalcijev silikat $w(C_2S) = 8,32\%$, trikalcijev aluminat $w(C_3A) = 9,62\%$, tetrakalcijev alumoforit $w(C_4AF) = 10,77\%$. Za pripremu uzoraka cementnog morta s čeličnom armaturom u sredini upotrijebljena je glatka čelična armatura sljedećeg kemijskog sastava: $w(C) = 0,11\%$, $w(Si) = 0,12\%$, $w(Mn) = 0,38\%$, $w(P) = 0,021\%$, $w(S) = 0,012\%$, $w(Cr) = 0,02\%$, $w(Cu) = 0,09\%$, $w(Ni) = 0,04\%$, $w(Mo) < 0,01\%$. Agregat upotrijebljen za spravljanje cementnog morta je standardni pijesak DIN EN 196-1. Uzorci cementne paste predstavljaju cilindrična tijela dimenzija $80\text{ mm} \times 40\text{ mm}$. Uzorci cementnog morta predstavljaju cilindrična tijela dimenzija $80\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ u čijoj sredini je ugrađena čelična armatura promjera oko 6 mm , duljine 120 mm . Prije ugradnje u cementni mort površina čelične armature je očišćena brusnim papirom oznake zrna 120, 180 i 240, odmašćena acetonom, a gornji i donji dio armature premazan je lakom. Površina aktivnog dijela armature iznosila je 9 cm^2 . Odnos masa cementa i agregata prilikom pripreme uzoraka cementnog morta je $1 : 3$. Mort se u slojevima ručno ugrađivao u kalup u čiju sredinu je stavljena čelična armatura. Priprema navedenih uzoraka obavljena je prema postupku koji propisuje norma *JUS U. M1. 044*.¹⁰ Obje serije uzoraka pripremljene su u kalupima uz vodocementne omjere $v/c = 0,5$ i $v/c = 0,7$ te su 24 h njegovane u termostatomu, na temperaturi $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, uz relativnu vlažnost preko 90% . U toj sredini kalupi su držani 24 h do otvaranja. Nakon vađenja iz kalupa uzorci cementne paste potapani su u sljedeće otopine: 5% MgCl_2 , 5% NaCl , 1% MgCl_2 , destiliranu vodu. U iste otopine potapani su i uzorci cementnog morta s čeličnom armaturom u sredini, ali do $\frac{2}{3}$ svoje visine. U navedenim otopinama uzorci su na sobnoj temperaturi ležali narednih 9 mjeseci. Nakon 9 mjeseci uzorci cementne paste vađeni su iz navedenih otopina, osušeni pri $105\text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, hlađeni u eksikatoru te samljeveni. Radi ispitivanja korozije betona, uzorci cementne paste su nakon mljevenja analizirani primjenjujući rendgensku difrakcijsku analizu (XRD) i termičke analize (DTA-TG/DTG). Određivane su faze bitne za ocjenu korozijskog stanja betona. U ovom radu praćene su dvije faze, portlandit i monokloraluminat hidrat. Difrakcijske linije najvećeg intenziteta za portlandit nalaze se kod sljedećih kutova 2θ : $34,1^\circ$ ($I/I_0 = 100\%$), $18,1^\circ$ ($I/I_0 = 74\%$), $47,2^\circ$ ($I/I_0 = 42\%$), $50,8^\circ$ ($I/I_0 = 36\%$). Difrakcijske linije najvećeg intenziteta za monokloraluminat hidrat nalaze se kod sljedećih kutova 2θ : $11,2^\circ$ ($I/I_0 = 100\%$), $22,6^\circ$ ($I/I_0 = 60\%$), $30,9^\circ$ ($I/I_0 = 50\%$).^{9,11}

Mineraloška analiza cementnog klinkera i rendgensko difrakcijske analize uzoraka cementne paste rađene su na difraktometru Siemens D5000. Termičke analize uzoraka (DTA-TG/DTG) cementne paste obavljene su simultanim analizatorom Netzsch STA 409 CD uz programski paket Proteus Analysis. Termičke analize uzoraka provedene su u temperaturnom području od sobne temperature do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ u struji dušika (protok $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) i uz brzinu zagrijavanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Nakon 9 mjeseci djelovanja gore navedenih otopina uzorci cementnog morta s čeličnom armaturom u sredini izvađeni su iz otopina i potapani 24 h u otopinu zasićenu s Ca(OH)_2 . Nakon 24 h navedenim

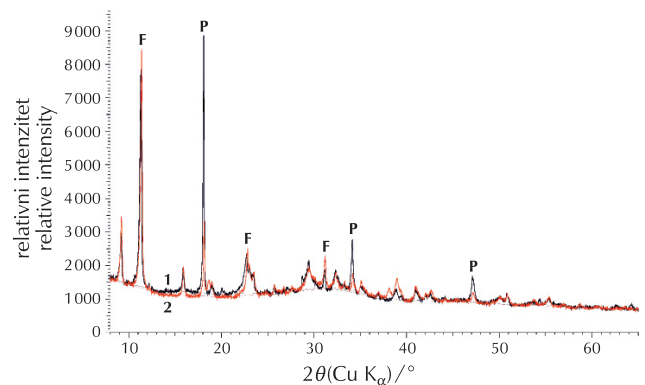
uzorcima je snimana brzina korozije na čeličnoj armaturi, elektrokemijskom metodom potenciodinamičke polarizacije. Obavljeno je skeniranje radnih elektroda, ispitivanih uzoraka u anodnom području, od potencijala otvorenog kruga (E_{ocp}) do 300 mV . Ispitivanje brzine korozije čelične armature u betonu obavljano je potencijostat/galvanostatom Princeton Applied Research 263A-2, programskim paketom PowerCORR®.

Rezultati i rasprava

Zadatak provedenih istraživanja ispitivanje je utjecaja magnezijeva klorida na koroziju betona i čelične armature u betonu. Radi provođenja navedenog zadatka ispitivani su sljedeći utjecajni faktori:

- utjecaj koncentracije MgCl_2 i agresivnog djelovanja iona Mg^{2+} kod viših koncentracija MgCl_2 na brzinu korozije betona i čelične armature u betonu
- utjecaj vodocementnog faktora na brzinu korozije betona i čelične armature u betonu.

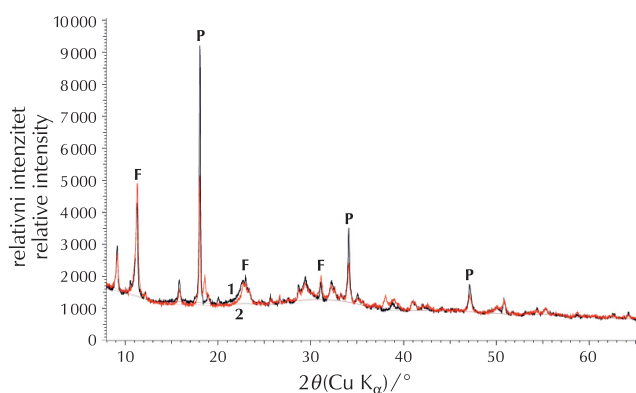
Na slikama 1 i 2 prikazani su komparativni difraktogrami uzoraka s karakterističnim difrakcijskim linijama za određene faze koje prikazuju utjecaj koncentracije magnezijeva klorida na brzinu korozije betona. Na slikama 1 i 2 detektirane su difrakcijske linije portlandita, P, i monokloraluminat hidrata, F. Intenzitet difrakcijskih linija proporcionalan je količini određene mineralne vrste u uzorku koji se ispituje.¹²



Slika 1 – Difraktogrami uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 1% MgCl_2 , 2 – 5% MgCl_2 . Vodocementni omjer, v/c , iznosi $0,7$.

Fig. 1 – X-ray diffractograms of samples treated in solutions of: 1 – 1% MgCl_2 ; 2 – 5% MgCl_2 . Water–cement ratio is $0,7$.

Difrakcijske linije monokloraluminat hidrata, slike 1 i 2, dokazuju da je došlo do reakcije između klorida koji penetrira u beton, odnosno cementnu pastu, i hidrata aluminata. Slike 1 i 2 dokazuju da je s povećanjem koncentracije otopine MgCl_2 došlo do povećanja intenziteta korozije betona. To se može zaključiti na osnovi manjeg intenziteta difrakcijskih linija portlandita i većeg intenziteta difrakcijskih linija monokloraluminat hidrata kod uzoraka cementne paste



Slika 2 – Difraktogrami uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 1 % MgCl_2 ; 2 – 5 % MgCl_2 . Vodocementni omjer, v/c, iznosi 0,5.

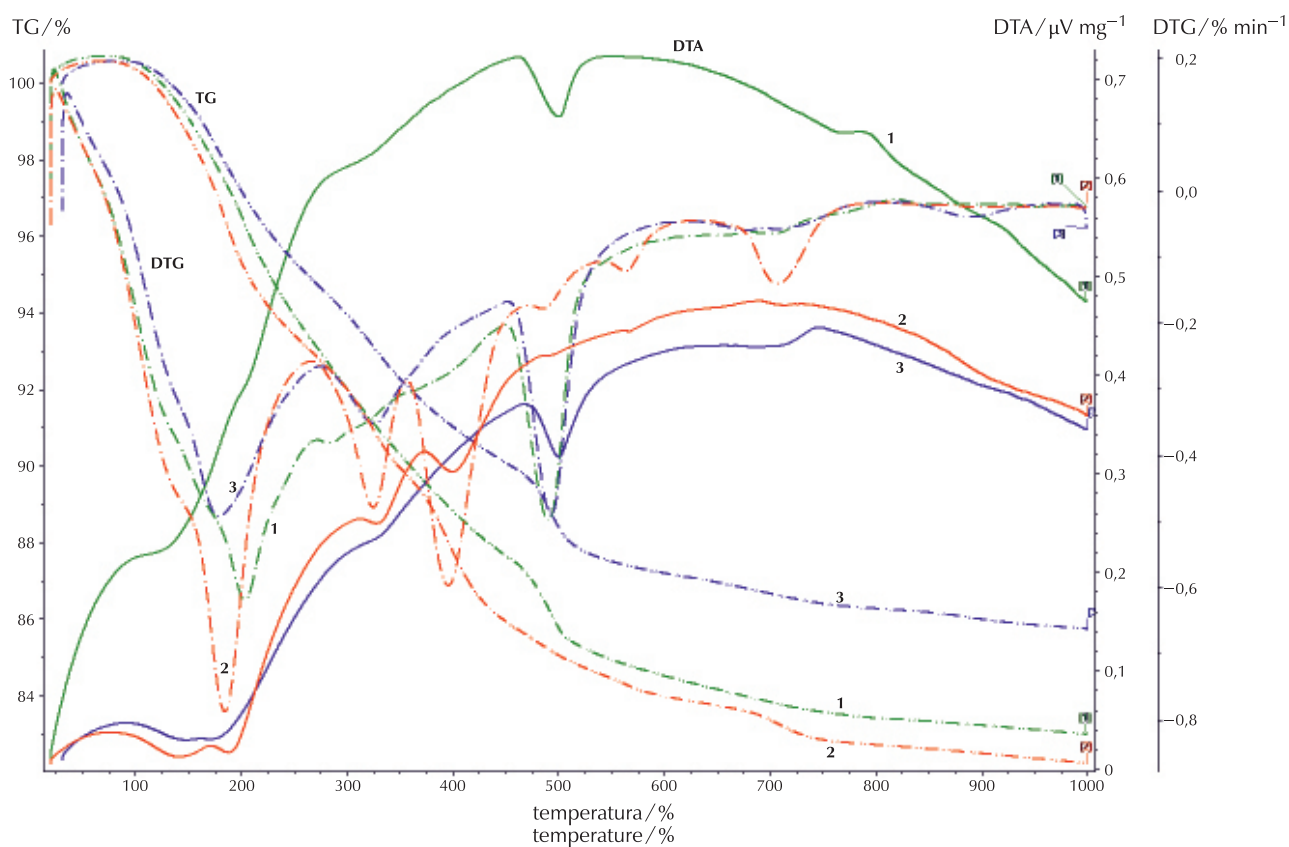
Fig. 2 – X-ray diffractograms of samples treated in solutions of: 1 – 1 % MgCl_2 ; 2 – 5 % MgCl_2 . Water-cement ratio is 0,5.

tretiranih otopinom MgCl_2 udjela 5 % u odnosu na uzorke tretirane otopinom MgCl_2 udjela 1 %. U otopini MgCl_2 veće koncentracije došlo je do veće potrošnje portlandita iz cementne paste. Potrošnja portlandita predstavlja prvi stupanj u procesu korozije betona. Portlandit s MgCl_2 for-

mira CaCl_2 , prema reakciji 1, a poslije CaCl_2 dijelom formira monokloraluminat hidrat, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Da s povećanjem koncentracije MgCl_2 dolazi do povećanja intenziteta korozije betona, dokazuje i slika 3. Na slici 3 prikazane su DTA-TG/DTG-krivulje uzoraka cementne paste tretiranih otopinama MgCl_2 udjela 5 % i 1 % i destiliranom vodom.

Na DTA/DTG-krivuljama može se uočiti nekoliko endotermnih pikova. Za DTA/DTG-krivulje sva tri uzorka definiran je endotermni pik u temperaturnom intervalu između 150 i 220 °C, koji nastaje zbog gubitka vode iz neke od faza nastalih hidratacijom C_3S i C_2S , najvjerojatnije gela C-S-H.⁴ C-S-H je slabo kristalični, gotovo amorfni produkt hidratacije trikalcijska silikata, C_3S . Endotermni pik DTA/DTG u temperaturnom intervalu između 300 i 350 °C pripisuje se razlaganju monokloraluminat hidrata.¹³ Za krivulje DTA/DTG sva tri uzorka karakterističan je jasno definiran endotermni pik s temperaturnim maksimumom na $t \approx 500$ °C, koji se prema literaturnim podacima pripisuje gubitku vode iz portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.^{4,9} Površina endoternog pika proporcionalna je količini određene mineralne vrste u uzorku koji se ispituje. Na slici 3 vidi se da uzorak cementne paste tretiran otopinom MgCl_2 masenog udjela MgCl_2 5 % na krivuljama DTA/DTG pokazuje na $t \approx 500$ °C endotermni



Slika 3 – DTA-TG/DTG-krivulje uzoraka cementne paste. Uzorak tretiran u: 1 – H_2O ; 2 – 5 % MgCl_2 ; 3 – 1 % MgCl_2 . Vodocementni omjer, v/c, iznosi 0,7.

Fig. 3 – DTA-TG/DTG curves of the cement paste samples. Sample treated in: 1 – H_2O ; 2 – 5 % MgCl_2 ; 3 – 1 % MgCl_2 . Water-cement ratio is 0.7.

pik najmanje površine. Suprotno tome, uzorak cementne paste tretiran destiliranom vodom pokazuje na $t \approx 500$ °C endotermni pik najveće površine. Analogno zaključku sa slika 1 i 2 slijedi da povećanje koncentracije $MgCl_2$ vodi smanjenju količine portlandita prisutnog u uzorku cementne paste, odnosno povećanju korozije betona. Također, analizirajući endotermni pik u intervalu temperatura između 300 i 350 °C, slika 3, iz krivulja DTA/DTG vidi se da uzorak cementne paste tretiran otopinom masenog udjela $MgCl_2$ 5 % pokazuje endotermni pik veće površine nego li je slučaj s uzorkom tretiranim otopinom udjela $MgCl_2$ 1 %. Navedeni pik ne pojavljuje se na uzorku držanom u destiliranoj vodi, što je i očekivano. Analogno zaključku sa slike 1 slijedi da povećanje koncentracije $MgCl_2$ vodi k povećanju količine monokloraluminat hidrata u uzorku cementne paste, odnosno povećanju korozije betona.

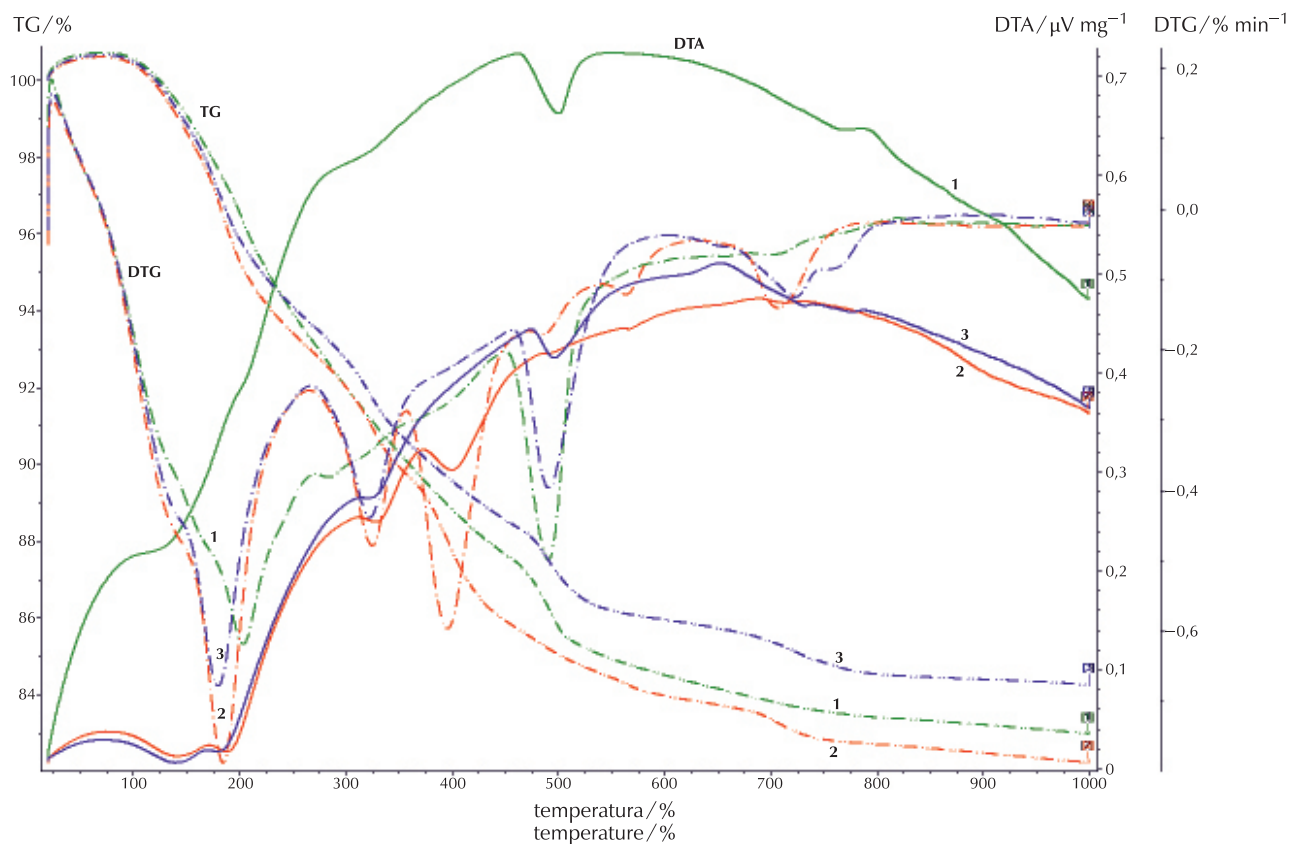
Endotermni pik koji se pojavljuje u intervalu temperatura između 375 i 450 °C, na uzorku tretiranom u otopini $MgCl_2$ udjela 5 % (slika 3), najvjerojatnije predstavlja razlaganje određenih faza koje nastaju razaranjem hidrata cementnog kamena od strane iona magnezija koji difundiraju duboko u beton.

S ciljem dokazivanja tvrdnje o agresivnom djelovanju magnezijevih iona na beton snimljen je termogram uzorka cementne paste tretiranog otopinom NaCl s masenim

udjelom 5 %. Na slici 4 prikazane su krivulje DTA-TG/DTG uzoraka cementne paste tretiranih u otopinama s 5 % $MgCl_2$, 5 % NaCl i destiliranom vodi.

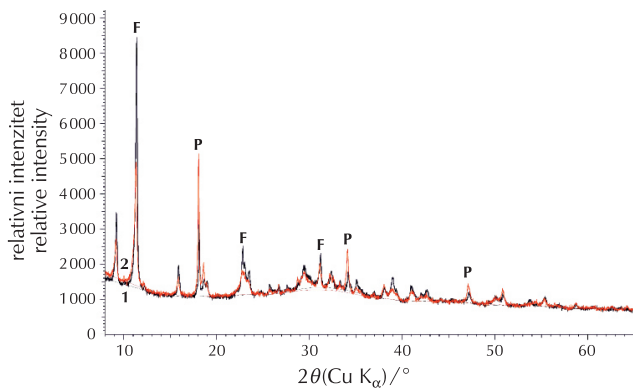
Analizirajući DTA/DTG-pikove uzoraka sa slike 4, jasno je uočljivo da se endotermni pik u temperaturnom intervalu između 375 i 450 °C ne pojavljuje na uzorku tretiranom otopinom udjela NaCl 5 %. Navedeni pik ne nastaje ni na uzorku tretiranom otopinom udjela $MgCl_2$ 1 %, slika 3. Time je dokazano agresivno djelovanje iona Mg^{2+} na beton u otopinama $MgCl_2$ viših koncentracija. To znači da otopina udjela $MgCl_2$ 5 % dovodi do razaranja ne samo $Ca(OH)_2$ i hidrata aluminata nego i drugih hidrata minerala cementa iz uzoraka cementne paste. S druge strane, vidi se da tretiranjem uzorka cementne paste i u otopini udjela NaCl 5 % dolazi do nastajanja monokloraluminat hidrata, odnosno do reakcije između klorida i hidrata aluminata.

Korozija betona se, uz povećanje koncentracije $MgCl_2$, povećava i s povećanjem vodocementnog faktora uzorka tretiranih u otopinama udjela $MgCl_2$ 1 % i 5 % $MgCl_2$, što se vidi sa slika 5 i 6. To se može zaključiti na osnovi manjeg intenziteta difrakcijskih linija portlandita i većeg intenziteta difrakcijskih linija monokloraluminat hidrata kod uzoraka cementne paste tretiranih u otopinama masenih udjela $MgCl_2$ 1 % i 5 % kod većeg vodocementnog omjera $v/c = 0,7$.



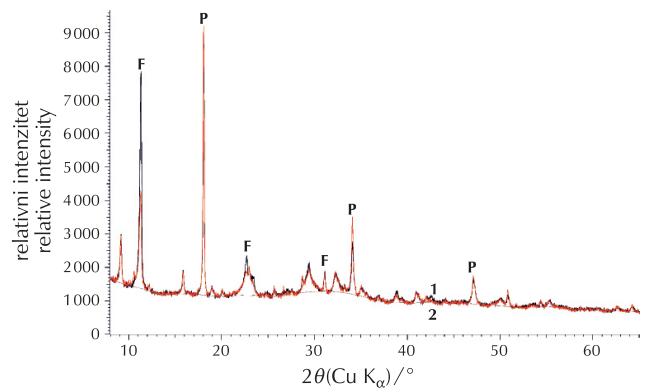
Slika 4 – DTA-TG/DTG-krivulje uzoraka cementne paste. Uzorak tretiran u: 1 – H_2O ; 2 – 5 % $MgCl_2$; 3 – 5 % NaCl. Vodocementni omjer, v/c , iznosi 0,7.

Fig. 4 – DTA-TG/DTG curves of the cement paste samples. Sample treated in: 1 – H_2O ; 2 – 5 % $MgCl_2$; 3 – 5 % NaCl. Water-cement ratio is 0.7.



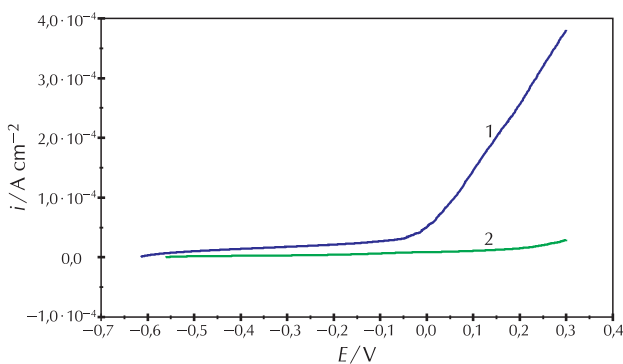
Slika 5 – Difraktogrami uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0,7$; 2 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0,5$

Fig. 5 – X-ray diffractograms of samples treated in solutions of: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0.7$; 2 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0.5$



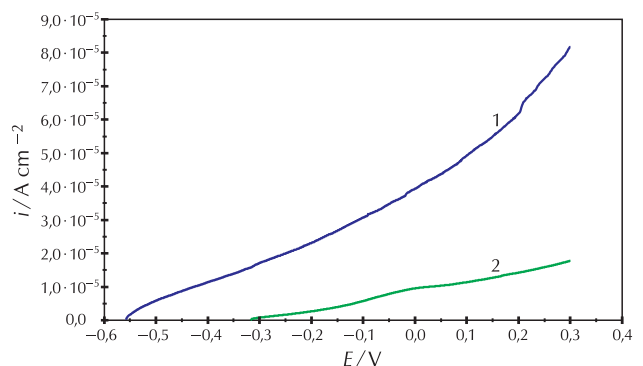
Slika 6 – Difraktogrami uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0,7$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0,5$

Fig. 6 – X-ray diffractograms of samples treated in solutions of: 1 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0.7$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0.5$



Slika 7 – Anodne potenciodinamičke polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0,7$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0,7$

Fig. 7 – Anodic potentiodynamic polarization curves of samples treated in solutions: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0.7$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0.7$



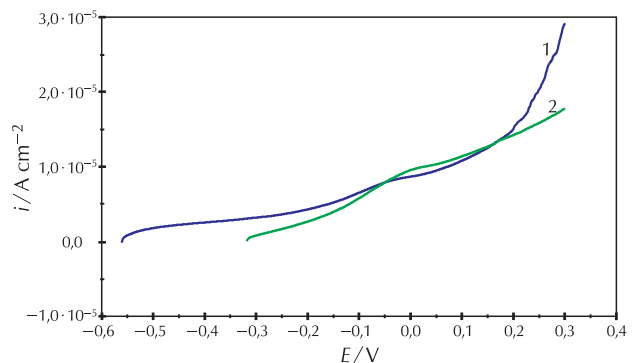
Slika 8 – Anodne potenciodinamičke polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0,5$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0,5$

Fig. 8 – Anodic potentiodynamic polarization curves of samples treated in solutions: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0.5$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0.5$

Osim korozije betona, u ovom radu ispitivana je i korozija na čeličnoj armaturi u betonu, a u ovisnosti o koroziji betona. Utjecaj koncentracije MgCl_2 na brzinu korozije čelične armature u betonu prikazan je na slikama 7 i 8.

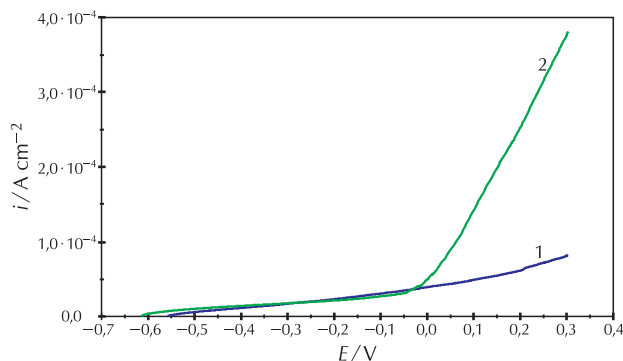
Usporedbom nagiba krivulja anodne polarizacije na dijagramima gustoća struje/potencijal može se ocijeniti korozivna aktivnost na radnim elektrodama. S obzirom na to da je gustoća struje proporcionalna koncentraciji korozivskih produkata, krivulja s većim nagibom pokazuje veću korozivnu aktivnost.¹⁴ Usporedbom anodnih polarizacijskih krivulja na slikama 7 i 8 vidi se da intenzitet korozije na radnim elektrodama (čeličnim armaturama u cementnom mortu) raste s povećanjem koncentracije soli. Ako se rezultati prikazani na slikama 7 i 8 promatraju iz kuta korozije betona pod utjecajem MgCl_2 različitih koncentracija (rezultati prikazani na slikama 1, 2 i 3), vidi se da uzorci koji su tretirani otopinama MgCl_2 većih koncentracija imaju manju količinu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Time je narušena alkalnost cementne paste, što je i dovelo do intenzivnije korozije na čeličnoj armaturi, uz agresivno djelovanje klorida većih koncentracija na čeličnu armaturu. Rezultati ispitivanja

utjecaja vodocementnog omjera na brzinu korozije čelične armature u betonu prikazani su na slikama 9 i 10.



Slika 9 – Anodne potenciodinamičke polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih u otopinama: 1 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0,7$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0,5$

Fig. 9 – Anodic potentiodynamic polarization curves of samples treated in solutions: 1 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0.7$; 2 – 1 % MgCl_2 , $v/c = 0.5$



Slika 10 – Anodne potenciodinamičke polarizacijske krivulje uzoraka tretiranih otopinama: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0,5$; 2 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0,7$

Fig. 10 – Anodic potentiodynamic polarization curves of samples treated in solutions: 1 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0.5$; 2 – 5 % MgCl_2 , $v/c = 0.7$

Uspoređujući anodne polarizacijske krivulje na slikama 9 i 10, vidljivo je da s povećanjem vodocementnog omjera dolazi do povećanja brzine korozije čelične armature u betonu. Poroznost betona i koeficijent difuzije izravno ovise o vodocementnom omjeru. Povećanjem vodocementnog omjera dolazi do stvaranja kapilarnih pora u betonu zbog isparavanja suvišne vode, čime agensi korozije lakše prodiru u beton, samim time i do površine čelične armature, izazivajući intenzivniju koroziju betona (slike 5 i 6) kao i intenzivniju koroziju na čeličnoj armaturi (slike 9 i 10).

Zaključak

Ispitivanjima korozije betona i čelične armature u betonu pod utjecajem magnezijeva klorida dokazano je sljedeće:

- Metodama XRD i DTA-TG/DTG dokazano je da se na uzorcima cementne paste koji su tretirani otopinama MgCl_2 masenog udjela 1 % i 5 % kod obaju vodocementnih faktora ($v/c = 0,5$ i $v/c = 0,7$), formira monokloraluminat hidrat formule $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Isti nastaje u reakcijama klorida i hidrata aluminata.
- Metodama XRD i DTA-TG/DTG dokazano je da s povećanjem koncentracije MgCl_2 dolazi do povećanja intenziteta korozije betona na uzorcima cementne paste.
- Metodama XRD i DTA-TG/DTG dokazano je da s povećanjem vodocementnog faktora dolazi do povećanja intenziteta korozije betona na uzorcima cementne paste.
- Metodama DTA/DTG dokazano je jako agresivno djelovanje Mg^{2+} iona iz otopina MgCl_2 viših koncentracija na beton. Otopina s masenim udjelom MgCl_2 5 % dovodi do razaranja ne samo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i hidrata aluminata nego i drugih hidrata minerala cementa iz uzoraka cementne paste.

- Metodom potenciodinamičke polarizacije dokazano je da s povećanjem koncentracije MgCl_2 dolazi do povećanja intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u betonu, što je posljedica intenzivnije korozije betona na uzorcima tretiranim otopinama MgCl_2 veće koncentracije.
- Metodom potenciodinamičke polarizacije dokazano je da s povećanjem vodocementnog omjera dolazi do povećanja intenziteta korozije na čeličnoj armaturi u betonu, što je posljedica intenzivnije korozije betona na uzorcima pripremanim s većim vodocementnim omjerom.

ZAHVALA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu obrazovanja i nauke Federacije Bosne i Hercegovine, koje je financiralo ovaj rad preko naučnoistraživačkog projekta, Ugovor br. 05-39-3868-1/15 od 27. 11. 2015. godine.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

C_2S	– dikalcijev silikat, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – dicalcium silicate, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_3A	– trikalcijev aluminat, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – tricalcium aluminate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C_3S	– trikalcijev silikat, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – tricalcium silicate, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_4AF	– tetrakalcijev aluminoferrit, $2\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ – calcium aluminoferrite, $2\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$
C-S-H	– kalcijev silikat hidrat – calcium silicate hydrate
DTA	– diferencijalna toplinska analiza – differential thermal analysis
DTG	– diferencijalna termogravimetrija – differential thermogravimetry
F	– monokloraluminat hidrat, kalcijev kloroaluminat hidrat, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – monochloridealuminate hydrate, calcium chloroaluminate hydrate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
P	– portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
TG	– termogravimetrija – thermogravimetry
v/c	– vodocementni omjer – water-cement ratio
XRD	– rendgenska difrakcijska analiza – X-ray diffraction analysis
E	– potencijal, V – potential, V
E_{ocp}	– potencijal otvorenog kruga, V – open-circuit potential, V

- i – gustoća struje, $A\text{ cm}^{-2}$
 – current density, $A\text{ cm}^{-2}$
- I/I_0 – relativni intenzitet rendgenskog zračenja
 – relative intensity of X-ray radiation
- t – temperatura, $^{\circ}\text{C}$
 – temperature, $^{\circ}\text{C}$
- w – maseni udjel, %
 – mass fraction, %
- θ – difrakcijski kut, $^{\circ}$
 – diffraction angle, $^{\circ}$

Literatura References

1. S. Mladenović, M. Pavlović, D. Stanojević, Korozija i zaštita betona i armiranog betona, SISZAM, Beograd, 2008., str. 131.
2. V. F. Stepanova, Korozija armature u armirano-betonskim konstrukcijama u kontaktu sa gasovima, Zaštita materijala **31** (1990) 18–23.
3. U. Angst, Chloride induced reinforcement corrosion in concrete, Doctoral theses, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2011., str. 21.
4. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH/Školska knjiga, Zagreb, 1996., str. 115, 126.
5. J. Francišković, Zaštita armature od korozije u armirano-betonskim konstrukcijama, Građevinar **56** (2004) 743–748.
6. H. Hirao, K. Yamada, H. Takahashi, H. Zibara, Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherms of Hydrates, J. Adv. Conc. Technol. **3** (2005) 77–84, doi: <https://doi.org/10.3151/jact.3.77>.
7. T. Sumranwanich, S. Tangtermsirikul, Time-Dependent Chloride Binding Capacity of Various Types of Cement Pastes, Sci. Asia **30** (2004) 127–134, doi: <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2004.30.127>.
8. P. C. Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Ed., Arnold, Great Britain, 1998., str. 756.
9. F. H. Bikić, Investigation of the reactions of chlorides binding to aluminates using XRD and DTA methods, Hem. ind. **63** (2) (2009) 115–119, doi: <https://doi.org/10.2298/HE-MIND0902115B>.
10. Norma JUS U. M1. 044, Dodaci betonu, Ispitivanje uticaja dodataka na koroziju armature, 1982.
11. H. Pöllmann, Results of X-ray investigations on hydration products of cementitious materials using special holders and preparation techniques, Cop. (C) JCPDS (1999) 668–675.
12. P. Petrovski, Uvod u rentgensku difraktometriju i mineralna rentgenska analiza cementa, Hijatus, Zenica, 2006., str. 83.
13. V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudom, A. H. Delgado, Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, William Andrew Inc., New York, 2002., str. 133.
14. F. Bikić, M. Rizvanović, M. Cacan, Utjecaj klase portland-cementa na brzinu korozije čelične armature u cementnom mortu uzrokovane prodiranjem klorida i sulfata iz okoline, Kem. Ind. **62** (1-2) (2013) 1–5.

EXTENDED ABSTRACT

Influence of Magnesium Chloride on Corrosion of Concrete and Steel Reinforcement in Concrete

Farzet Bikić,* Dejana Brkić, and Marina Jovanović

This paper investigates the effect of magnesium chloride on corrosion of concrete and steel reinforcement in concrete. For implementation of the planned research, prepared in parallel were two types of cylindrical samples of dimensions 80 mm × 40 mm, samples of cement paste for corrosion testing of concrete, and cement mortar samples with steel reinforcement for testing the corrosion intensity of the steel reinforcement in the concrete. The samples had varied water-cement ratio, 0.5 and 0.7 (ratio of water mass to cement mass). Twenty-four hours after preparation, the samples were extracted from the mould and then immersed in the following solutions: 5 % MgCl₂, 5 % NaCl, 1 % MgCl₂, distilled water. The samples were treated in these solutions for the next 9 months. After 9 months, the cement paste samples were extracted from the solution, dried in an oven at 105 °C to constant weight, cooled in a desiccator, and ground. In order to study the corrosion of concrete, the cement paste samples, after grinding, were analysed using X-ray diffraction analysis (XRD), and thermal analysis (DTA-TG/DTG). The XRD and DTA-TG/DTG analysis suggested the formation of monochloridealuminate hydrate, 3 CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10 H₂O, in the cement paste samples treated in solutions of MgCl₂ with mass fractions 1 % and 5 %, in water-cement ratios (v/c = 0.5 and v/c = 0.7). Monochloridealuminate hydrate formed in the reaction chlorides with hydrates of alumina, thus causing the corrosion of concrete. The XRD and DTA-TG/DTG analysis proved that increased concentrations of MgCl₂, and increased water-cement ratio had led to an increase in the corrosion intensity of concrete on samples of the cement paste. That can be concluded from the diffraction lines of portlandite and monochloridealuminate hydrate. The cement paste samples treated in solutions of higher MgCl₂ concentrations and higher water-cement ratio showed lower intensity of the diffraction lines of portlandite and high intensity diffraction lines of monochloridealuminate hydrate. The samples of the cement paste treated in solutions with higher MgCl₂ concentrations and prepared with higher water-cement ratio showed higher portlandite consumption and formation of monochloridealuminate hydrate in large quantities, as compared to samples of cement paste treated in solutions with lower MgCl₂ concentration and lower water-cement ratio. The DTA/DTG analyses proved very aggressive action of Mg²⁺ ions on concrete (cement paste) from the solutions of higher MgCl₂ mass fractions, 5 % MgCl₂. The solution with a 5 % MgCl₂ led to the destruction of not only Ca(OH)₂ and hydrates of alumina, but other hydrates of cement minerals of the cement paste. Nine months after immersion in the above solution, the cement mortar samples were extracted from the solution and immersed 24 hours in saturated Ca(OH)₂. After 24 hours, the rate of corrosion on the steel reinforcement in samples of cement mortar was examined using electrochemical method of potentiodynamic polarization. Potentiodynamic polarization proved that increased MgCl₂ concentrations and increased water-cement ratio had led to an increase in corrosion intensity on the steel reinforcement in cement mortar. This is the result of intensive corrosion of concrete on samples treated in solutions with higher MgCl₂ concentrations and higher water-cement ratio.

Keywords

Magnesium chloride, cement paste, cement mortar, corrosion of concrete, corrosion of steel reinforcement, XRD, DTA-TG/DTG, potentiodynamic polarization

University of Zenica, Faculty for Metallurgy and
Materials Science, Travnička cesta 1, 72 000
Zenica, Bosnia and Herzegovina

Original scientific paper
Received March 31, 2016
Accepted May 20, 2016