

Rola glinianów i glinożelazianów wapnia w kształtowaniu trwałości spoiw cementowych w warunkach korozji siarczanowo-węglanowej

Dr inż. Radosław Mróz, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

1. Wprowadzenie

Korozja jest stopniową zmianą właściwości materiału, prowadzącą do postępującego z czasem pogorszenia się jego cech użytkowych, a w skrajnych przypadkach do jego zniszczenia. Oddziaływanie czynników agresywnych na beton ma z reguły charakter synergiczny, co przyspiesza niszczenie konstrukcji budowlanych. W ocenie większości autorów największe zagrożenie dla trwałości betonów stanowi korozja siarczanowa, która może być spowodowana agresją środowiska zewnętrznego lub czynnikami związanymi ze składem chemicznym i mineralnym spoiw lub kruszyw, z których wyprodukowany został beton. Korozja siarczanowa betonu może przebiegać w zróżnicowany sposób, a czynnikami agresywnymi może być kwas siarkowy, wchodzący w reakcje chemiczne ze składnikami betonu (np. kwaśne deszcze), jak też rozpuszczone w wodzie siarczany pierwiastków alkalicznych i pierwiastków ziem alkalicznych. Najczęściej definiowanymi produktami korozji siarczanowej betonów są ettringit oraz gips, bardzo rzadko natomiast udaje się stwierdzić w skorodowanym betonie obecność thaumasytu. Występowanie thaumasytu w betonie spowodowane jest często działaniem na beton siarczanów alkalicznych i CO_2 w niskich temperaturach w środowisku o dużej wilgotności [1–3]. W przypadku tworzenia się thaumasytu w betonowych konstrukcjach nie obserwuje się znaczących naprężeń w betonie charakterystycznych dla wzrostu zawartości w stwardniałym zaccynie cementowym ettringitu i gipsu, następuje natomiast sukcesywne przekształcanie się stwardniałego zaccynu cementowego w niespójną masę, w skutek czego beton traci wytrzymałość, wykrusza się odstawiając głębsze warstwy, a często także zbrojenie. Równolegle obecność thaumasytu zwiększa porowatość betonu, co z kolei ułatwia wnikanie do jego wnętrza in-

nych czynników agresywnych, przyspieszając procesy destrukcyjne. O tym, że tworzenie się thaumasytu w betonie stanowi poważny problem, świadczy między innymi utworzenie w Wielkiej Brytanii Thaumasi-te Expert Group (TEG), której raporty stanowią podstawę działań zapobiegawczych oraz badań korozji thaumasytowej rozwijanych obecnie w wielu krajach [4]. Powszechnie uważa się, że o odporności betonów na działanie siarczanów w znacznej mierze decyduje udział w zaccynie cementowym produktów hydratacji glinianu trójwapniowego, stanowiących substraty reakcji prowadzących do tworzenia się ettringitu. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu jonów siarczanowych, węglanowych oraz atmosferycznego dwutlenku węgla na rodzaj powstających produktów hydratacji w układach o zmiennej zawartości C_3A i C_4AF . Szczególną uwagę zwrócono na rolę produktów hydratacji sprzyjających korozji siarczanowo-węglanowej i powstawaniu thaumasytu. Skład badanych układów modelowych był dobrany w ten sposób, aby przybliżyć skład cementów powszechnego użytku oraz cementów odpornych na działanie siarczanów. Istotą było sprawdzenie jaką rolę odgrywają w tych procesach korozyjnych glinożelaziany wapnia i czy rzeczywiście zastąpienie glinianów trójwapniowych na rzecz glinożelazianów wapnia znacznie ograniczy procesy korozyjne, czy tylko zwolni ich postęp w czasie. Kolejnym aspektem badań było sprawdzenie czy obecnie stosowane dodatki do cementów w postaci mączek wapiennych, nie sprzyjają w określonych warunkach powstawaniu thaumasytu. Obok wpływu dodatku CaCO_3 , część badanych próbek poddano działaniu gazowego CO_2 . Wątek ten miał na celu sprawdzenie czy procesy korozji siarczanowo-węglanowej będą przebiegać w obu przypadkach identycznie. Podjęcie takich wątków wynikało z danych literaturowych donoszących o roli karbo glinianów w kształtowaniu trwałości spo-

Tabela 1. Skład badanych układów modelowych

Oznaczenie	Skład badanych układów modelowych [% mas.]				Składniki wprowadzone dodatkowo do układów [% mas.]	
	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃
2/18	76,15	2,0	18,0	3,85	3,0	–
2/18 C	76,15	2,0	18,0	3,85	3,0	10,0
10/10	60,88	10,0	10,0	19,12	3,0	–
10/10 C	60,88	10,0	10,0	19,12	3,0	10,0

iw cementowych. Uważa się, że obecność uwodnionego monokarboglinianu wapnia w sposób istotny przyczynia się do wzrostu odporności betonu na korozję siarczanową. Wynika to z faktu, iż reaktywność C₃A·CaCO₃·11H₂O z jonami siarczanowymi jest mniejsza, niż typowych uwodnionych glinianów wapnia, czy też uwodnionego monosiarczanu wapnia [5]. Ponadto powstawaniu monokarboglinianu wapnia towarzyszy spadek porowatości i przepuszczalności zaczynu [6]. Równocześnie według wielu autorów dodanie CaCO₃ modyfikuje początkową reakcję C₃A z wodą. Po pierwsze, powstawanie ettringitu jest przyspieszone dzięki obecności CaCO₃, po drugie, przemiana ettringitu w monosiarczan jest opóźniona lub całkowicie zatrzymana, gdy w zaczynie cementowym będzie duża ilość węgla wapnia. Zjawisko to występuje, ponieważ niektóre jony siarczanowe mogą być zamienione przez jony węglanowe podczas hydratacji C₃A [5, 7, 8]. Dodatkowo, istotne było określenie wpływu temperatury na przebieg hydratacji w badanych układach modelowych. W tym celu zostały wybrane następujące temperatury: 20°C odpowiadająca temperaturze otoczenia, oraz 5°C, gdyż w tej temperaturze powstawanie thaumasytu jest znacznie ułatwione.

2. Badane układy modelowe

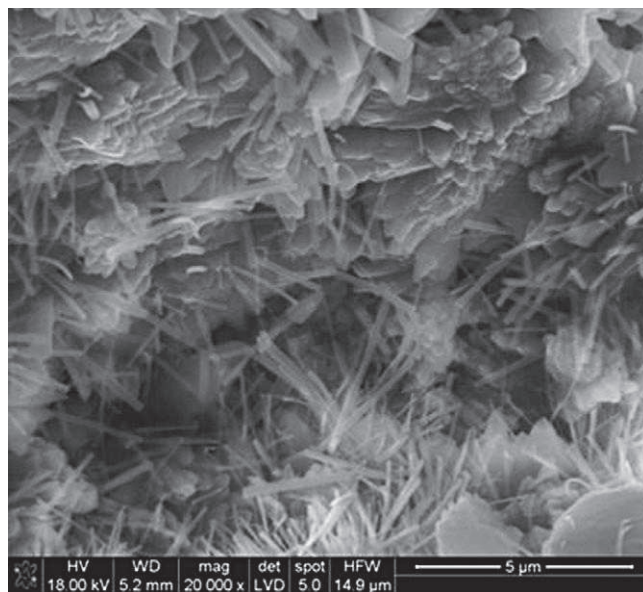
Do przygotowania mieszanin wykorzystano syntetycznie otrzymane C₃S, C₃A i C₄AF. Syntezy C₃S i C₃A przeprowadzono w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie. Natomiast C₄AF uzyskano w wyniku syntezy wykonanej w laboratorium Katedry Technologii Materiałów Budowlanych AGH w Krakowie. Do przygotowania namiarów surowcowych wykorzystano odczynniki chemiczne o stopniu czystości cz.d.a. Do oceny efektów przeprowadzonych syntez wykorzystano analizę fazową XRD oraz niezbędne oznaczenia chemiczne. Użyte materiały wyjściowe zmieszano w odpowiednich proporcjach. Suma C₃A i C₄AF w każdej z przygotowanych serii próbek wynosiła 20% masowych. W każdym wariantcie zastosowano gips, w takiej ilości, aby wystarczył do całkowitego przereagowania glinianów w ettringit, resztę stanowił C₃S. Dodatkowo do każdego układu dodano stałą ilość gipsu – 3%, w celu zapewnienia nadmiaru siarczanów. Do połowy próbek dodano 10% masowych CaCO₃, natomiast pozostała część była pod-

dawana działaniu gazowego CO₂ w ilości około 1% objętościowych. Stosunek w/s przygotowanych spoiw był stały i wynosił 0,5. W tabeli 1 przedstawiono składy próbek z poszczególnych wariantów.

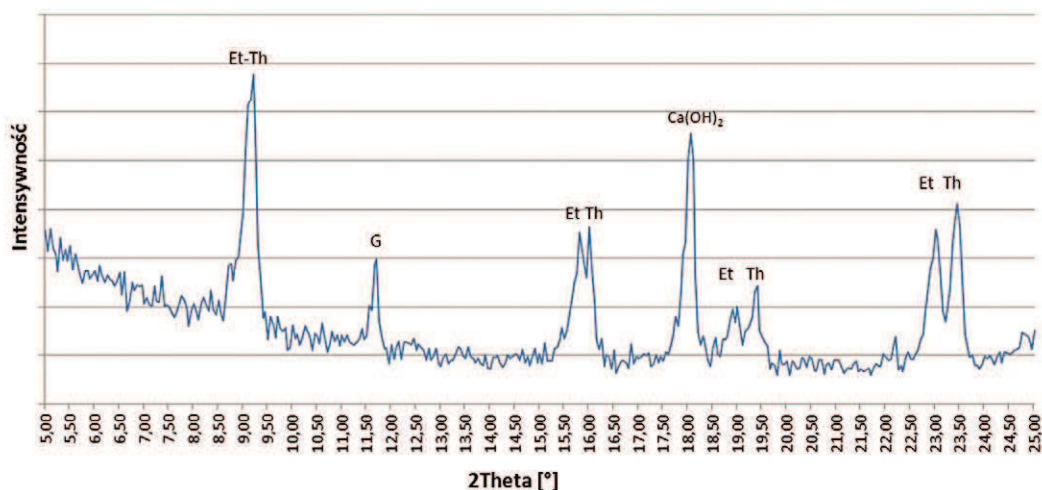
Przygotowane w ten sposób próbki o różnych składach, przechowywano nad lustrem wody w szczelnie zamkniętych pojemnikach w temperaturze 5°C i 20°C. Próbki poddane działaniu gazowego CO₂ były przechowywane w komorze karbonatyzacyjnej z regulowanym stężeniem CO₂, wilgotnością i temperaturą. Poszczególne oznaczenia wykonywane były po 14, 28 i 90 dniach dojrzewania próbek w określonych warunkach środowiskowych.

3. Dyskusja wyników

Złożoność analizowanych układów spowodowała, że w ocenie uzyskanych wyników skoncentrowano się przede wszystkim na analizie fazowej, wykonanej metodą rentgenowską (XRD) oraz ocenie morfologii produktów hydratacji, wykorzystując do tego celu skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) wraz z oznaczeniami składu chemicznego produktów reakcji metodą EDS w punktach przypisanych określonym elementom mikrostruktury widocznym w polu widzenia mikroskopu skaningowego. Badania SEM/EDS wykonano w obni-



Rys. 1. Obraz mikroskopowy próbki 10/10 C. Temperatura przechowywania 5°C, okres dojrzewania 90 dni



Rys. 2.
Dyfraktogram próbki 10/10 C. Temperatura przechowywania 5°C, okres dojrzewania 90 dni

żonej próżni przy ciśnieniu 60 Pa. Obserwacje te uzupełnione zostały prowadzoną na bieżąco dokumentacją fotograficzną makroskopowych zmian próbek.

Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że podwyższona zawartość C_3A w składzie spoiw cementowych zmniejsza ich trwałość w środowisku siarczanowo-węglanowym. Początkowo w próbkach serii 10/10 z 10% dodatkiem $CaCO_3$ obserwowano znaczne obniżenie intensywności pików charakterystycznych dla gipsu, co sugerowało jego przereagowywanie najprawdopodobniej w kierunku powstawania ettringitu. Natomiast już po 90 dniach dojrzewania spoiw pośród produktów korozji, oprócz typowych: ettringitu i gipsu, obserwowano także tworzenie się thaumasytu w próbkach dojrzewających w obniżonej temperaturze. W próbkach tych „ścięte nitki” thaumasytu widoczne były w wielu obszarach przełamów próbek. Obok „czysto” thaumasytowych kryształów obserwowano także liczne skupienia kryształów mieszanych ettringitowo-thaumasytowych (woodfordytowych) (rys. 1).

W próbkach tych piki charakterystyczne dla ettringitu z czasem uległy wyraźnemu rozszczepieniu i przesunięciu, co świadczy o tym, że jego struktura uległa przebudowie w kierunku mieszanych kryształów ettringitowo-thaumasytowych (woodfordytu) (rys. 2).

Zwiększony udział glinianu trójwapniowego w próbkach powodując znaczny przyrost w nich zawartości ettringitu prowadził w większości przypadków do widocznych makroskopowo spękań próbek. Przeprowadzone obserwacje wskazały również, że destrukcję próbek przyspieszało wprowadzenie do badanego układu węglanu wapnia, zwłaszcza w temperaturze 5°C, co potwierdza powstawanie w tych próbkach, obok ettringitu i gipsu, także thaumasytu.

Próbki serii 10/10, gdzie źródłem węglanów był gazowy dwutlenek węgla wykazały pewną analogię do próbek serii 10/10 z dodatkiem $CaCO_3$. W próbkach tych pośród produktów korozji również stwierdzono obecność ettringitu, a także thaumasytu w próbkach dojrzewających w obniżonej temperaturze. Jednakże in-

tensywność pików charakterystycznych dla ettringitu, a także thaumasytu jest w przypadku tych próbek wyraźnie niższa. W analizowanych próbkach z czasem pojawiają się także piki pochodzące od węglanu wapnia, którego w pierwotnym składzie próbek nie było. Wraz z zmniejszającymi się pikami pochodzącymi od portlandytu świadczy to o postępującej karbonatacji, która wyraźniej zaznacza się w beleczkach przechowywanych w temperaturze 20°C. W próbkach tych pojawia się też wateryt – nietrwąca polimorficzna odmiana węglanu wapnia. Po 90 dniach dojrzewania próbek makroskopowo widoczne były również niewielkie spękania. Mikroskopowo zaobserwowano także wytworzenie się silnie skarbonatyzowanej warstwy przypowierzchniowej w tych próbkach spoiw.

W próbkach z obniżoną zawartością C_3A i zwiększoną ilością C_4AF (seria 2/18), zarówno z dodatkiem węglanu wapnia jako źródła jonów CO_3^{2-} , jak i przechowywanych w atmosferze podwyższonego stężenia CO_2 , nie zaobserwowano większych zmian korozyjnych. W próbkach stwierdzono identyfikowalne rentgenograficznie ilości ettringitu, jednakże nie stwierdzono makroskopowych uszkodzeń próbek tej serii spoiw. W odniesieniu do serii 10/10, w próbkach serii 2/18 wyraźnie zaznacza się większa obecność portlandytu wynikająca z wyjściowego składu mieszaniny (próbki te zawierały więcej C_3S). Jednak intensywność pików charakterystycznych dla portlandytu z czasem ulega zmniejszeniu co można tłumaczyć postępującą karbonatacją. Mikroskopowo w próbkach stwierdzono obecność „posklejanej” węglanami zbitej C-S-H, a obok ettringitu jedynie w próbkach dojrzewających w 5°C stwierdzono obecność wydłużonych, pojedynczych igieł najprawdopodobniej woodfordytu. W próbkach całej serii 2/18, a szczególnie w tych przechowywanych w temperaturze 5°C poddanych działaniu gazowego CO_2 , podczas obserwacji mikroskopowych po 28, ale także po 90 dniach stwierdzono obecność nieprereagowanych w pełni ziaren składników wyjściowych, co świadczy o tym, że w próbkach tych hydratacja przebiegała wol-

niej. Również w tej serii próbek ilość obserwowanych produktów korozji siarczanowej była najmniejsza. Podobnie jak w próbkach serii 10/10 poddanych działaniu gazowego CO₂, w obserwacjach mikroskopowych stwierdzono występowanie przypowierzchniowej skarbonatyzowanej warstwy doszczelniającej.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania układów modelowych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

- Zwiększony udział glinianu trójwapniowego w składzie spoiw cementowych zmniejsza ich trwałość w środowisku siarczanowo-węglanowym. Pośród produktów korozji oprócz typowych: ettringitu i gipsu, obserwowano także tworzenie się thaumasytu.
- Podwyższona zawartość glinożelazianu wapnia, przy jednoczesnym obniżeniu ilości glinianu trójwapniowego, ogranicza postęp korozji siarczanowo-węglanowej badanych spoiw.
- Obniżona temperatura przechowywania (5°C) sprzyja powstawaniu thaumasytu w badanych układach.
- Węglan wapnia wprowadzony do badanych spoiw przyspieszał hydratację faz klinkierowych.

- Dodatek drobno zmielonego węgla wapnia intensyfikuje także postęp korozji siarczanowo-węglanowej w badanych spoiwach.
- Oddziaływanie CO₂ o zwiększonym (1% obj.) w stosunku do atmosferycznego stężeniu powoduje we wczesnym okresie dojrzewania spoiw wytworzenie się powierzchniowej warstwy doszczelniającej, która hamuje dalszą karbonatyzację próbek.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Hobbs D. W., Taylor M. G., Cement and Concrete Research, nr 30, 2000, p. 529–533
- [2] Skalny J., Marchand J. M., Odler I., Sulfate attack on concrete. Spon Press. London and New York, 2002
- [3] Małolepszy J., Mróz R., Cement-Wapno-Beton, 2, 2006, p. 93–101
- [4] Thaumasite Expert Group., The thaumasite from of sulfate attack: Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new construction. Raport of the Thaumasite Expert Group. DETR, Londyn, 1999
- [5] Partyka A., „Trwałość betonu z kruszywem węglanowym w środowisku siarczanowym”. rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 1980
- [6] Bonavetti V. L., Rahhal V. F., Irassar E. F., Cement and Concrete Research, nr 31, 2001, p. 853–859
- [7] Feldman R., Ramachandran V., Sereda P., Journal of American Ceramic Society, nr 48, 1965, p. 25–30
- [8] Fierens P., Verhaegen A., Verhaegen J., Cement and Concrete Research, nr 4, 1974, p. 695–707

Trwałość, koszty, normalizacja oraz przykłady zastosowań metod ekstrakcji chlorków i realkalizacji skarbonatyzowanego betonu

Mgr inż. Piotr Piaskowski,
consulting engineer John Bruce Miller, scientist, Millab Consult AS, Oslo, Norwegia

1. Wprowadzenie

Na całym świecie obserwuje się uszkodzenia konstrukcji żelbetowych spowodowane korozją zbrojenia. Odpowiedzialne są za to głównie dwa mechanizmy, a mianowicie: korozja chlorkowa stali i korozja spowodowana karbonatyzacją betonowej otuliny zbrojenia [1]. W związku z karbonatyzacją i utratą przez beton ochronnych właściwości, bądź też przedostaniem się jonów chlorkowych w pobliże zbrojenia, dochodzi w ich początkowej fazie do uszko-

dzenia pasywnego filmu znajdującego się na powierzchni stali zbrojeniowej, co w następstwie skutkuje powstaniem ognisk korozji i uszkodzeniem zarówno zbrojenia, jak i betonu. Istnieje wiele metod walki i zapobiegania owym niszczącym mechanizmom [2]. Często wybieraną metodą jest mechaniczne usunięcie otuliny betonowej i zastąpienie jej nowym materiałem. Metoda ta ma wiele słabych punktów, a nawet może czasami prowadzić do pogorszenia stanu konstrukcji w miejscach nieobjętych naprawą. Może również być niemożliwa do zastosowania, ze wzglę-