

Witold Brylicki*, Stanisław Stryczek**

ODPORNOŚĆ ZACZYNÓW INIEKCYJNYCH O ZRÓŻNICOWANYM W/C NA KORÓZJĘ SIARCZANOWO-MAGNEZOWĄ

1. WPROWADZENIE

Warunki wiązania i twardnienia spoiw hydraulicznych stosowanych w wiertnictwie, górnictwie i geotechnice, różnią się zdecydowanie od warunków występujących w budownictwie lądowym, wodnym czy morskim.

W zależności od stopnia zmineralizowania wód złożowych i ich charakteru chemicznego, zaczyny cementowe stosowane w górnictwie (w tym również w górnictwie soli), a także aplikowane metodami iniekcji otworowej, narażone są często na ekstremalne warunki eksploatacji.

Jak wykazują wieloletnie doświadczenia praktyczne, szczególnie w warunkach korozji siarczanowo-magnezowej destrukcja zaczynów cementowych postępuje niezwykle intensywnie.

W artykule przedstawione zostaną wyniki badań trwałości stwardniałych zaczynów o zróżnicowanych wielkościach stosunku w/c od 0,4÷0,6 eksponowanych w warunkach korozji siarczanowo-magnezowej.

Badaniom poddano następujące cementy:

- portlandzki CEM I 52,5R „Góraźdże”,
- portlandzki popiołowy CEM II/A-V 32,5R „Góraźdże”,
- cement hutniczy CEM III A 32,5 NA „Strzelce Opolskie”.

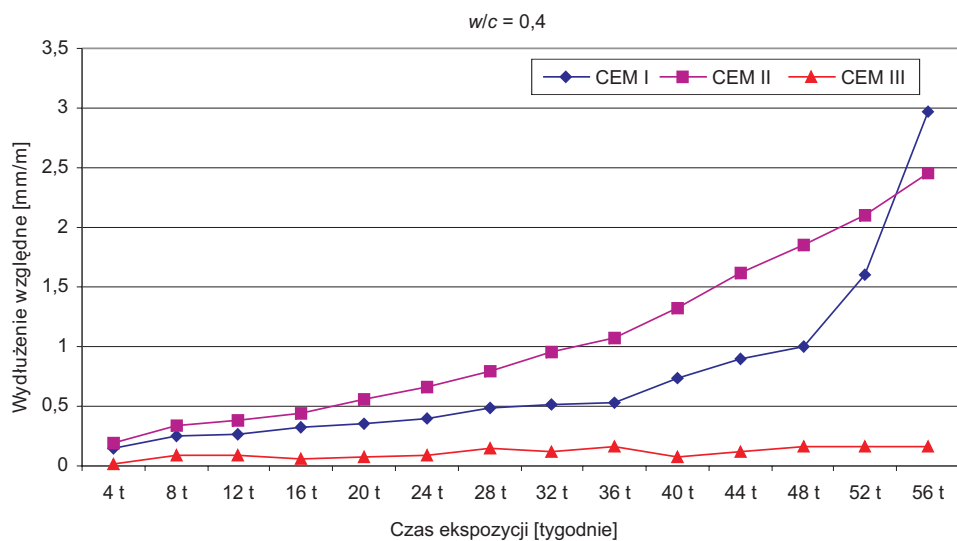
Oceny trwałości stwardniałych zaczynów w warunkach oddziaływania roztworu MgSO₄ dokonano wg normy europejskiej PN-EN 196-10.

* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków
Praca została wykonana w ramach badań statutowych 11.11.160.117

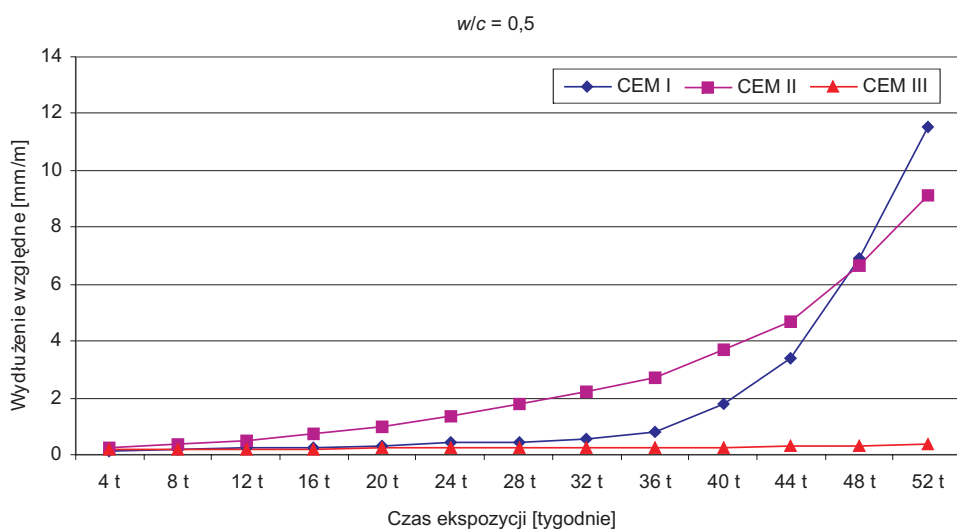
** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków
Praca została wykonana w ramach badań własnych na Wydziale WNiG

2. BADANIA LABORATORYJNE

Oceny odporności stwardniałych zaczynów iniekcyjnych dokonano w oparciu o ocenę zmian wymiarów liniowych próbek eksponowanych w roztworze $MgSO_4$ metodą Graffa–Kaufmana. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 1–3.



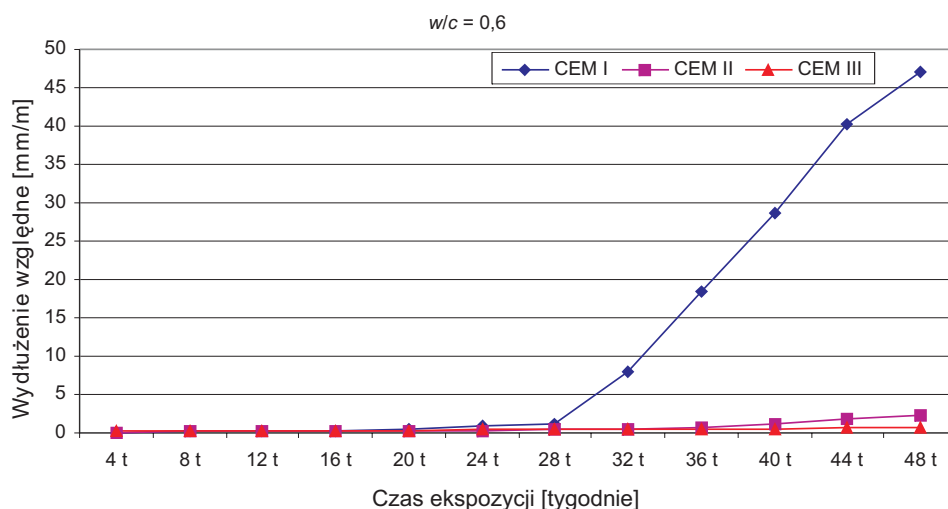
Rys. 1. Zmiany wymiarów liniowych zaczynów o $w/c = 0,4$ na badanych cementach podczas ich przechowywania w roztworze $MgSO_4$



Rys. 2. Zmiany wymiarów liniowych zaczynów o $w/c = 0,5$ na badanych cementach podczas ich przechowywania w roztworze $MgSO_4$

Tabela 1
Odporność na korozję siarczanową zaczynów o różnych w/c na badanych cementach

w/c zaczynów na cementach	Zmiany wymiarów liniowych zaczynów po czasie ekspozycji [w tygodniach] w roztworze korozyjnym w stosunku do zaczynów świadków przechowywanych w wodzie [mm/m]													
	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56
$w/c = 0,4$														
CEM I 52,5 R	0,146	0,250	0,271	0,323	0,354	0,396	0,479	0,510	0,531	0,734	0,891	1,000	1,604	2,968
CEM II A-V 32,5 R	0,188	0,333	0,385	0,448	0,552	0,656	0,792	0,958	1,073	1,328	1,615	1,859	2,110	2,450
CEM III/A 32,5 NA	0,010	0,094	0,094	0,063	0,073	0,094	0,146	0,115	0,156	0,156	0,156	0,156	0,162	0,166
$w/c = 0,5$														
CEM I 52,5 R	0,146	0,198	0,240	0,250	0,302	0,427	0,458	0,573	0,781	1,760	3,365	6,939	11,538	–
CEM II A-V 32,5 R	0,250	0,344	0,500	0,760	1,010	1,344	1,781	2,240	2,740	3,698	4,698	6,635	9,153	–
CEM III/A 32,5	0,156	0,167	0,188	0,198	0,219	0,260	0,229	0,260	0,260	0,260	0,302	0,333	0,342	–
$w/c = 0,6$														
CEM I 52,5 R	0,073	0,146	0,198	0,323	0,375	0,854	1,094	7,927	18,333	28,583	40,266	47,063	–	–
CEM II A-V 32,5 R	0,063	0,125	0,156	0,208	0,281	0,323	0,344	0,417	0,708	1,198	1,750	2,313	–	–
CEM III/A 32,5	0,177	0,219	0,271	0,292	0,333	0,354	0,375	0,427	0,469	0,552	0,615	0,604	–	–



Rys. 3. Zmiany wymiarów liniowych zaczynów o $w/c = 0,6$ na badanych cementach podczas ich przechowywania w roztworze $MgSO_4$

Jak wynika z przeprowadzonych badań odporności zaczynów na korozję siarczanowo-magnezową, zdecydowanie najwyższą odporność, niezależnie od ilorazu w/c , wykazują zaczyny na cemencie hutniczym CEM III A 32,5 NA. Wyraźnie niższą trwałość wykazują cementy portlandzkie popiołowe CEM II A-V 32,5 R i cementy portlandzkie szybko-twardniejące CEM I 52,5 R.

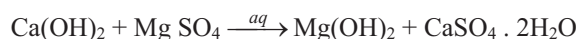
Odporność badanych cementów na korozję siarczanowo- magnezową jest silnie uzależniona od wielkości ilorazu w/c i dotyczy zarówno czasu ekspozycji w roztworach korozyjnych, jak i wielkości zmian wymiarów liniowych zaczynów spowodowanych rozwojem procesów korozyjnych.

Przy w/c równym 0,4 po 56 tygodniach ekspozycji zmiany wymiarów liniowych zaczynów na cemencie hutniczym wyniosły zaledwie 0,166 mm/m. Cement CEM I 52,5 R do 52 tygodnia ekspozycji zachowywał niższy poziom zmian wymiarów liniowych niż cement CEM II A-V (odpowiednio 1,604 mm/m i 2,110 mm/m) i dopiero po 56 tygodniach ekspozycji nastąpił wyraźny postęp zmian destrukcyjnych, co spowodowało wzrost wymiarów liniowych próbek do poziomu 2,968 mm/m przy liniowych zmianach cementu portlandzkiego popiołowego równych 2,450 mm/m.

Podobną tendencję zaobserwowano podczas badań zaczynów o w/c równym 0,5. Zmiany wymiarów liniowych zaczynów na cemencie hutniczym po 52 tygodniach ekspozycji wyniosły 0,342 mm/m. Zaczyny na cemencie portlandzkim CEM I 52,5 R wykazywały niższy poziom zmian wymiarów liniowych w stosunku do cementu portlandzkiego popiołowego aż do 44 tygodnia ekspozycji. Dalsze przetrzymywanie zaczynów na cemencie portlandzkim CEM I 52,5 R spowodowało gwałtowny wzrost wymiarów liniowych od 3,365 mm/m do 11,538 mm/m po 52 tygodniach ekspozycji. Równocześnie zaczyny na cemencie portlandzkim popiołowym wykazały w tym samym okresie badania wzrost wymiarów liniowych z 4,698 mm/m do 9,153 mm/m.

Wzrost w/c zaczynów do poziomu 0,6 powoduje drastyczne zmniejszenie trwałości zaczynów na cemencie portlandzkim CEM I 52,5 R, bowiem już po 32 tygodniach ekspozycji w roztworze korozyjnym nastąpiła ekspansja na poziomie 7,927 mm/m, aby po 48 tygodniach osiągnąć poziom 47,063 mm/m, przy którym nastąpiła destrukcja próbek. Równocześnie zaczyny przygotowane na cemencie hutniczym i popiołowym po 48 tygodniach ekspozycji zachowały bardzo dobrą kondycję, a zmiany wymiarów liniowych wynosiły odpowiednio 0,604 mm/m i 2,313 mm/m.

Korozja siarczanowo-magnezowa jest typowym przykładem korozji niszczącej mikrostrukturę stwardniałego zaczynu cementowego. Polega ona na reakcji podwójnej wymiany jonowej pomiędzy kationami magnezowymi i wapniowymi

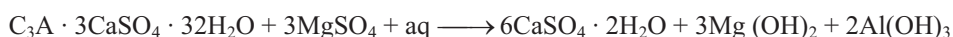


Reakcja przebiega w prawo, ze względu na bardzo niską rozpuszczalność w wodzie brucytu Mg(OH)_2 wynoszącą 0,18 g/l, który wytraca się jako osad. Nie posiada on własności wiążących i tworzy miękką, galaretowatą masę w miejsce Ca(OH)_2 , który ulega zużyciu [1].

Brak Ca(OH)_2 w stwardniałym zaczynie zakłóca stan równowagi pomiędzy roztworem a produktami hydratacji cementu, ulegającemu dalszej hydrolizie z wydzieleniem Ca(OH)_2 , który również zostaje zużyty w reakcji wymiany z solami magnezowymi dyfundującymi ze zmineralizowanych wód złożowych.

Postępujący proces korozji magnezowej i siarczanowo-magnezowej może doprowadzić nawet do całkowitego rozkładu stwardniałego zaczynu cementowego. Za miarę agresywności magnezowej przyjmuje się stężenie kationów Mg^{2+} przy jednoczesnym uwzględnieniu rodzaju towarzyszących anionów [1, 2].

Szczególnie groźny jest siarczan magnezowy, gdyż jego działanie łączy w sobie agresję magnezową z agresją siarczanową, powodując również rozkład uwodnionych krzemianów wapniowych i ettringitu zgodnie z reakcją (2):



Jak wykazują wieloletnie doświadczenia praktyczne autorów w doborze środków uzyskania odporności stwardniałych zaczynów cementowych, zapraw i betonów na korozję siarczanowo-magnezową możliwe są dwa rozwiązania.

Pierwsze, to minimalna zawartość C_3A w cemencie, czyli stosowanie cementów siarczano-odpornych.

Drugie, to obniżenie zawartości Ca(OH)_2 w zhydratyzowanym zaczynie cementowym przez stosowanie cementów portlandzkich żuźlowych, cementów hutniczych, żuźlowo-alkalicznych oraz cementów pucolanowych [2, 3, 4, 5, 6].

3. WNIOSKI

W warunkach oddziaływania korozji siarczanowo-magnezowej zdecydowanie najwyższą trwałość eksploatacyjną w temperaturze normalnej wykazuje cement hutniczy CEM III A 32,5R, który po 56-tygodniowej ekspozycji w środowisku korozyjnym wykazuje najwyższą trwałość niezależnie od wielkości stosunku w/c zaczynu.

Nieco gorszą, choć zadowalającą trwałość wykazuje cement portlandzki popiołowy CEM II A/V 32,5 R w całym zakresie badanego stosunku w/c , tj. od 0,4÷0,6.

Zdecydowanie najniższą trwałość wykazuje cement portlandzki CEM I 52,5 R, który niezależnie od wielkości stosunku w/c ustępuje trwałością wymienionych wcześniej cementom hutniczemu i portlandzkiemu popiołowemu.

Wzrost stosunku w/c przygotowanych zaczynów, a z tym związany wzrost porowatości ogólnej i współczynnika filtracji i przepuszczalności stwardniałych zaczynów, prowadzi do gwałtownego obniżenia trwałości w warunkach oddziaływania korozji siarczanowo-magnezowej. Stosowanie dobrze dobranych domieszek chemicznych o silnym oddziaływaniu upłynniającym z grupy superplastyfikatorów staje się w tych przypadkach nie tylko zalecane, ale wręcz niezbędne.

LITERATURA

- [1] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Mat. Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynieryjnych oraz hydrotechnice”, Piła 23 maja 2001, 57–80
- [2] Fiertak M., Małolepszy J.: *Beton jako materiał kompozytowy podlegający wpływowi czynników środowiskowych*. Mat. Sympozjum Naukowo-Technicznego „Trwałość betonu i jej uwarunkowania technologiczne, materiałowe i środowiskowe”, Kraków, kwiecień 2004, Wyd. Górażdże Cement. Heidelberg Cement Group, 5–39
- [3] Gruener M.: *Korozja i ochrona betonu*. Warszawa, Arkady 1983
- [4] Brylicki W., Hliniak B.: *Kryteria doboru cementów do wykonywania prac uszczelniających w górotworze solnym*. Mat. XI Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowe Metody i Technologie w Geologii Naftowej, Wiertnictwie, Eksploatacji Otworowej i Gazownictwie”, AGH, Kraków 29–30 VI 2000, 43–54
- [5] Stryczek S., Gonet A., Brylicki W.: *Pucolanowe zaczyny do prac geoinżynieryjnych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 17, 2000, 167–179
- [6] Brylicki W.: *Modification of alkali activated Slag Pastes by Use of Mineral Admixtures*. Proc. of the 10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, June 2–6, 1997, 3ii 095 4 pp