

# Problémy spojené s použitím pozinkované výztuže v betonu

**Rovnaníková P.**  
**Stavební fakulta VUT v Brně**

Použití pozinkované výztuže do betonu je doporučováno normou ČSN 731214, jako jedna z možností ochrany výztužné oceli před korozi. Při hydrataci cementu vzniká hydroxid vápenatý a alkalické hydroxidy, které vytvářejí prostředí o vysoké koncentraci  $\text{OH}^-$  iontů ( $\text{pH} \approx 13$ ), jež vede k reakci se zinkem, při níž přechází zinek do komplexního anionu za uvolnění plynného vodíku. Ten je příčinou vzniku porézní struktury cementové tmelu v okolí výztuže. V příspěvku je popsáno experimentální sledování vlivu zinku a oxidu zinečnatého na rychlost hydratace portlandského cementu a na kvalitu mikrostruktury zatvrdlé cementové pasty. Výsledky ukazují, že pozinkovaná výztuž má negativní vliv na vlastnosti mezivrstvy (ITZ) pozinkovaná ocel-cementový tmel.

## Úvod

Při hydrataci silikátových slínekových minerálů v portlandském cementu vzniká kromě hydratovaných křemičitanů vápenatých také hydroxid vápenatý. Hodnota  $\text{pH}$  pórového roztoku dosahuje hodnotu až 13, a to díky přítomným alkáliím. Pasivační vrstva na výztuži je stálá v prostředí hydroxidových iontů, odpovídajících hodnotě  $\text{pH}$  9 až 13 (Pourbaixův diagram). Množství hydroxidu vápenatého, vzniklého při hydrataci cementu, je závislé na složení cementu, především mineralogickém. Jeho koncentrace v cementovém tmelu se snižuje s postupným působením kyselých plynů z ovzduší, zejména oxidu uhličitého a siřičitého a oxidů dusíku. Obecně se jedná o neutralizační reakci, která je obvykle zahrnována pod pojem „karbonatace betonu“, i když se nejedná pouze o reakci oxidu uhličitého.

Ocelová výztuž v betonu je tedy obklopena prostředím o vysoké koncentraci hydroxidových iontů, které vytváří okolní cementový tmel. Hydroxidové ionty, přítomné v pórovém roztoku, vytvářejí pro ocel prostředí, které zabraňuje narušení pasivační vrstvy na jejím povrchu.

Důležitým faktorem, který ovlivňuje korozi ocelové výztuže je kvalita krycí vrstvy, jejíž tloušťka se pohybuje podle druhu konstrukce v rozmezí 25 až 50 mm. Difúze kyslíku a vody touto vrstvou jsou řídicím článkem rychlosti koroze výztuže. Na porositě krycí vrstvy závisí též možnost průniku dalších korozních látek k výztuži, zejména roztoků chloridů, které se používají ve formě tuhého chloridu sodného k zimní údržbě vozovek. Chloridy způsobují

často důlkovou korozi i při vysoké koncentraci hydroxidových iontů v pórovém roztoku, což může vést až k mechanickému poškození konstrukce.

K zabránění koroze výztuže se výztuž opatřuje sekundární ochranou ve formě povlaku, který může být různého chemického původu. Jednou z možností je pozinkování ocelové výztuže, které se ve světě používá a je i u nás dovolenou ochranou výztuže, viz norma ČSN 73 1214 [1]. V odstavci 3.9. této normy se doslova píše: „Kovové povlaky k ochraně ocelové výztuže, ocelových konstrukčních prvků a spojovacích prvků betonových konstrukcí musí vytvářet vrstvu o tloušťce 0,05 až 0,2 mm. Pro tyto účely se používá hliník nebo zinek. Ochranný účinek kovových povlaků může být zesílen nátěry nebo impregnací organickými látkami“. Později byl tento odstavec doplněn větou „Použití kovových povlaků ve styku s betonem nesmí snížit spolehlivost konstrukce“. Tato norma byla schválena v roce 1983 a je dosud platná. Platnost normy neohrozily ani poruchy objektů, v nichž byly použity pozinkované trapézové plechy [2].

Na vliv oxidu zinečnatého na hydrataci cementu bylo upozorněno již v roce 1996, viz [3], ale teprve po roce 2001 se začala pozornost odborníků více obracet k problematice pozinkované výztuže ve vztahu k okolnímu cementovému tmelu v betonu. Vliv pozinkované výztuže na počátek a dobu tuhnutí cementu, porozitu a pevnosti cementového tmelu je nutno sledovat ve dvou směrech, jednak jako vliv elementárního zinku a jednak produktů jeho oxidace, zejména oxidu,  $ZnO$ , nebo tetrahydroxozinečnanu  $Zn(OH)_4^{2-}$ , který vzniká při reakci zinku s alkalickými hydroxidy.

Rozpustnost produktu, tj. zinečnanu vápenatého,  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ , porovnávali s rozpustností CSH gelů Ziegler a Johnson [4]. Vlivem oxidačních produktů zinku na dobu tuhnutí a vývoj pevností portlandského cementu se zabývali Olmo a spolupracovníci [5]. Zjistili, že přítomnost  $ZnO$  v cementové pastě má za následek prodloužení počátku a doby tuhnutí cementu ve srovnání s referenčním vzorkem bez  $ZnO$ , a to počátek ze 3 h na 94 h a konec doby tuhnutí z 8 h na 133 h. Závislost pevnosti na koncentraci  $ZnO$  v cementové pastě v koncentračním rozmezí 0,01 až 1 % sledovali Rovnaníková a Bayer [6].  $ZnO$  v koncentraci 0,01 % pevnost v tlaku mírně zvyšuje, od koncentrace 0,1 pak pevnost prudce klesá a při koncentraci 1 %  $ZnO$  je její hodnota 1,22 MPa.

Pozornost byla věnována také pórové struktuře tzv. ITZ (Interfacial Transition Zone), tj. vrstvě na styku výztuže a cementového tmelu. Belaïd a kol. [7] studovali ITZ pozinkované a normální ocelové výztuže. Pozorovali, že dochází ke zpoždění tvorby hydratačních

produktů, což se projevuje pomalým vývinem pevností. Z počátku je významný rozdíl v pórovitosti a nasákavosti ITZ, po 28 dnech se póry zaplní tetrahydroxozinečnanem vápenatým,  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ , který zvýší tak hutnost této vrstvy. Jak uvádějí autoři, zvýšená porozita může být způsobena vznikem kapilárních pórů, nebo vývinem bublinek vodíku. Autoři se nezabývali mechanickými vlastnostmi ITZ.

Asavapisit et al. [8] se zabývali možností solidifikace odpadů s obsahem zinečnatých iontů cementem. Zjistili, že vznikající nerozpustný  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pokrývá zrna cementu a brání tak dlouhodobě hydratační reakci a také znemožňuje rozpouštění sádrovce, který je přítomen v cementu a účastní se hydratačních reakcí.

## Vlastnosti zinku a jeho sloučenin

Zinek má standardní elektrodový potenciál  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} = -0,76 \text{ V}$ . Na povrchu se pokrývá vrstvičkou oxidu  $\text{ZnO}$  a hydroxid-uhličitanu  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ . Snadno reaguje i s neoxidujícími kyselinami, se silnými hydroxidy tvoří komplexní soli za uvolnění plynného vodíku



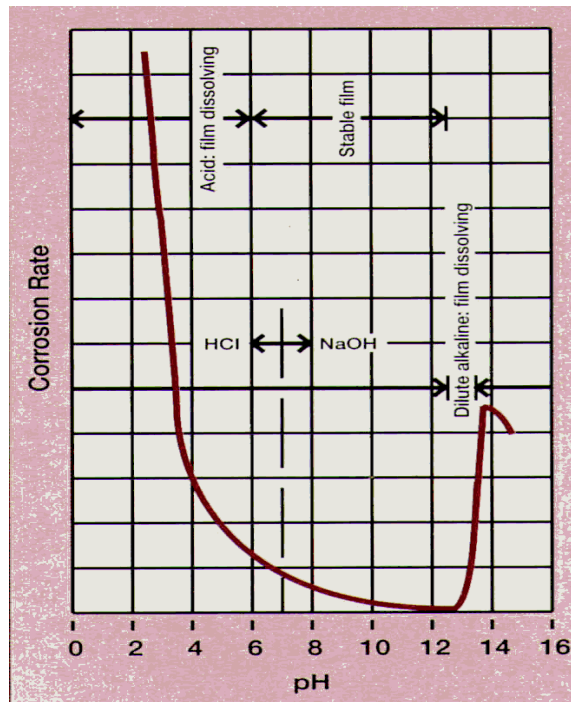
Hydroxid zinečnatý se sráží jako objemná sraženina ( $K_s = 1,5 \cdot 10^{-16}$ ) působením silných hydroxidů na roztoky  $\text{Zn}^{2+}$ - solí již při  $\text{pH} \geq 6,8$  [9]. Je hydroxidem vysloveně amfoterním. Zvýšením  $\text{pH}$ , tj. koncentrace hydroxidových iontů v roztoku, reaguje s  $\text{OH}^-$  ionty na hydroxozinečnanové ionty,  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  a  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{4-}$ , např. [10]



Zatímco zinečnan vápenatý tvoří stabilní těžko rozpustnou sůl, zinečnatany alkalických kovů a hořčíku jsou dobře rozpustné. Koncentrace hydroxidových iontů, při kterých hydroxozinečnatany vznikají, je uváděna v rozmezí hodnot  $\text{pH} = 12,8$  až  $13,5$  [9, 11, 12], obr. 1

## Experimentální procedury a výsledky

Experimentálně byla věnována pozornost vlivu zinku a oxidu zinečnatého na průběh hydratace cementu sledováním vývinu hydratačního tepla. Vliv zinku a oxidu zinečnatého na



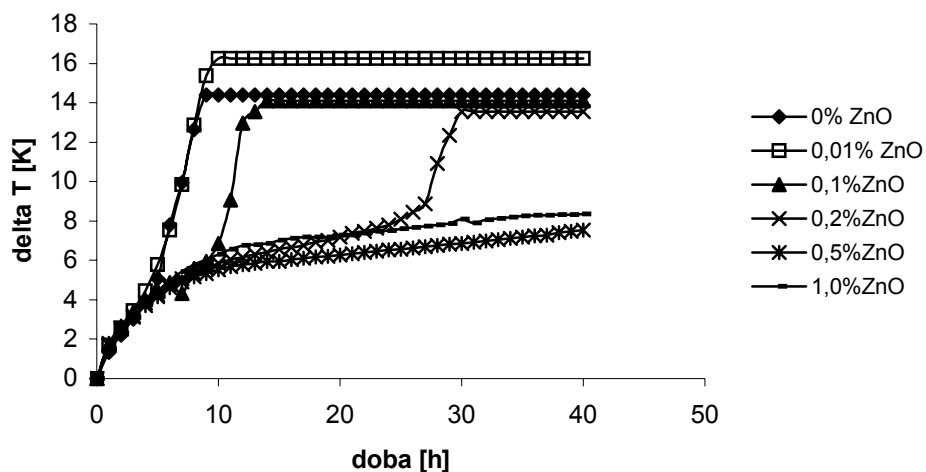
Obr. 1 Závislost korozní rychlosti na koncentraci  $H^+$  a  $OH^-$  iontů v roztoku [12]

vývin pevné struktury byl sledován stanovením pevností v tlaku.. Rastrovacím elektronovým mikroskopem byla zkoumána ITZ mezi galvanizovanou výztuží a cementovým tmelem.

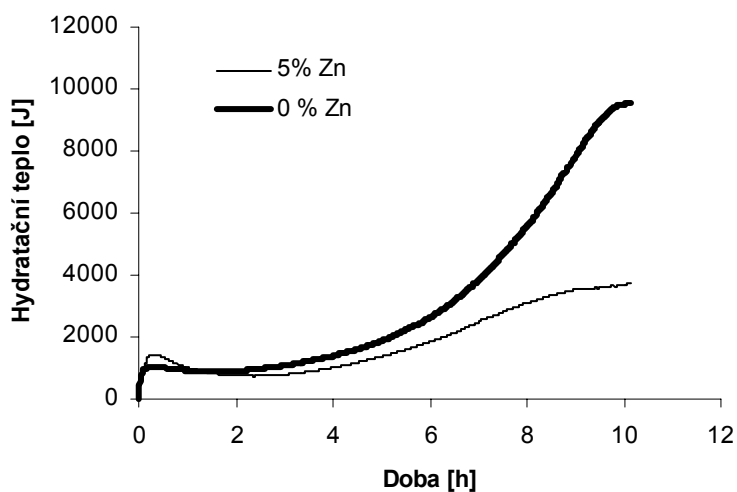
### Výsledky stanovení

Vývin hydratačního tepla cementu s přidavkem zinku a oxidu zinečnatého byl sledován semiadiabatickým kalorimetrem. Pasta byla připravena z CEM I 52,5 (Cementárna Mokrý) s 0,01 až 1 % ZnO na hmotnost cementu, resp. s 5 % práškového lakařského zinku (typ VM-4P16, UM Belgie) na hmotnost cementu, vodní součinitel byl  $v/c = 0,5$ . Výsledky měření jsou uvedeny na obr. 2 a 3.

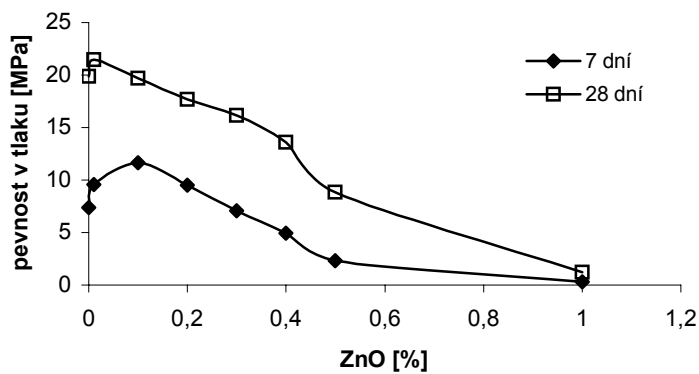
Z past s obsahem ZnO byla vyrobena zkušební tělíska o velikosti 20x20x90 mm. Po 7 a 28 dnech byla stanovena pevnost v tlaku, výsledky jsou v grafu na obr. 4. Výsledky stanovení pevností a objemových hmotností pasty s 5 % práškového zinku jsou uvedeny v tabulce I.



Obr. 2 Průběh vývinu hydratačního tepla cementu s přidavkem ZnO



Obr. 3 Průběh vývinu hydratačního tepla cementu s 0 a 5 % práškového zinku

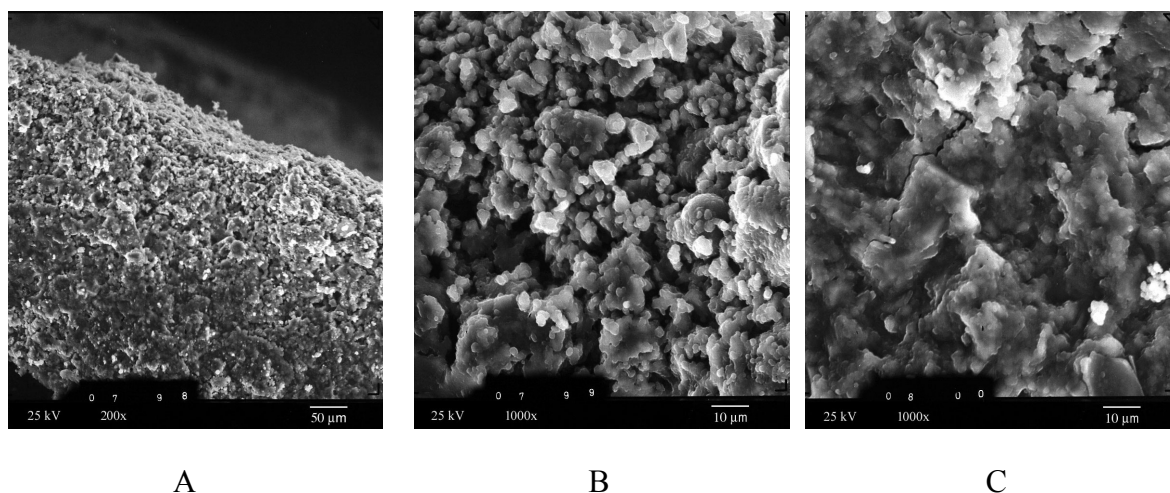


Obr. 4 Pevnosti v tlaku cementové pasty s 0,01 až 1,0 % ZnO

Tabulka I Objemové hmotnosti a pevnosti cementové pasty

Obsah zinku [%]	Stáří [dny]	Objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Pevnost v tlaku [MPa]
0	18	1684	27,6
5	18	1350	1,5

Rastrovacím elektronovým mikroskopem byla studována ITZ mezi žárově pozinkovanou ocelovou žebírkovou výztuží a okolním cementovým tmelem. Pozorování bylo prováděno po 60 dnech od vložení výztuže do čerstvé pasty. Na snímcích, obr. 5, je uveden celkový snímek při zvětšení 200x (obr. A), ITZ (obr. B), zvětšení 1000x a mikrostruktura cementového tmelu mimo tuto zónu (obr. C).



Obr. 5 A – přehledný snímek, B – ITZ zinek-cementový tmel, C – mikrostruktura cementového tmelu

## Diskuse výsledků

Křivky vývinu hydratačního tepla cementu ukazují, že oxid zinečnatý v množství 0,01% ZnO z hmotnosti cementu zvyšuje vývin hydratačního tepla, od koncentrace 0,1 % dochází již ke zpomalení reakcí, velmi výrazné zpomalení nastává při koncentraci ZnO 0,5 %. Při hydrataci cementu s přidavkem kovového zinku dochází ke zvýšení vývinu tepla na počátku reakce, teplo je produktem reakce zinku s hydroxidem vápenatým, viz rovnice (1), vznikajícím již zpočátku hydratace cementu. Následně se vývin tepla výrazně snižuje

v porovnání s čistou cementovou pastou. Hydratační reakce se odrážejí na průběhu vývinu a celkové hodnotě dosažených pevností.

Z grafu na obr. 4 je zřejmý nárůst pevností po 28 dnech při koncentraci 0,01 % ZnO a následný pokles pevností až na hodnotu 1,22 MPa při koncentraci ZnO 1,0 % z hmotnosti cementu. Uvedené hodnoty pevnosti v tlaku v tabulce odpovídají průběhu hydratačních reakcí. Zatímco čistá pasta dosáhla po 18 dnech hydratace pevnost v tlaku 27,6 MPa, pasta se zinkem dosáhla pouze 1,5 MPa. Na výsledcích stanovení objemové hmotnosti je zřejmé, že dochází k vývinu plynu, který způsobuje porozitu cementového tmelu.

Tuto skutečnost potvrzují i obrázky z elektronového mikroskopu, kde na obrázku A je přehledný snímek ITZ do hloubky pasty. Na obrázku B je mikrostruktura cementového tmelu, který má převážně gelový charakter a je bez výrazných kapilárních pórů. Obrázek C ukazuje ITZ právě na styku pozinkovaná výztuž-cement. Mikrostruktura je velmi porézní, což se projevuje snížením objemové hmotnosti a především snížením pevnosti v tlaku.

## **Závěr**

Na základě údajů v literatuře a provedených pokusů lze učinit následující závěry:

- v hydratujícím cementu je dostatečná koncentrace hydroxidových iontů pro reakci kovového zinku i jeho korozních produktů;
- zinek reaguje za vzniku vodíku a způsobuje vznik porézní struktury cementového tmelu;
- kinetika hydratace cementu je výrazně retardována přítomností kovového zinku a jeho oxidačních produktů;
- pevnosti v tlaku jsou výrazně sníženy v porovnání s referenčním vzorkem;
- pozinkovaná výztuž není vhodná pro uložení do cementové matrice.

## **Poděkování**

Tento příspěvek vznikl za podpory grantu GA ČR 103/02/0282.

## **Literatura**

- [1] ČSN 73 1214 Betonové konstrukce. Základní ustanovení pro navrhování ochrany proti korozi.
- [2] Dvorská, J. Nastražená past. Zpravodaj ČSSI, Brno 2002.
- [3] Rovnaníková, P., Rovnaník, P. Využití adiabatického kalorimetru ke zjišťování možnosti solidifikace odpadu portlandským cementem. Sborník konference CONSTRUMAT'96, Kočovice 1996, s. 110-116.

- [4] Ziegler, F., Johnson, C. A. The solubility of calcium zincate  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Cement and Concrete Research*, 31(2001), pp. 1327-1332.
- [5] Rovnaníková, P., Bayer, P. Vliv zinku a oxidu zinečnatého na hydrataci portlandského cementu. Sborník VII. Konference žárového zinkování, Podbanské, 2001.
- [6] Olmo, I.F., Chacon, E., Irabien, A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001), pp.1213-1219.
- [7] Belaïd, F., Arliguie, G., François, R. Porous structure of ITZ around galvanized and ordinary steel reinforced. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001), pp. 1561-1566.
- [8] Asavapisit, S., Fowler, G., Cheeseman, C.R. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. *Cement and Concrete Research*, 27 (1997), pp. 1249-1260.
- [9] OKÁČ, A. *Analytická chemie kvalitativní*, Nakladatelství ČAV Praha 1961, s. 169
- [10] REMY, H. *Anorganická chemie*, díl II., SNTL Praha 1962, s. 439.
- [11] BAUTISTA A. and GONZÁLES, J. A. Analysis of the Protective Efficiency of Galvanizing Against Corrosion of Reinforcements Embedded in Chloride Contaminated Concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 2, 1996, pp. 215-224.
- [12] [http://www.hdgasa.org.za/control\\_aquq\\_hdg.htm](http://www.hdgasa.org.za/control_aquq_hdg.htm)