

MROZODPORNOŚĆ

betonów mostowych

**Lech Czarnecki, Jan Deja
Kazimierz Flaga, Józef Jasiczak
Wiesław Kurdowski, Jan Małolepszy
Wojciech Radomski, Jacek Śliwiński**

Badania kontrolne wykazały brak odporności na mróz betonów w kilku konstrukcjach mostowych wybudowanych na autostradach i drogach ekspresowych. Z tego powodu doszło do spotkania grupy profesorów, które miało na celu przedyskutowanie braku odporności na mróz niektórych betonów mostowych. W artykule przedstawiamy ustalone wnioski.

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań postawiono kilka hipotez, według których przyczyną braku jakości tych betonów mogłaby być zwiększona zawartość w cementach metali ciężkich. Miały one spowodować powstawanie nietypowych faz w matrycy cementowej w betonie, które pogorszyły jego jakość.

Zagadnienie metali ciężkich

Stosowanie paliw alternatywnych oraz surowców odpadowych spowodowało zwiększenie zawartości metali ciężkich w klinkierze, który, jak wiadomo, jest głównym i decydującym o wielu właściwościach składnikiem cementu.

W tabeli 1 podano zmiany zawartości metali ciężkich w cementach CEM I, w których ze zrozumiałych przyczyn zaznaczyły się one najwyraźniej.

W Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych od szeregu lat (jeszcze w byłym Instytucie Mineralnych Materiałów Budowlanych) prowadzono badania wpływu metali ciężkich oraz składników domieszkowych na proces powstawania klinkieru i właściwości cementu [1-6]. Jest także sporo prac zagranicznych, jednak tylko badania Nurse'a mają znaczenie przemysłowe [7], inne publikacje dotyczą próbek laboratoryjnych. Natomiast badania układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mają duże znaczenie praktyczne [8, 9].

Trzeba wyraźnie oddzielić badania wpływu cynku i fosforu, polegające na dodawaniu związków zawierających te pierwiastki do cementu. Na przykład dodatek 0,5% ZnO [10] powoduje katastrofalne przedłużenie wiązania cementu, jednak powstawanie faz cynkowych w procesie klinkieryzacji nie ma takiego wpływu i dopiero zawartość ZnO przekraczająca 1,5% ma niekorzystny wpływ [6]. Podobnie ma się sprawa z fosforem. Dodatek difosforanu [pirofosforanu- Na_2HPO_4], już w ilości 0,1%, powoduje duże opóźnienie wiązania i obniżenie wytrzymałości po 2 dniach. To działanie wyjaśniane jest strącaniem słabo rozpuszczalnego w wodzie fosforanu trójwapniowego na powierzchni ziaren cementu (lub alitu). Natomiast zawartość fosforanów w klinkierze może dochodzić nawet do 2% P_2O_5 , fosfor lokuje się bowiem wtedy głównie w formie roztworu

stałego w belicie i wolno przechodzi do roztworu [7]. Z tego względu badania prowadzone w ICiMB, które opierają się na badaniu metali ciężkich lub domieszek zawartych w klinkierach produkowanych w piecu obrotowym w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu, są ważne dla oceny ich wpływu na właściwości cementów przemysłowych.

Największy przyrost metali ciężkich w cementach odnosi się do cynku, a ze składników domieszkowych – do fosforu. Pierwszy z nich związany jest ze spalaniem opon oraz dodatkiem do surowca pyłu wielkopieczowego, w celu korekcji modułu glinowego. Natomiast fosfor wprowadzany jest jako paliwo z biomasą oraz z osadami ściekowymi i mączką mięsno-kostną.

Zawartość cynku wynosi przeciętnie nie więcej niż 500 mg/kg (0,05%) i jest co najmniej 30 razy mniejsza od dopuszczalnej. Zdarzają się przypadki cementów zawierających 900 mg/kg, ale nawet wówczas są to zawartości ponad 15 razy mniejsze od dopuszczalnej.

Zawartość fosforu wynosi przeciętnie około 0,045%, a wyjątkowo – 0,12%. Jak już wyżej zaznaczono, dopuszczalna zawartość wynosi 2%, a więc jest ponad 40 razy większa od przeciętnej, a 16 razy – od maksymalnej.

Stosunkowo dużą zawartość ma mangan (maksymalnie 0,05%), lecz ma on analogiczny wpływ jak żelazo: ułatwia proces klinkieryzacji i tworzy taką samą fazę w klinkierze – brownmilleryt [11]. Odgrywa więc korzystną rolę, zmniejszając konieczny dodatek korekcyjny żelaza. W zaczynie cementowym tworzy znane fazy gliniano-ferrytów wapniowych, zastępując w nich izomorficznie żelazo.

Przechodząc do innych metali, które występują w znacznie mniejszych ilościach, można wymienić następujące: chrom, ołów, nikiel i miedź.

Chrom korzystnie wpływa na proces klinkieryzacji i lokuje się głównie w fazie brownmillerytu. Wykazuje także korzystny wpływ na właściwości zaczynu cementowego (wzrost wytrzymałości [2]). W zaczynie cementowym chrom lokuje się głównie w siarczano-glinianach AFt i AFm, podstawiając glin lub żelazo w tych fazach. Natomiast chrom stanowi problem dla producentów cementu, gdyż zawartość

Tabela 1. Średnia zawartość metali ciężkich w cementach CEM I 42,5R produkowanych w cementowniach w Polsce [1]

Składnik	CEM I 42,5R								Dop. ¹
	Zawartość metali ciężkich, mg/kg								
Cr	32	68	50	78	36	49	40	28	100 ² [2] ^a
Zn	360	534	929	99	528	252	185	331	10000 [4, 6]
Cd	3	2	3	1	3	2	2	2	5 ³
Pb	8	12	39	<2	13	15	14	14	500
Co	8	9	5	4	9	7	6	8	10 ³
Ni	19	24	19	21	21	22	18	21	2000 [11, 12]
Mn	331	208	287	217	372	518	195	232	n.o. ⁴
V	32	44	33	37	38	54	41	36	100
Cu	64	93	118	67	4	9	74	19	500 [11, 12]
Sr	826	654	1125	1670	471	1048	411	218	n.o.
Ba	171	160	167	150	118	128	131	144	500 ⁴
P	452	1186	732	582	464	230	208	488	1500 [7]

¹ Dopuszczalna zawartość
² Ograniczają przepisy o Cr (VI)
³ Zawsze śladowe ilości
⁴ Korzystny wpływ
n.o. ze względu na korzystny wpływ nie podlega ograniczeniom
^a Źródła

Cr(VI) w cemencie musi być mniejsza niż 2 mg/kg, w związku z tym trzeba go zredukować, np. siarczanem Fe(II). Jest to zawartość niemająca żadnego wpływu na właściwości betonu.

Ołów jest niekorzystnym składnikiem, nietworzącym roztworów stałych ani własnych faz w klinkierze. Występuje jako metal lub tlenek i powoduje drastyczne spowolnienie wiązania cementu, już przy zawartości przekraczającej 0,1%. Producenci cementu muszą przestrzegać małej zawartości ołowiu w cemencie ze względu na niespełnianie normowych wymagań cementu w zakresie czasu wiązania.

Nikiel i miedź występują w śladowych ilościach i nie stwierdzono ich niekorzystnego wpływu na właściwości cementu. Gineys [12] podaje dla Cu maksymalną zawartość 0,35%. Przy większej zawartości miedź przyspiesza rozkład alitu w procesie chłodzenia klinkieru, co stwierdzono jedynie w warunkach laboratoryjnych [12]. Natomiast nikiel przy większej zawartości tworzy własną fazę tlenkową z magnezem – MgNiO₂ [12]. Maksymalna zawartość nie powinna przekraczać 0,35% [12]. Oba te składniki powodują więc modyfikację procesu produkcji klinkieru i z tego powodu muszą być pieczołowicie kontrolowane przez producentów.

Podsumowując dyskusję, przeprowadzoną w oparciu o przedstawione powyżej wyniki, zebrani doszli do jedno-myślnego wniosku, że poziom metali ciężkich oraz innych domieszek w cemencie nie stanowi zagrożenia dla jakości betonu i nie może powodować niekorzystnych zmian jego właściwości. Tę część dyskusji zakończono stwierdzeniem, że niekorzystne właściwości betonów w konstrukcjach wiaduktów, a przede wszystkim brak ich odporności na mróz, nie są spowodowane czynnikami chemicznymi.

Wpływ czynników fizycznych

Punkt wyjściowy do omówienia czynników fizycznych stanowiło rozporządzenie nr 735 Ministerstwa Transportu i Gospodarki Morskiej z dnia 30 maja 2000 roku, które wymaga stosowania do produkcji betonu klasy C40/50 cementu CEM I 52,5 NA, przy czym w jego składzie fazowym zawartość alitu nie powinna być większa niż 60%, C₃A – nie większa niż 7%, a łączna zawartość C₄AF + 2xC₃A – nie większa niż 20%. Z kolei związana

z tym rozporządzeniem norma PN-88/B-06250 „Beton zwykły” określa minimalną ilość cementu w betonie zbrojonym, narażonym na działanie czynników atmosferycznych oraz na stały dostęp wody ulegającej zamarzaniu, która powinna wynosić C = 270 kg/m³ przy stosunku w/c nieprzekraczającym 0,55. Ta sama norma sugeruje ograniczenie największej ilości cementu w betonie, która nie powinna przekraczać:

- 450 kg/m³ w betonie klasy niższej od B35 (obecnie C30/37,
- 550 kg/m³ w betonach pozostałych klas.

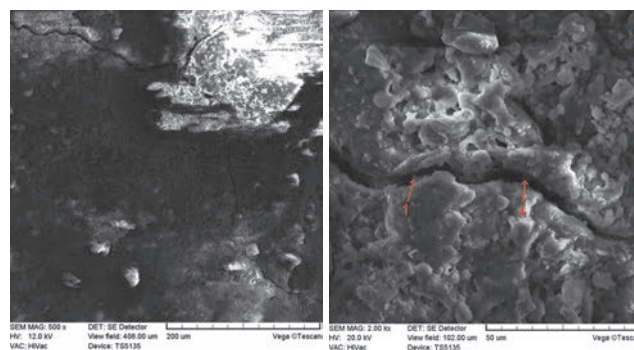
W obowiązującym dotychczas stanie prawnym Ogólne Specyfikacje Techniczne (OST) dotyczące betonu konstrukcyjnego oparte o regulacje wynikające z rozporządzenia Ministra Transportu i Gospodarki Morskiej z dnia 30 maja 2000 roku ograniczają w pewnej mierze możliwości działań projektanta składu betonu. Fakt narzucenia np. cementu CEM I 52,5 jako praktycznie jedyne rodzaju cementu do obecnie projektowanych i wznoszonych obiektów mostowych przy dodatkowych ograniczeniach wynikających z technologii betonu prowadzi do sytuacji, w których w świetle prawa do realizacji zatwierdzone są receptury zawierające nawet 500 kg tego, charakteryzującego się dużym ciepłem twardnienia, cementu w 1 m³ betonu. Pozostaje to w niezgodzie z dostępną wiedzą technologiczną i doświadczeniami w realizacji betonowych obiektów mostowych.

Jedną z takich receptur, stosowaną w konstrukcjach mostowych i spełniającą podane wyżej wymagania, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład mieszanki betonowej C40/50

Składniki	Ilość na 1 m ³ , kg
Cement CEM I 52,5N-HSR/NA	400
Woda	157
Piasek 0/2 mm	670
Kruszywo 2/8 mm	438
Kruszywo 8/16 mm	679
Domieszki napowietrzające i uplastyczniające	5,52

Takie podejście do projektowania betonów konstrukcyjnych obecne jest w „starych”, dotychczas funkcjonujących Ogólnych Specyfikacjach Technicznych.



Rys. 1. Mikrofotografie SEM betonu przed procesem cyklicznego zamarzania (14)

Powyższe postulaty spełniały betony opisane w artykule Flagi [13], dotyczącym mrozoodporności betonów mostowych, a opierającym się na badaniach następujących konstrukcji:

- betony w obiektach mostowych na budowie drogi S5 Poznań – Wrocław, odcinek Kaczkowo-Korzeńsko (klasa betonu C40/50, cement CEM I 52,5N-MSR/NA, zawartość cementu C = 400 kg/m³, w/c = 0,39),

b) betony w obiektach mostowych na drodze obwodowej miasta Jarosławia w ciągu drogi krajowej nr 4 Jędrzychowice-Korczowa (klasy betonów C30/37, C35/45, C50/60, cement CEM I 42,5 N-NA, zawartość cementu odpowiednio $C = 375 \text{ kg/m}^3$, $C = 390 \text{ kg/m}^3$, $C = 440 \text{ kg/m}^3$, w/c odpowiednio 0,39; 0,38; 0,37).

Wszystkie te betony nie spełniały normowego warunku mrozoodporności $\Delta R_z \leq 20\%$. Spadek wytrzymałości ΔR_z po 150 cyklach zamrażania i rozmrażania wynosił dla nich:

- a) 21,3-54,4% (średnio $\Delta R_z = 37,8\%$),
- b) 28,7-63,1% (średnio $\Delta R_z = 38,4\%$) wg badań zamawiającego oraz

21,6-35,7% (średnio $\Delta R_z = 28,0\%$) wg badań IBDiM na odwiertach, po przeszło 90 dniach dojrzewania betonu w konstrukcji.

Badania betonu z konstrukcji mostowej na drodze S5 Poznań – Wrocław wykonane przez Jasiczaka i in. [14] pozwoliły na wykazanie występowania mikrospeków w betonie, jeszcze przed poddaniem go cyklom zamrażania (rys. 1). Jest oczywiste, że wystąpienie rys musi spowodować radykalne zmniejszenie mrozoodporności w wyniku ich dalszej propagacji pod wpływem zamrażania wody, którą się wypełniają w trakcie rozmrażania. Znajduje to potwierdzenie w badaniach K. Flagi [13], a także Jasiczaka [14], którzy stwierdzili znaczny przyrost masy badanych próbek betonu w trakcie poddania ich cyklicznemu zamrażaniu.

Receptura betonu z konstrukcji mostowej bardzo dużą zawartość cementu najwyższej klasy oraz mały stosunek w/c = 0,39 wskazują na konieczność rozważenia dwóch zagadnień:

- możliwość występowania gradientu temperatury w betonie i spowodowane nim powstawanie mikrospeków (patrz też Bątkowska, Flaga [20]).

- możliwość powstawania skurczu autogenicznego, związanego z małym stosunkiem w/c.

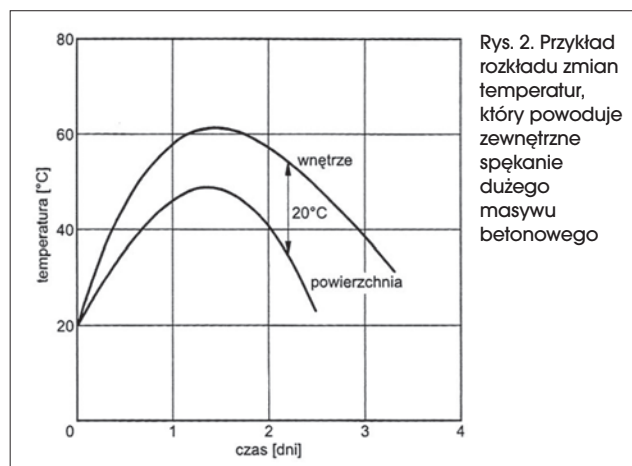
Ciepło hydratacji cementu CEM I 52,5 N wynosi 220 kJ/kg już po 12 godzinach i wzrasta do 330 kJ po 24 h. Przyrost temperatury betonu, w warunkach adyabatycznych, można oszacować na podstawie wzoru:

$$\Delta t_b = \frac{CH}{(C+K)C_1 + WC_2}$$

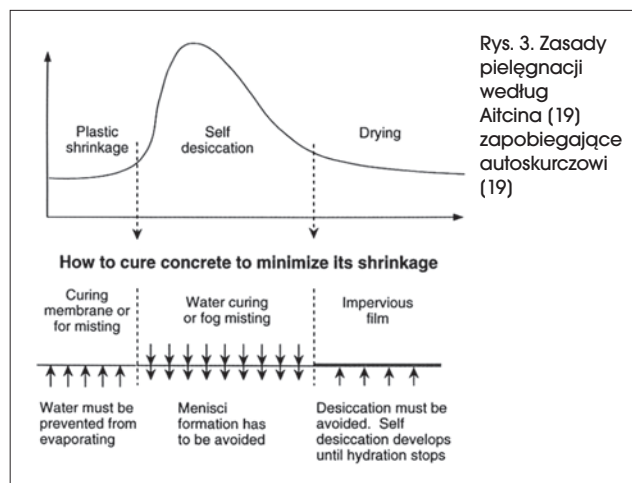
gdzie: C, K, W – ilości odpowiednio cementu, kruszywa i wody w kg/m^3 betonu, H – ciepło hydratacji cementu, C_1 – ciepło właściwe cementu i kruszywa, C_2 – ciepło właściwe wody.

Założenie adyabatyczności nie odbiega zbyt od rzeczywistości, gdyż przewodnictwo cieplne betonu jest małe i wynosi 0,0126 W/(cm·K).

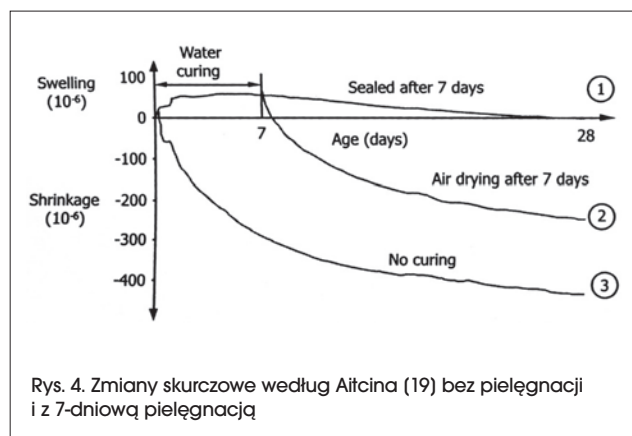
Przyjmując średnie ciepło właściwe cementu i kruszywa 0,8 kJ/(kg·K) oraz ciepło hydratacji cementu CEM I 52,5 wynoszące około 220 kJ/kg, otrzymujemy wzrost temperatury wynoszący po 12 h 46°. Neville [15] podaje, że powstanie gradientu temperatury pomiędzy wierzchnimi warstwami betonu a jego jądrem wynoszącego ponad 20° powoduje powstawanie naprężeń i speków po dwóch dniach dojrzewania betonu. Przeprowadzona wyżej analiza dotyczy samoociepnięcia mostowych konstrukcji masowych i o średniej masywności. Do powstania adyabatycznych warunków dla wymiany ciepła dochodzi bowiem tylko w elementach masowych, o module powierzchniowym $m = F/V \leq 2,0 \text{ m}^{-1}$. W elementach rzeczywistych o dużej i średniej masywności ($2,0 < m \leq 7,0 \text{ m}^{-1}$) bliskie powierzchni gradienty temperatury mogą być wyższe od 20 K/m, co prowadzi do zarysowań warstw powierzchniowych betonu.



Rys. 2. Przykład rozkładu zmian temperatury, który powoduje zewnętrzne spękanie dużego masywu betonowego



Rys. 3. Zasady pielęgnacji według Aitcina (19) zapobiegające autoskurczowi (19)



Rys. 4. Zmiany skurczowe według Aitcina (19) bez pielęgnacji i z 7-dniową pielęgnacją

W czasie stygnięcia występuje krytyczna różnica temperatur 20°C [15].

Natomiast skurcz samorzutny jest wywołany autosuszeniem, to jest „odsysaniem” wody z kapilar przez hydratujący cement, co prowadzi do powstawania menisków w małych kapilarach, utworzonych w wyniku kontrakcji zaczynu [16]. Skurcz samorzutny rośnie ze zmniejszeniem w/c oraz wzrostem ilości cementu i te czynniki powodują także wzrost naprężeń. Jest to powodem powstawania mikrospeków. Jak wiadomo, wszystkie zjawiska skurczowe związane są z zawartością cementu, a więc zaczynu w betonie. Czasem się jednak o tym zapomina. Z tego względu warto zwrócić uwagę na dwie prace – Śliwińskiego i Tracza [17, 18] – omawiające wpływ zawartości zaczynu na wytrzymałość i nasiąkliwość betonu.

Wyliminowanie skurczu samorzutnego wymaga stosowania intensywnej pielęgnacji mgłą wodną bezpośrednio po ułożeniu betonu. Po stwardnieniu betonu stosować należy intensywne zraszanie betonu wodą. Pielęgnację tę należy prowadzić bez przerwy przez 7 dni. Omawia to szczegółowo Aitcin [19] w jednym z ostatnich zeszytów CWB, właśnie na przykładzie konstrukcji mostowych.

Powstałe w wyniku gradientu temperatur oraz skurczu samorzutnego spękania betonu powodują, jak wiadomo, utratę przez ten kompozyt odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Potwierdza to praca Bątkowskiej i Flagi [20].

Powstawaniu gradientu temperatury można zapobiegać chłodzeniem składników betonu, głównie wody. Stosuje się także chłodzenie mieszanki betonowej ciekłym azotem. W Emiratach w trakcie budowy słynnego drapacza chmur zamiast wody stosowano zawieszinę drobnych cząstek lodu w wodzie. W końcu można zastosować chłodzenie wewnętrzne, które omawia szczegółowo Kiernożycki [21].

Jednak jako logiczne rozwiązanie nasuwa się przede wszystkim zmiana składu betonu, który dla klasy C40/50 nie zawsze wymaga stosowania cementu CEM I 52,5, i to w ilości 400 kg/m³. Można zastosować cement klasy 42,5 w ilości znacząco mniejszej niż 400 kg/m³, co zmniejszy ilość wydzielanego ciepła twardnienia o około 40%. Takie podejście zaproponował Zespół Ekspertów Generalnej Dyrekcji Dróg Krajowych i Autostrad, przedstawiając nowe Ogólne Specyfikacje Techniczne (OST) dotyczące betonów konstrukcyjnych. Dokumenty te od kilkunastu miesięcy znaleźć można na stronie internetowej GDDKiA w zakładce „Dokumenty Wzorcowe”.

Flaga [22] w oparciu o swoje liczne prace, potwierdzając przydatność cementu klasy 42,5, zaleca jego zawartość wynoszącą np. 360 kg/m³.

Dla porządku należy dodać, że dla zapewnienia odpowiedniej mrozoodporności betonu konieczne jest jego poprawne i stabilne podczas betonowania napowietrzenie oraz właściwa pielęgnacja.

Wnioski z badań

1. Poziom metali ciężkich oraz innych domieszek w cemencie nie stanowi zagrożenia dla jakości betonu i nie może powodować niekorzystnych zmian jego właściwości.
2. Niekorzystne właściwości betonów w konstrukcjach wiaduktów, a przede wszystkim brak ich odporności na mróz, nie są spowodowane czynnikami chemicznymi.
3. Rozwiązanie problemów niewystarczającej mrozoodporności konstrukcji mostowych wymaga zmian w zalecanych ograniczeniach składu betonów: Beton klasy C40/50 nie zawsze wymaga stosowania cementu CEM I 52,5, i to w ilości 400 kg/m³. Można zastosować cement klasy 42,5 w ilości znacząco mniejszej niż 400 kg/m³, co zmniejszy ilość wydzielanego ciepła twardnienia o około 40%.
4. Wyliminowanie skurczu samorzutnego wymaga stosowania intensywnej pielęgnacji mgłą wodną bezpośrednio po ułożeniu betonu przez 7 dni.

Podsumowanie

Rozwiązanie problemów niewystarczającej mrozoodporności konstrukcji mostowych wymaga zmian w zalecanych ograniczeniach składu betonów. Stosowanie cementów o wysokim cieple twardnienia i dużych ich ilości nie zawsze jest potrzebne, a często szkodliwe. Powstają wówczas korzystne warunki do powstawania rys w betonowych elementach masywnych w wyniku gradientów temperatury, spotęgowane dodatkowo skurczem autogenicznym. Podstawowe znaczenie ma w takich przypadkach pielęgnacja betonu, która powinna się rozpocząć bezpośrednio po jego ułożeniu i trwać co najmniej przez 7 dni.

Lech Czarnecki, Jan Deja
Kazimierz Flaga, Józef Jasiczak
Wiesław Kurdowski, Jan Małolepszy
Wojciech Radomski, Jacek Śliwiński

Literatura

1. Karalus, W. Nocuń-Wczelik, CWB, 74, 75, 2008.
2. Kurdowski W., Silicates Ind, 33, 183, 1968
3. Kurdowski W., I CCC, Moskwa t. I str. 203, 1974
4. Matusiewicz A., Bochenek A., Szeląg H., Kurdowski W., CWB, 6, 332, (2011)
5. Bochenek A., Kurdowski W., „Cement Wapno Beton”, 80, 52 (2013)
6. Bochenek A., „Cement Wapno Beton”, 6, 370 (2013)
7. Nurse R. W., J. Appl. Chem., 2, 708 (1952)
8. Bolio-Arcero H., Glasser F.P., Zinc oxide in cement clinkering: part 1 systems CaO–ZnO–Al₂O₃ and CaO–ZnO–Fe₂O₃, Adv. Cem. Res. 10, 25, (1998)
9. Bolio-Arceo, H., Glasser, F.P., “Zinc oxide in cement clinkering: Part 2 hydration, strength gain and hydrate mineralogy”, Adv. Cem. Res., vol. 10, 1998, p.25-32
10. Lieber W., 5th ICCI Tokyo, t. II, s. 444, Tokyo 1968
11. Knöfel D., Strunge J., Bam-bauer H. V., Zement-Kalk-Gips, 36, 402 (1983)
12. Gineys N., Influence de la teneur en elements métalliques du clinker sur les propriétés techniques et environnementales du ciment Portland – thèse, Université Lille Nord de France (2011).
13. Flaga K., O mrozoodporności betonów mostowych, „Inżynieria i Budownictwo” nr 7-8/2013
14. Jasiczak J., Ślósarczyk A., Cases of Concrete's Freeze Resistance Lack in New Viaducts, CCC 2013 Concrete Structures in Urban Areas, pp. 386-389, Wrocław, 2013
15. Neville A. M., „Właściwości betonu” Polski Cement, Wyd. 5, Kraków 2012
16. Aitcin P.C., Binders for durable and sustainable concrete, Taylor & Francis London and New York, 2008.
17. Śliwiński J., Tracz T., Cement paste content as the factor influencing compressive and splitting tensile strength of concrete, „Cement Wapno Beton”, 6/2013, 353-361
18. Tracz T., Śliwiński J., Effect of cement paste content and w/c ratio on concrete water absorption, Cement Wapno Beton, 3/2012, 131-137
19. Aitcin P.C., Cement Wapno Beton, 81, 127, 2014
20. Bątkowska B., Flaga K., Numerical Analysis of Thermal Fields Stresses During Bridge Concrete Frost Resistance Tests”. Materiały Konferencji AMCM 2011, Kraków, VI 2011. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej.
21. Kiernożycki W., Betonowe konstrukcje masywne, Polski Cement, Kraków 2003.
22. Flaga K., informacja ustna.

Abstract

Frost resistance of bridge concretes. According to control tests, concretes in some bridge constructions, highways and expressways are not frost resistant, due to which a meeting of professors was convened in order to discuss the lack of frost resistance of some bridge concretes. The article presents the conclusions of the conference.