

Utjecaj klorida iz zraka na trajnost betona u morskom okolišu

Dora Kolman¹, izv. prof. dr. sc. Ivan Gabrijel²

¹Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet, dora.kolman@grad.unizg.hr

²Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet, ivan.gabrijel@grad.unizg.hr

Sažetak

Glavni pokretač korozije armature betona u morskom okolišu je prodiranje klorida u dijelove betona koji su u kontaktu s morskom vodom, no nedovoljna se pozornost pridaje korozivnosti morske atmosfere. Istraživanja pokazuju da postoji velika interakcija između morske atmosfere i betona. Kloridi u zraku definiraju se kao čestice morske vode u zraku koje sadrže kloride, a nastaju razbijanjem valova o prepreku ili su dignute s površine morske vode i nošene vjetrom na veće udaljenosti. Kloridi iz zraka se nakupljaju na površini betona i potencijalno prodiru u isti, doprinoseći tako sadržaju već akumuliranih klorida. Kvantifikacija brzine nakupljanja klorida iz zraka i prodora klorida u beton izložen morskoj atmosferi pruža dodatnu podlogu za planiranje životnog vijeka armiranobetonskih konstrukcija u morskom okolišu. Ovim je radom dan pregled wet candle metode za određivanje sadržaja klorida u zraku, te su izneseni prijedlozi za daljnja istraživanja u ovom području.

Ključne riječi: korozija, morska atmosfera, okolišni uvjeti, kloridi iz zraka, wet candle metoda

Influence of airborne chlorides on concrete durability in the marine environment

Abstract

The main driver of corrosion of concrete reinforcement in the marine environment is the penetration of chlorides into the parts of the concrete in contact with seawater, but insufficient attention is paid to the corrosivity of the marine atmosphere. Research shows that there is a large interaction between the marine atmosphere and concrete. Airborne chlorides are defined as chloride-containing seawater particles in the air that are formed by breaking waves against an obstacle or are lifted from the seawater surface and carried by the wind over long distances. Airborne chlorides accumulate on the concrete surface and potentially penetrate into it, thus contributing to the content of already accumulated chlorides. Quantification of the rate of airborne chlorides accumulation and the penetration of chlorides into the concrete exposed to the marine atmosphere provides an additional basis for planning the service life of reinforced concrete structures in the marine environment. This paper presents an overview of the wet candle method for determining the content of airborne chlorides and presents suggestions for further research in this area.

Key words: corrosion, marine atmosphere, environmental conditions, airborne chlorides, wet candle method

1 Uvod

Od svih razreda okoliša u kojima se beton može naći tijekom uporabnog vijeka, morski okoliš predstavlja jedan od najagresivnijih i najkompleksnijih. Beton je u morskom okolišu izložen djelovanju raznih fizikalno - kemijskih procesa koji uzrokuju njegovu degradaciju, a natrijev klorid koji čini najveći dio otopljenih soli u morskoj vodi, glavni je uzročnik korozije betona.

Istraživanja u morskom okolišu uglavnom su usmjerena na beton permanentno urođen pod vodu ili onaj u zoni plime i oseke te zapljuskivanja valova. No pokazalo se da postoji značajna interakcija betona s okolišem (atmosfera) kada se isti nalazi na manjoj ili većoj udaljenosti od mora [1]. Korozivnost atmosfere, iako često zapostavljena, zadnjih je godina privukla veliku pozornost istraživanja diljem svijeta.

Sposobnost atmosfere da uzrokuje koroziju armature betona ovisi o karakteristikama okoliša i prisutnom onečišćenju. Karakteristike okoliša podrazumijevaju temperaturu, relativnu vlažnost, prisustvo vjetra i padalina, a onečišćenja sulfata i klorida [2]. U slučaju morskog okoliša i njegove atmosfere ističe se onečišćenje kloridima, odnosno prisustvo morskih aerosola (klorida u zraku) koji podrazumijevaju suspenziju kapljica morske vode u zraku. Takve kapljice morske vode sadrže, među ostalim, i kloride, a nastaju razbijanjem valova o svojevrsnu prepreku ili su dignute vjetrom s površine morske vode. Ovisno o njihovoj veličini mogu brzo padati pod utjecajem gravitacije (veće čestice koje nastaju npr. razbijanjem valova o stijenu) ili biti prenesene vjetrom na velike udaljenosti (manje čestice) [3, 4]. Pritom je utjecaj okolišnih uvjeta od velikog značaja, posebice utjecaj vjetra, koji predstavlja glavni način transporta klorida u zraku. Istraživanja su pokazala da je prilikom izraženijih vjetrova sadržaj klorida u zraku značajno porastao, te se isti s prisustvom prepreka i povećanjem udaljenosti od mora smanjio (smanjenje za 85 - 95 % u prvih 500 m udaljenosti od mora) [5-8]. Dodatno, potrebno je uzeti u obzir i efekt ispiranja klorida uslijed padalina. Veća količina vode od kiše ili otopljenog snijega ispiru površinske kloride, a reducira one akumulirane koji uslijed zasićenja betona vodom bivaju istisnuti prema van [3, 8, 9]. Jednako vrijedi i za slučaj visoke relativne vlažnosti, no u slučaju niske relativne vlažnosti i visoke temperature dolazi do isparavanja vode i zaostajanja klorida u betonu. Općenito, s povećanjem temperature ubrzava se tijekom kemijskih reakcija pa tako i proces korozije [3, 10].

Kloridi u zraku jedni su od najznačajnijih prirodnih i antropogenih onečišćivača u atmosferi, posebice u morskom okolišu gdje je njihovo porijeklo primarno prirodno. Imaju veliku ulogu pri procesu korozije, a brojna su istraživanja pokazala da je korozija uslijed djelovanja okolišnih uvjeta jasno povezana sa sadržajem prisutnih klorida u zraku, i to na način da je izraženija s porastom sadržaja klorida u zraku [7, 11]. Određivanjem brzine nakupljanja klorida iz zraka, sukladno normi HRN EN ISO 9225, dobiva se uvid u mogućnost klasifikacije korozivnosti specifičnog područja

prema normi HRN EN ISO 9223, te dodatan sadržaj klorida iz atmosfere (zraka) dostupnih za prodiranje u beton i posljedičan doprinos procesu korozije [1, 5, 11, 12]. Potonje može poslužiti kao okolišni indikator za procjenu i predviđanje vijeka trajanja betonskih konstrukcija u morskom okolišu i sugerirati minimalnu debljinu zaštitnog sloja u betonu, simulacijom krivulje napredovanja praga sadržaja klorida u betonu. Kao prag sadržaja klorida, odnosno kritična vrijednost klorida u betonu nakon koje nastupa korozija, postavljena je vrijednost od 0,4 % klorida po masi cementa (uvjet iz norme HRN EN 206) [13]. Prema istraživanju provedenom na istočnoj obali Brazila, vijek trajanja betonskih konstrukcija može se skratiti između 30 % i 60 % ako se u obzir uzme povećanje brzine nakupljanja klorida iz zraka - promjena sa 120 mg/(m²×dan) na 500 mg/(m²×dan). Za isto povećanje brzine nakupljanja klorida iz zraka, zaštitni sloj betona može varirati između 21 % i 59 %, uzimajući u obzir vijek trajanja konstrukcija od 50 godina te referentnu debljinu zaštitnog sloja od 30 mm [1].

Meira et al. (2010) predlažu da betonske konstrukcije izložene morskoj atmosferi imaju različite zahtjeve za trajnost obzirom na očekivanu brzinu nakupljanja klorida iz zraka, te daju korelaciju sadržaja klorida u uzorku i sadržaja klorida u zraku:

$$C_{tot} = C_0 + k_d \cdot \sqrt{D_c} \quad (1)$$

gdje je C_{tot} ukupan sadržaj klorida u uzorku, C_0 početna koncentracija klorida u uzorku prije izlaganja (može biti vrlo mala vrijednost ili se uzima vrijednost 0), k_d koeficijent koji ovisi o karakteristikama uzorka i okoliša ili predstavlja brzinu nakupljanja klorida iz zraka kao okolišni pokazatelj (dobiva se iz nagiba pravca linearne ovisnosti ukupnog sadržaja klorida u uzorku i kvadratnog korijena ukupnog sadržaja klorida iz zraka), D_c ukupan sadržaj klorida u zraku [1].

2 Metode određivanja brzine nakupljanja klorida iz zraka

Prema normi HRN EN ISO 9225 postoje dvije metode određivanja brzine nakupljanja klorida iz zraka, a to su *dry plate* metoda i *wet candle* metoda. Navedene metode razlikuju se obzirom na vrstu izložene površine za taloženje klorida koja može biti suha ili mokra, te obzirom na njen oblik koji može biti pločast ili cilindričan. Odnos brzina nakupljanja klorida iz zraka dviju metoda može se procijeniti kao $S_{WC} = 2,4S_{DP}$ (S_{WC}/S_{DP} predstavlja brzinu nakupljanja klorida iz zraka *wet candle/dry plate* metodom) [2]. Korelacija dobivenih vrijednosti dviju metoda jaka je za godišnje prosječne vrijednosti, no slaba je na mjesečnoj razini uzorkovanja uslijed većih varijacija okolišnih (vremenskih) uvjeta. Međutim, razlika u dobivenim vrijednostima brzina nakupljanja klorida iz zraka je mala u slučaju niskih brzina nakupljanja, a velika kod visokih brzina nakupljanja (*wet candle* metoda daje otprilike dvostruko veće vrijed-

nosti). Obje metode rezultat izražavaju kao brzinu nakupljanja klorida iz zraka, u $\text{mg}/(\text{m}^2 \times \text{dan})$ - prema jednadžbi 2.

$$S = \frac{m_1 - m_0}{A \cdot t} \quad (2)$$

Gdje je S brzina nakupljanja klorida iz zraka *dry plate* odnosno *wet candle* metodom, m_1 ukupna masa klorida iz zraka u uzorku, m_0 ukupna masa klorida u otopini pripremljenoj za slijepu probu (vrijednost mase je u ovom slučaju jednaka 0), A izložena površina, t vrijeme izlaganja [2].

Princip *wet candle* metode zasniva se na izlaganju mokre tekstilne površine atmosferi. Površina koja mora biti u kontaktu s atmosferom je 100 cm^2 (duljine otprilike 120 mm). *Wet candle* mjerna postaja je formirana od štapa preko kojeg je namotan dvostruki sloj kirurške gaze, uronjenog u bocu preko gumenog čepa. Boca sadrži otopinu glicerola u koju se dodaje par kapi oktanske kiseline. Ovako izrađena mjerna postaja stavlja se na postolje s pripadajućim krovom kao zaštitom od padalina (slika 1) [2].

Wet candle metoda najčešće je korištena metoda određivanja brzine nakupljanja klorida iz zraka [11]. Osjetljivija je na prisustvo natrijeva klorida i može sakupiti veću količinu klorida iz zraka [14, 15]. Mjerna postaja je jednostavne izvedbe te oblika koji omogućava sakupljanje klorida iz zraka iz svih smjerova [6, 16]. Potencijalni nedostaci metode ogledaju se u sakupljanju suhih čestica soli koje možda ne bi taložile na površinu betona, i vertikalnoj površini izlaganja koja nije potpuno reprezentativna [16].



Slika 1. *Wet candle* mjerna postaja [1]

3 Određivanje sadržaja klorida u zraku u zoni utjecaja mora u Republici Hrvatskoj

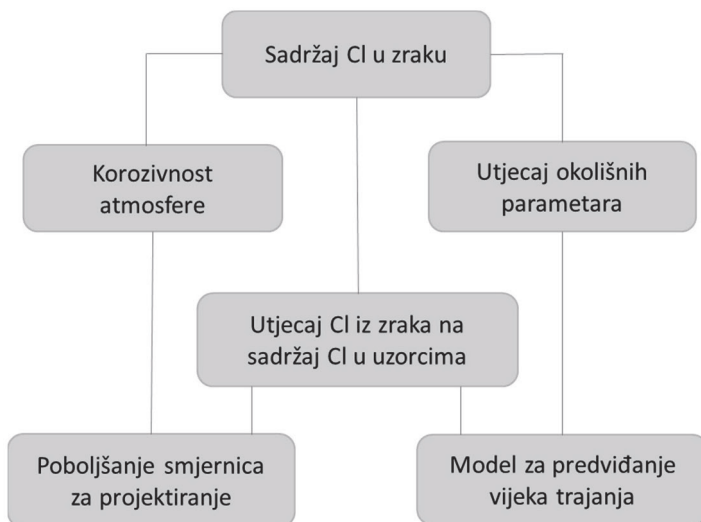
Na području obalne linije Republike Hrvatske postoji velik broj infrastrukturnih objekata izloženih morskoj atmosferi i djelovanju klorida iz zraka. Klasifikacija korozivnosti atmosfere i njene opterećenosti kloridima uvelike ovisi o mikrolokaciji i mikroklimatskim okolišnim uvjetima koji u istoj prevladavaju. Trenutna regulativa ne pruža preporuke za projektiranje objekata obzirom na opterećenost zone morske atmosfere kloridima u zraku, a do danas na području Jadranske obale ne postoje istraživanja provedena u tom smjeru. Stoga se predloženim istraživanjem te planiranim mjerenjima i analizama nastoji omogućiti optimalno građenje armiranobetonskih konstrukcija u zoni utjecaja morske atmosfere.



Slika 2. Lokacije za postavljanje *wet candle* mjernih postaja

Wet candle metodom odredit će se brzina nakupljanja klorida iz zraka postavljanjem mjernih postaja na odabrane lokacije triju pomorskih luka, okrenutih prema izvoru klorida (moru) (slika 2). Određivanjem brzine nakupljanja klorida iz zraka klasificirat će se korozivnost atmosfere i ozbiljnost izloženosti betonskih konstrukcija kloridima u zraku na području specifične luke. Dodatno će se analizirati utjecaj parametara mikroklimatskih okolišnih uvjeta (temperatura, relativna vlažnost, vjetar, padaline), dostupnih putem klimatoloških postaja za prizemna meteorološka motrenja, po-

stavljenih u blizini odabranih lokacija. Na istim lokacijama, utjecaju klorida izložit će se uzorci cementnih kompozita izrađenih s različitim vodocementnim omjerima kako bi se uspostavila korelacija poroznosti i brzine nakupljanja klorida u uzorcima. Prikupljenim informacijama dobit će se uvid u mogućnosti poboljšanja smjernica za projektiranje betonskih konstrukcija u morskoj atmosferi, te raditi na razvoju modela za predviđanje vijeka trajanja betonskih konstrukcija izloženih morskoj atmosferi i kloridima iz zraka. Tijek istraživanja shematski je prikazan slikom 3, a obuhvaća eksperimentalno određivanje sadržaja klorida u zraku i različitim uzorcima. Shodno dobivenim rezultatima, provest će se klasifikacija korozivnosti atmosfere, uz prijedloge poboljšanja smjernica za projektiranje armiranobetonskih konstrukcija. Dodatno, odredit će se ocjena utjecaja okolišnih parametara, te u konačnici razviti model za predviđanje vijeka trajanja armiranobetonskih konstrukcija, koji će kao ulazne parametre inkorporirati sadržaj klorida u zraku i uzorcima te okolišne uvjete.



Slika 3. Dijagram tjeka metodologije istraživanja

4 Zaključak

Korozivnost atmosfere često je zanemaren parametar pri predviđanju vijeka trajanja armiranobetonskih konstrukcija, obzirom na doprinos koroziji armature betona. Korozija armature betona uzrokovana kloridima sveprisutan je problem u morskom okolišu, stoga je poželjno ispitati korozivnost morske atmosfere koja pritom ima velik utjecaj. Uz okolišne uvjete, velik značaj za korozivnost morske atmosfere ima prisustvo klorida u zraku. Kloridi u zraku podrazumijevaju čestice morske vode koje sadrže kloride, a nastaju razbijanjem valova o prepreku ili su dignute s površine vode

i nošene vjetrom na veće udaljenosti. Ovim se radom predlaže primjena *wet candle* metode u svrhu određivanja brzine nakupljanja klorida iz zraka. Time se dobiva uvid u opcije poboljšanja smjernica za projektiranje armiranobetonskih konstrukcija u morskoj atmosferi, klasifikacijom korozivnosti iste. Analizirat će se utjecaj sadržaja klorida iz zraka na sadržaj klorida u uzorcima cementnih kompozita različitih vodo-cementnih omjera. Uzimajući u obzir okolišne parametre i sadržaj klorida u zraku, radit će se na razvoju modela za predviđanje vijeka trajanja armiranobetonskih konstrukcija izloženih morskoj atmosferi.

Literatura

- [1] Meira, G. R., Andrade, C., Alonso, C., Borba Jr., J. C., Padilha Jr., M., Durability of concrete structures in marine atmosphere zones – The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator, *Cement & Concrete Composites* 32 (2010), pp. 427–435.
- [2] HZN, HRN EN ISO 9225:2012, Korozija metala i legura – Korozivnost atmosfera – Mjerenje parametara okoliša koji utječu na korozivnost atmosfera
- [3] Thompson Shill, S., Chloride penetration into concrete structures exposed to the marine atmosphere, Master Thesis, Florida, 2014.
- [4] Tetsuya, I., Withit, P., Rungrawee, W., Pakpoom, L., Airborne Chloride Intensity and Chloride Ion Penetration into Mortar Specimen in Thailand, *Engineering Journal* Vol. 24 Issue 2 (2020), pp. 87-100.
- [5] Meira, G. R., Andrade, C., Padaratz, I. J., Alonso, C., Borba Jr., J. C., Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone – Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete, *Cement & Concrete Composites* 29 (2007), pp. 667–676.
- [6] Duc Phama, N., Kuriyama, Y., Kasai, N., Okazaki, S., Katsuyuki, S., Thao Nguyen, D., A new analysis of wind on chloride deposition for long-term aerosol chloride deposition monitoring with weekly sampling frequency, *Atmospheric Environment* 198 (2019), pp. 46–54.
- [7] Castañeda, A., Corvo, F., Howland, J. J., Pérez, T., Atmospheric Corrosion of Reinforced Concrete Steel in Tropical Coastal Regions, *Engineering Journal* Vol. 17 Issue 2 (2013), pp. 1-18.
- [8] Yu-Sheng, C., Hui-Jen, C., Yi-Wen, C., Yung-Chang, C., Chung-Chia, Y., The correlation between air-borne salt and chlorides cumulated on concrete surface in the marine atmosphere zone in north taiwan, *Journal of Marine Science and Technology* Vol. 21, No. 1 (2013), pp. 24-34.

- [9] Rungrawee, W., Tetsuya, I., Modeling of Chloride Penetration into Concrete under Airborne Chloride Environmental Conditions Combined with Washout Effects, *Journal of Advanced Concrete Technology* Vol. 15 (2017), pp. 126-142.
- [10] Kumar Mehta, P.: *Concrete in the marine environment*. Essex IG11 8JU, England: Elsevier Science Publishers Ltd., 1991.
- [11] Binyehmed, F. M., Abdullah, A. M., Zainal, Z., Zawawi, R. M., Elawad, R. E., Ben Youssef, K. A., Deposition rate of chloride drc as a corrosive agent in several locations in the Klang Valley, Malaysia, *Science International (Lahore)* 29 (2) (2017), pp. 53-58.
- [12] HZN, HR EN ISO 9223:2012, Korozija metala i legura - Korozivnost atmosfera - Razredba, određivanje i procjena
- [13] HZN, HR EN 206:2021, Beton - Specifikacija, svojstva, proizvodnja i sukladnost (EN 206:2013+A2:2021)
- [14] Alcántara, J., de la Fuente, D., Chico, B., Simancas, J., Díaz, I., Morcillo, M., Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: A Review, *Materials* 10, 406 (2017), pp. 1-67.
- [15] Babutzka, M., Mietz, J., Burkert, A., Investigation of the salinization of steel surfaces in marine environment, *Materials and Corrosion* (2018), pp. 1-10.
- [16] Module Nine of CCE 281 Corrosion: Impact, Principles and Practical Solutions, Module: Measurement of Atmospheric Corrosion Factors, pp. 4