

Kritická diskuze k vlivu přídavku chemických látek do cementu na korozní chování zinkované oceli

Critical discussion of concrete additives influence on corrosion behavior of galvanized steel

Pokorný P.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

E-mail: Pokornyt@vscht.cz

Přehledový článek sleduje vliv přídavku chemických látek do cementu na korozní chování žárově zinkované oceli v čerstvém betonu. Z hlediska původu je diskutován nejen vliv anorganických látek (chromanů a peroxidu vodíku), ale i skupiny organických látek (derivátů imidazolu a benzimidazolu). U jednotlivých látek je často popsán vliv jejich přídavku na soudržnost zinkované oceli s betonem v krátkých periodách jeho zrání. Probírány jsou i legislativní záležitosti spjaté s případným použitím těchto látek a jejich vliv na mechanické vlastnosti betonu.

The summarizing article monitors the impact of addition of chemical substances in concrete on corrosion behaviour of galvanized steel in fresh concrete. The impact of both inorganic (chromate and hydrogen peroxide) and organic substances (derivates of imidazole and benzimidazole) is discussed in terms of origin. The study describes their impact on galvanized steel – concrete bond strengths in short periods of the concrete curing. Legislation issues relating to using the substances and their impact on mechanical properties of concrete are discussed.

ÚVOD

Povlakování výztuže z uhlíkové oceli může být jedna z možností, jak prodloužit životnost železobetonových konstrukcí. Z technologických a ekonomických hledisek připadá v úvahu pouze využití práškového epoxidového povlaku, případně povlaků vytvořených žárovým zinkováním [1,2].

Při použití organických práškových povlaků depopovaných v dostatečně tloušťce lze dosáhnout prodloužení životnosti staveb v rozsahu jednotek let. Tyto povlaky mohou být velice citlivé na mechanické poškození. Integrita povlaku může být narušena ohýbáním výztuže, případně nešetrným ukládáním do betonu. Ovšem defekty v povlacích mohou vznikat i při jejich samotné výrobě či při dlouhodobém skladování při teplotách pod bodem mrazu. Navíc s rostoucí tloušťkou povlaku klesá soudržnost takto povlakovaných žebírkových výztuží s betonem. Důvodem je elastická deformace povlaku v tlaku v průběhu jeho zatěžování. Cena výztuží s touto povrchovou úpravou se zvýší asi 1,5-2×. Takto povlakovaná výztuž se v praxi používá jen výjimečně a její snížená soudržnost s betonem je nejčastěji kompenzována prodloužením kotevní délky, případně zavedením koncových úprav nebo dodatečným vyztužením [3,4,5].

Nebezpečí snížení soudržnosti žebírkových výztuží opatřených epoxidovým povlakem je odborníky v akademické sféře i v technické praxi již přijímáno. Ovšem neustálé diskuze se vedou o vhodnosti použití žárově zinkované oceli. Komerční literatura tvrdí, že využití žárově zinkované žebírkové oceli je zcela bezpečné a prodlužuje životnost železobetonových staveb vystavených expozici chloridů. Navíc poukazují na zvýšenou odolnost zinkované výztuže proti karbonataci betonu [6]. Tyto výhody zinkované oceli jsou opodstatněné, problémem ovšem zůstává úvodní korozní reakce zinkované oceli v čerstvém betonu za vývoje vodíku. Vodík ovlivňuje stále ještě plastický cementový tmel a zvyšuje jeho pórovitost, což se z logických důvodů negativně promítne na soudržnosti obou materiálů. Na sníženou soudržnost zinkované výztuže s betonem může mít vliv i vývoj křehké fáze korozních produktů zinku v alkalickém prostředí cementu ($\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [7,8]. Ačkoli některé literární zdroje tvrdí, že zinkovaná ocel se v prostředí modelových pórových roztoků snadno pasivuje až do pH 13,3 [9-12], výsledky jiných prací svědčí o opaku [13,14]. Některé literární zdroje tvrdí, že vodíkem zvýšená pórovitost cementového tmelu je v pozdějších fázích zrání betonu snížena zinečnatany a $\text{Zn}(\text{OH})_2$, které zaplňují vzniklé póry [15]. Tuto skutečnost ovšem výsledky předešlého výzkumu

nepotvrzují [16]. Zkreslená je i objektivnost zkoušek soudržnosti předkládaných komerční literaturou. Důvodem je především neúplná specifikace experimentu a vnějších faktorů majících vliv na soudržnost výztuže s betonem. Často totiž chybí volba a bližší popis uspořádání zkoušky soudržnosti, specifikace normativu zkoušení, charakteristika případných vázacích prvků zkoušených vložek a stav povrchu, metalografická analýza povlaku žárového zinku a složení podkladové oceli, stanovení složení použitého cementu a často není ani definován vodní součinitel betonové směsi. Obvykle nebývají definovány ani mechanické vlastnosti vytvrdělého betonu, popis způsobu jeho uložení a ošetřování, teplota vzduchu v průběhu realizace zkoušek soudržnosti apod. Příkladem může být zdroj [17], kde není např. blíže specifikován stav povrchu zkoušených vložek a případná přítomnost vázacích prvků, mechanické vlastnosti a složení betonu, také vodní součinitel betonové směsi, metalografická analýza zinkového povlaku a dokonce ani doba zrání betonových zkušebních vzorků. Pro objektivní zkoušení je třeba ověřovat soudržnost především hladké výztuže kotvené dokonale v ose zkušebních betonových těles [8].

Obava ze snížené soudržnosti mezi zinkovanou výztuží a betonem je opodstatněná z dříve provedených elektrochemických zkoušek. Pokud by ovšem nedošlo k úvodní korozní reakci zinkového povlaku s pórovým roztokem betonu, dalo by se využít perspektivy zinkované výztuže v prodloužení životnosti železobetonových staveb [5]. Rozhodující je samozřejmě zachovat tzv. η -fázi, což je nejsvrchnější fáze zinkového povlaku tvořená tuhým roztokem železa rozpustěného v zinku (rozpuštěnost železa v zinku je za pokojové teploty jen přibližně 0,03 hm.%) [18]. Toho lze dosáhnout dodatečným povlakováním povrchu žárového zinku. Možné jsou z ekonomického hlediska i malé přidávky speciálních látek do cementu, které by nezatežovaly životní prostředí, výrazně nenavýšovaly náklady na realizaci staveb a zároveň negativně neovlivňovaly mechanické vlastnosti betonu. V případě povlakování je z ekonomického a technologického hlediska možné zinkovanou ocel opatřit konverzním povlakem. Odolnost konvenčních konverzních povlaků v alkalických prostředích o vysokém pH ($\text{pH} > 13,0$) je ovšem pochybná. Možné navyšování tloušťky některých konverzních povlaků může sice zvyšovat jejich barérový účinek, na druhou stranu ale i negativně ovlivňovat soudržnost s betonem [19]. Přidávky malých množství látek do použitého cementu s cílem zamezení aktivace zinkované oceli se jeví jako přijatelnější řešení. Problémem je ovšem skutečnost, že pro tyto účely byly studovány především chromany (CrO_4^{2-} , případně $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), jejichž dodatečné přidávky do cementu jsou z ekologických důvodů nepřijatelné.

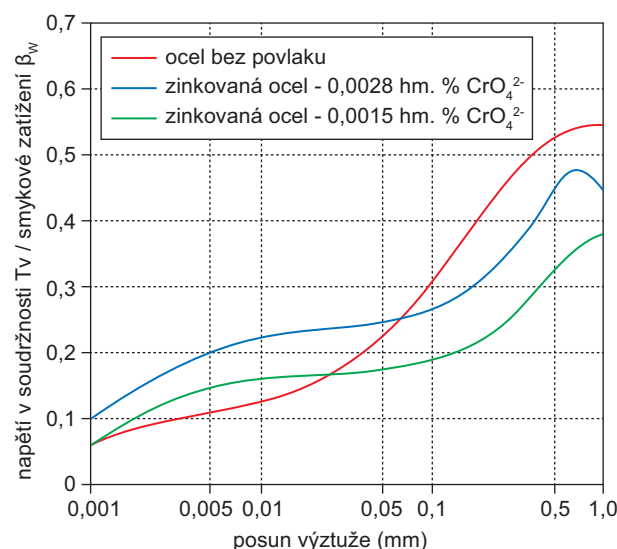
Předkládaný přehledový článek poukazuje na závery především odborné literatury popisující vliv obsahu/přidávku některých látek v/do cementu na korozní chování žárově zinkované výztuže v čerstvém betonu.

Chromany a dichromany

Podle starších německých výzkumných prací může být koroze zinkované oceli ovlivněna obsahem CrO_4^{2-} v cementech. Obsah chromanů v rozsahu 100-200 ppm (přepočteno na suchý cement bez kameniva) může zamezit korozi zinkované oceli v čerstvém betonu za vývoje vodíku. Autoři doporučují malé přidávky dichromanu draselného do cementu jako ekonomicky přijatelnější variantu než chromátování celého povrchu výztuže. Je zde rovněž poukázáno na skutečnost, že portlandský cement, čištěný tehdejšími technologiemi, neobsahuje ani polovinu množství CrO_4^{2-} doporučeného k omezení koroze zinkované výztuže [20-22].

V práci [23] autor připouští, že na korozi zinkované výztuže v prostředí čerstvého betonu mají vliv chromany obsažené v cementu. Tento závěr je ovšem zavádějící, neboť je odkazováno na literaturu studující evidentně účinek chromátových povlaků.

Zajímavějším zdrojem informací o přímém vlivu obsahu chromanů v cementu na vývoj soudržnosti zinkované výztuže s betonem je [24]. Autoři zde uvádějí, že pokud cement obsahuje alespoň 0,022 hm. % CrO_4^{2-} (přepočteno na suchý cement bez kameniva), potom zinkovaná výztuž koroduje v čerstvém betonu v pasivním stavu bez vývoje vodíku. Tato skutečnost se pozitivně projeví na soudržnosti zinkované výztuže v počátečních fázích tuhnutí betonu. Toto je demonstrováno na převzatém diagramu spojitě funkce popisujícím vývoj soudržnosti zinkované výztuže v betonech o různých obsazích CrO_4^{2-} (tj. 0,0015 hm. % a 0,0028 hm. %) po 7 dnech zrání betonů (Obr. 1.). Objektivnost výsledků je ovšem opět zkreslena. Autoři především zkoušeli soudržnost



Obr. 1. Graf závislosti soudržnosti nepovlakované a zinkovaných výztuží na obsahu chromanů v použitých cementech [18].

Fig. 1. Influence of chromate addition on bond strength between galvanized rebar and concrete

žebírkové výztuže. Dále se nedozvídáme, jakou technikou byla soudržnost testována, chybí metalografie zinkovaných povlaků, přesnost měřících technik, stav povrchu zkoušených výztuží, způsob ošetřování betonu, specifikace evidentního přídavku chromanu atd. Graf v semilogaritmickém měřítku sleduje zvýšenou soudržnost obou paralelních vzorků zinkované výztuže oproti výztuži bez povlaku v počátečních fázích zatěžování. Při posunech výztuží okolo 1 mm jsou výsledky opačné. Pro sledované jevy nelze najít logické vysvětlení. Zkouška je pravděpodobně zkeslena mechanickými vlastnostmi betonu. Není rovněž jasné, odkud byla získána pomyslná hranice 0,022 hm. % obsahů chromanů v cementech, zajišťující neovlivněný vývoj soudržnosti zinkované výztuže.

Naopak v jiné práci [25] je ukázáno, že vliv chromanů v cementu na korozi zinkované výztuže nemá pravděpodobně žádný vliv. Opět se nedozvídáme bližší specifikace zkoušení soudržnosti a ostatních faktorů majících na ni přímý vliv. Bylo ověřeno, že soudržnost zinkované výztuže s betonem připraveným z cementů se zanedbatelným množstvím chromanů je rovnocenná se vzorky se zvýšeným obsahem chromanů. Snížení množství chromanů v cementu bylo předem uměle vyvoláno jejich redukcí na Cr_2O_3 .

Jak je zřejmé z uvedených studií, vliv chromanů na korozi zinkované oceli v čerstvém betonu je velice diskutabilní. Je ovšem zřejmé, že pro objektivnost zkoušek soudržnosti zinkované oceli s betonem by měla být provedena analýza chromanů v použitém cementu.

Přídavky chromanů do betonu jsou z ekonomických [26,27], ale především ekologických důvodů [28] absolutně nepřijatelné. Vyluhovatelnost chromanů z betonu nesmí podle současných a platných evropských směrnic přesáhnout 2 ppm. Navíc přídavky chromanů mají podobně jako zinečnatany negativní vliv na vývoj mechanických vlastností betonu [6].

Peroxid vodíku

Skupina italských autorů se zabývala vlivem přídavku odstupňovaného množství peroxidu vodíku (0,4; 0,7; 1 hm. % z použitého množství záměsové vody) do běžného cementu na vývoj soudržnosti zinkované oceli s betonem. Autoři zkoušeli soudržnost hladkých modelů výztuží vytahovací zkouškou („pull-out test“) při použití běžného cementu s vodním součinitelem 0,5 po 7 dnech zrání. Byly rovněž ověřovány případné změny mechanických vlastností betonu po přídavcích peroxidu krychelnou zkouškou pevnosti v tlaku. Měřením samovolného korozního potenciálu dokazují, že již přídavek 0,7 hm. % peroxidu koroduje zinkovaná ocel v čerstvém betonu v pasivním stavu. Přídavek tohoto množství peroxidu se pozitivně projevil i na vývoji soudržnosti zinkované výztuže s betonem. Objektivní zkoušky soudržnosti dále dokazují sníženou

soudržnost hladké zinkované oceli v betonu bez přídavku peroxidu. Využití peroxidu vodíku v přípravě betonu vyztužovaného zinkovanou výztuží může být ovšem z pohledu statiky staveb rovněž nebezpečné. Bylo potvrzeno, že odstupňované přídavky peroxidu vodíku vedou k poklesu krychelné pevnosti betonu v tlaku. Konkrétně přídavek 1 hm. % vede ke snížení krychelné pevnosti o přibližně 18 %. Tato skutečnost je připisována navýšení pórovitosti v celém objemu vzniklého betonu vlivem rozkladu peroxidu vodíku na plynný kyslík [29]. V současnosti není využití peroxidu vodíku ve stavitelství legislativně omežováno.

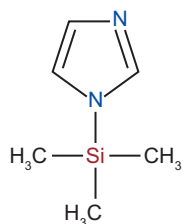
Organické látky

Výhodou přídavku organických látek do záměsové vody rozpracovaného betonu může být jejich nereaktivita se složkami cementu. Stálost a nízká reaktivita těchto látek v alkalickém prostředí rozpracovaného betonu nemusí mít negativní vlastnosti na vývoj mechanických vlastností vzniklého betonu. Na druhou stranu oproti anorganickým látkám mohou představovat větší riziko pro kontaminaci životního prostředí a ohrožení lidského zdraví.

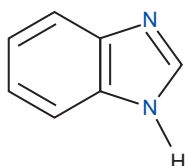
Literatury popisující přímo vliv přídavku látek organického původu na omezení koroze zinkované oceli v čerstvém betonu je velice málo. Mezi další autory popisující negativní vliv koroze zinkované oceli na její soudržnost s betonem patří Lambrechts a Vanbrabant [30]. Autoři se zabývají omezením koroze zinkované oceli v čerstvém betonu přídavkem N-trimethylsilylimidazolu (Obr. 1.), benzimidazolu (Obr. 2.) a jeho substitučních thioderivátů (tj. 2-merkaptobenzimidazolu (Obr. 3.) a 2-merkaptio-1-methylbenzimidazolu (Obr.4.)). Přídavky těchto látek v koncentracích 0,005-2 hm. % (s ohledem na záměsovou vodu) zamezují korozi zinkované oceli a zinku v aktivním stavu za vývoje vodíku v čerstvém betonu. Přitom nejúčinnější jsou thioderiváty benzimidazolu. Mechanismus vysvětlující vliv těchto látek na korozi zinkované oceli v betonu v práci není vysvětlen. Vymezená skupina látek nemá v uvedených koncentracích nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti betonu.

ZÁVĚR

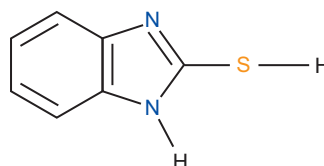
Je zřejmé, že objektivní důkaz vlivu obsahu chromanů v cementu na korozi zinkované oceli v pasivním stavu v čerstvém betonu doposud chybí. Současná legislativní opatření Evropské unie navíc striktně omezují množství chromanů v cementech. Proto přídavky chromanů do betonu s cílem zamezení koroze zinkované oceli v aktivním stavu v čerstvém betonu jsou nejen nelogické, ale i nezákonné. Přesto analýza obsahu chromanů v použitých cementech by měla být provedena před zkoušením soudržnosti hladkých výztuží.



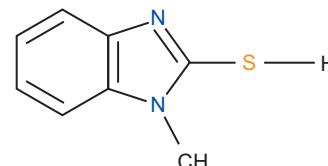
Obr. 2. Strukturální vzorec N-(trimethylsilyl)-imidazolu
Fig. 2. N-(trimethylsilyl)-imidazole formula



Obr. 3. Strukturální vzorec benzimidazolu
Fig. 3. Benzimidazole formula



Obr. 4. Strukturální vzorec 2-mercaptobenzimidazolu
Fig. 4. 2-mercaptobenzimidazole formula



Obr. 5. Strukturální vzorec 2-mercapto-1methyl-benzimidazolu
Fig. 5. 2-mercapto-1methyl-benzimidazole formula

Tab. 1. Shrnutí vlivu látek na korozní chování zinkované oceli a možnost jejich využití ve stavitelství / Summary of additives performance and usage in civil engineering

chemická látka	vliv na omezení koroze zinkované oceli	objektivnost zkoušek	využití ve stavitelství
CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	ANO	„nízká“	NEMOŽNÉ/legislativní omezení
H_2O_2	ANO	„vysoká“	NEMOŽNÉ/vliv na pórovitost betonu
Imidazol, benzimidazol	ANO	„nízká“	v současnosti nelze specifikovat

Vliv přísadky peroxidu vodíku na soudržnost zinkované oceli s betonem se jeví jako pozitivní a zcela objektivní. Ovšem jeho negativní vliv na vývoj mechanických vlastností betonu zcela vylučuje jeho použití ve stavitelství.

Mechanismus vlivu výše popsaných látek organického původu na korozní chování zinkované oceli v betonu není znám. Rovněž chybí objektivní posouzení jejich vlivu na soudržnost zinkované oceli s betonem. V tomto případě lze pouze doporučit jejich odzkoušení společně s testováním vlivu jejich přísadky na mechanické vlastnosti betonu. Vliv výše uvedených látek na korozi zinkované oceli a jejich možnost využití ve stavitelství shrnuje Tab. 1.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2013) a za finanční podpory Grantové agentury České republiky, reg. číslo 14-20856S.

LITERATURA

- Aitein P.; Vysokohodnotný beton, 2nd ed.; ČKAIT, Pelhřimov 2005.
- Collepari, M. Moderní beton, 1st ed.; ČKAIT, Pelhřimov 2009.
- Bojko, M.; Alternativní kovové materiály pro výztuže do betonu, Disertační práce, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2007.

- Cusens, A. a kol.; Pullout Tests of Epoxy-Coated Reinforcement in Concrete, *Cement & Concrete Composites* **1992**, 14, 269–276.
- Svoboda M. a kol.; Využití povlakovaných ocelí v mostním stavitelství (závěrečná zpráva projektu CA 303120801 uzavřeného na základě smlouvy o dílo č. S 303/120/801/98), SVÚOM, Praha 2000
- Pokorný P.; Vliv koroze zinkované oceli na soudržnost s betonem, *Koroze a ochrana materiálu* **2012**, 56 (4), 119–135.
- Blanco M., a kol.; SEM study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions in the pH range 12,6–13,6, *British Corrosion Journal* **1984**, 19, 15–19.
- Kouřil M., Krtička Š., Novák P.; Soudržnost zinkované oceli s betonem, *Koroze a ochrana materiálu* **2007**, 51 (4), 80–83.
- Macías A., Andrade C.; Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions. Part 1: Electrochemical results, *British Corrosion Journal* **1987**, 22, 113–118.
- Macías A., Andrade C.; Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions. Part 2: SEM study and identification of corrosion products *British Corrosion Journal* **1987**, 22, 119–129.
- Macías A., Andrade C.; Corrosion rate of galvanized steel immersed in saturated solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pH range 12–13.8 *British Corrosion Journal* **1983**, 18, 82–87.
- Blanco M. T., Macías A., Andrade C.; SEM study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions in the pH range 12.6–13.6 *British Corrosion Journal* **1984**, 19, 41–48.
- Wienerová K., Kouřil M., Stoužil J.; Koroze a ochrana zinkované oceli v prostředí betonu, *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (4), 148–154.

14. Kouřil M.; Korozie pozinkované oceli v modelovém pórovém roztoku betonu, 9. Konference žárového zinkování, 2003, 23-30.
15. Eriksson, H., Hirnová A.; Příručka žárového zinkování, 3rd, AČSZ, Ostrava 2009.
16. Rovnaníková P., Bayer P.: Vliv zinku na vývoj mikrostruktury cementového tmelu v čase, konference Asociace Korozní Inženýři, 2004, 6 stran.
17. <http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/how-long-does-hdg-last/in-concrete> (accessed Feb 22, 2014).
18. Marder A.; The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in Materials Science* **2000**, 45, 191-271.
19. Pokorný P.; Předpokládaná účinnost konverzních povlaků proti aktivaci zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu, *Korozie a ochrana materiálu* **2013**, 57 (4), 115-126.
20. Mang R., Müller R.H.; Untersuchungen zur anwendbarkeit feuerverzinkter bewehrung im stahlbeton-bau, *Stahl und Eisen* **1982**, 18, 889-894.
21. Figueria R.M., Pereira E.V., Silva C.J.R., Salta M.M.; Corrosion protection of hot dip galvanized steel in Mortar, *Portugaliae Electrochimica Acta* **2013**, 31 (5), 277-287.
22. American Galvanizers Association; Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Prevention-A guide to Specifying and Inspecting Hot-Dip Galvanized Reinforcing Steel, <http://www.galvanizedrebar.com/Documents/Publication/Specifiers%20Guide%20To%20Rebar%200504.pdf> (accessed Nov. 02, 2013), s. 48.
23. Yeomans, S. R. *Galvanized steel reinforcement in concrete*, 2nd de., Elsevier:Canberra, 2004.
24. Andrade C. a kol.; Protection systems for reinforcement, Bulletin D'Information N° 211, Comite Euro-International du Beton, Lausanne 1992.
25. Fratesi R.; Galvanized reinforcing steel bars in concrete, COST 521 Workshop, Luxembourg, 2002.
26. Nařízeníkomise EU č. 348/2013 ze 17.4.2013 (eur-lex.europa.eu, 2013. Eur-Lex. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:108:0001:0005:CS:PDF;> (accessed Nov 04, 2013)), s. 5.
27. Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006 o registraci hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení rady (EHS) č. 793/93, nařízení komise (ES) číslo 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnice Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES, eur-lex.europa.eu, 2006. Eur-Lex. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:cs:PDF;%20cit.%204.%2011.%202013> (accessed Nov 04, 2013), s. 278.
28. Legislativa evropské unie; EU: 2003/53/EC v platnosti od 1/2005.
29. Bellezze T., Monosi S., Roventi G., Fratesi R.; Inhibition of galvanized rebars active corrosion in fresh concrete using hydrogen peroxide, poster, Eurocorr 2013, Estoril, Portugal.
30. Lambrechts A., Vanbrabant J.; US 2010/0021759 A1.