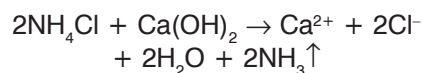


O mechanizmie uszkodzenia mikrostruktury matrycy cementowej betonu obiektów oczyszczalni ścieków przemysłowych

Mgr inż. Barbara Słomka-Słupik, prof. dr hab. inż. Adam Zybura, Politechnika Śląska, Gliwice

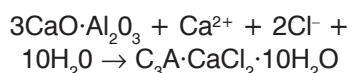
Trwałość betonu żelbetowych zbiorników oczyszczalni ścieków jest obniżana wieloma czynnikami – fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. W wodach poprodukcyjnych zakładów koksowniczych i zakładów sztucznych nawozów azotowych występują między innymi duże ilości jonów chlorkowych (Cl^-) i amonowych (NH_4^+). Zestaw tych jonów stanowi szczególnie niebezpieczne środowisko dla budowli żelbetowych.

Roztwór chlorku amonu wnikający do zhydratyzowanego zaczynu cementowego powoduje rozkład faz stałych poprzez rugowanie z nich jonów wapnia. Chwilowo powstaje bardzo dobrze rozpuszczalny chlorek wapnia CaCl_2 oraz uchodzący ze środowiska reakcyjnego amoniak



Chlorek wapnia ulega dysocjacji. Jony Ca^{2+} dyfundują w kierunku wnikającego roztworu agresywnego, natomiast jony chlorkowe przemieszczają się w głąb otuliny w kierunku wkładek zbrojeniowych.

Rozkład faz stałych prowadzi do dekalcyfikacji (odwapniania), która poszerza drogi dyfuzji agresywnych składników i sprzyja przyspieszeniu migracji jonów Cl^- stanowiących silny depasylator powierzchni stali. Jak wiadomo, jony chlorkowe nie tylko inicjują korozję zbrojenia, ale również mogą reagować z matrycą cementową. W wyniku tych reakcji następuje wbudowanie chlorków w strukturę stwardniałego zaczynu i ich unieruchomienie na skutek wiązania z pozostałym glinianem trójwapniowym oraz innymi fazami glinianowymi w cemencie. Powstaje wówczas sól Friedla



Proces tworzenia soli Friedla powinien w pewnym stopniu hamować przepływ jonów chlorkowych. Warunki jednoczesnego poszerzenia się porów betonu w wyniku działania jonów amonowych oraz możliwość wbudowywania chlorków w matrycę cementową znacznie komplikują dyfuzję jonów chlorkowych. W celu określenia mecha-

nizmu dyfuzji jonów chlorkowych w tak złożonej sytuacji, przeprowadzono badania działania roztworu chlorku amonu na stwardniały zaczyn wykonany z cementów o zróżnicowanej zawartości glinianu trójwapniowego. Zastosowano zwykły cement portlandzki CEM I 42,5 R oraz cement siarczanoodporny CEM I 42,5 N-HSR/NA charakteryzujący się znacznie mniejszą zawartością C_3A . Skład chemiczny cementów przedstawiono w tabeli 1.

Z każdego rodzaju cementu wykonano 3 próbki zaczynu o $w/c = 0,4$ i wymiarach $60 \times 250 \times 250$ mm. Po rozformowaniu próbki przechowywano przez 3 miesiące w wodzie wapiennej, a następnie 2 próbki z każdego rodzaju cementu zanurzono w nasyconym roztworze chlorku amonu o $\text{pH}=5$. Agresywna immersja trwała 25 dób i 4 doby. Pozostałe próbki traktowane jako porównawcze pozostały przez następny miesiąc w wodzie wapiennej. W tabeli 2 zestawiono badane próbki wraz z oznaczeniami H – z cementu zwykłego, L – z cementu siarczanoodpornego, 25 i 4 – czas trwania immersji

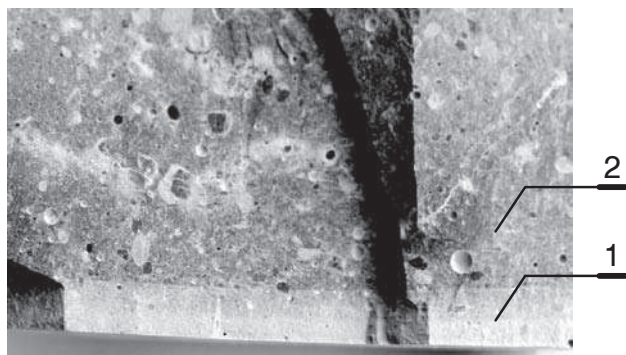
Tabela 1. Skład chemiczny cementu [%]

Składnik	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	C ₃ A*	C ₄ AF*
CEM I 42,5R	62,63	19,03	5,60	2,89	3,14	0,98	0,16	10,0	8,8
CEM I 42,5R N-HSR/NA	62,73	21,87	3,94	5,33	2,65	0,51	0,12	1,4	16,2

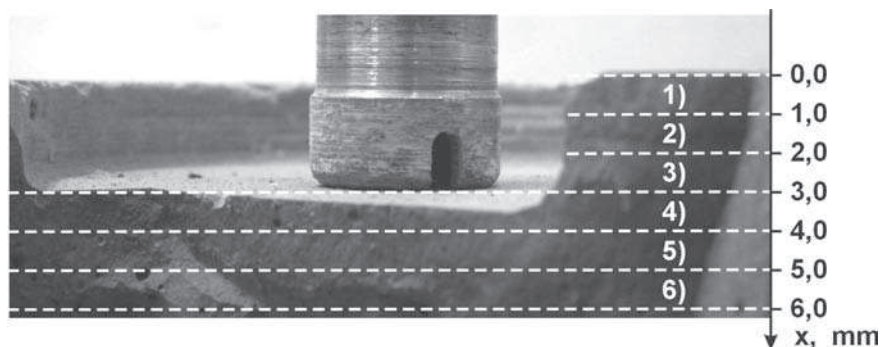
* wg Bogue'a

Tabela 2. Zestawienie badanych próbek

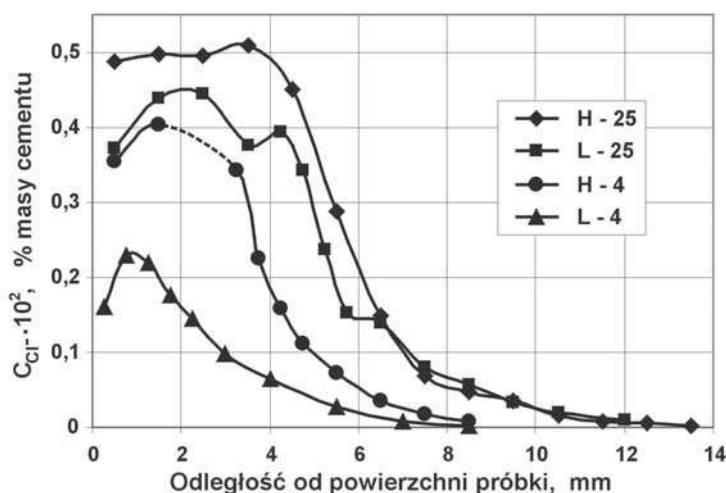
Rodzaj cementu	Zanurzone w NH_4Cl		Porównawcze
	25 dob	4 doby	
CEM I 42,5 R	H - 25	H - 4	H - P
CEM I 42,5 N-HSR/NA	L - 25	L - 4	L - P



Rys. 1. Przełam próbki: 1 – brzegowa strefa zniszczona, 2 – nieuszkodzony zaczyn



Rys. 2. Sposób warstwowego pobierania rozdrobnionego zaczynu



Rys. 3. Zmiany stężenia jonów chlorkowych w próbkach ze zhydratyzowanych zaczynów cementowych

(doby), P – nie poddawane działaniu agresywnemu (porównawcze). Po dwudobowym schnięciu w warunkach naturalnych pobrano materiał do badań. Najpierw wykonano przełam i makroskopowo stwierdzono występowanie na brzegu strefy zniszczonej o odmiennym kolorze – rys. 1.

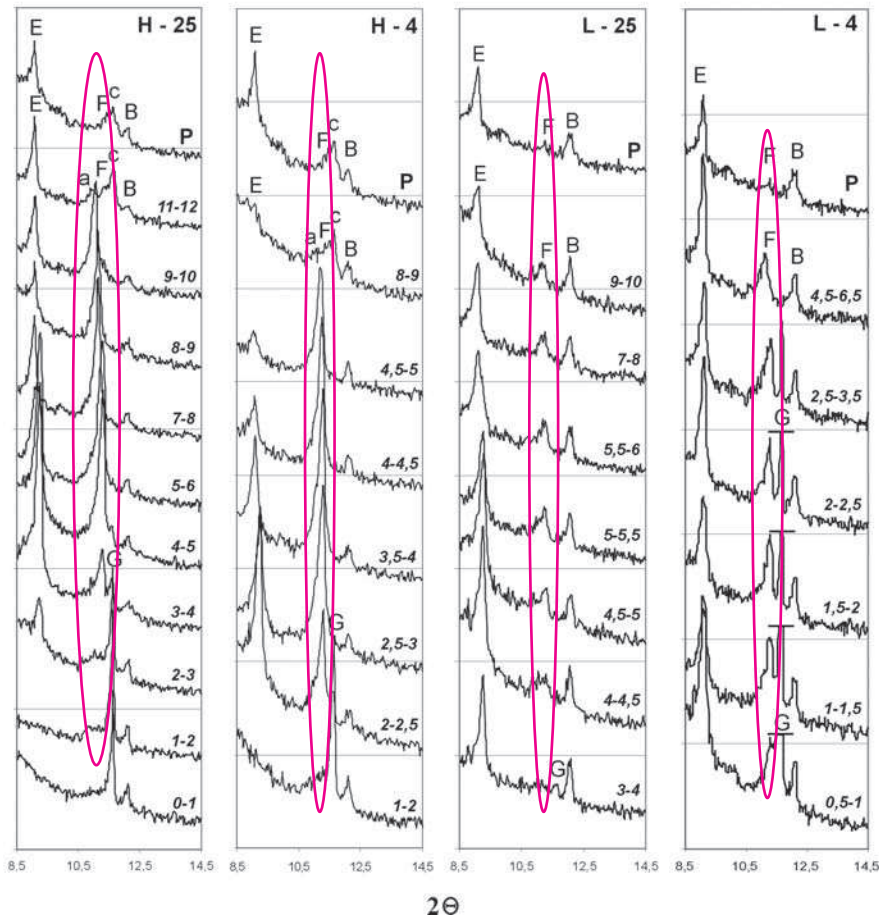
Ze strefy brzegowej pobrano do badań rozdrobniony materiał. Materiał pobierano ściernicą diamentową warstwami o gr.: 0,5; 1,0; 1,5 lub 2,0 mm na głębokość przekraczającą zakres wizualnych zmian w przełamie – rys. 2.

Sproszkowany zaczyn służył do określenia w poszczególnych warstwach stężenia jonów chlorkowych oraz do badań składu fazowego. Stężenia jonów chlorkowych oznaczono potencjometrycznie w modelowych roztworach otrzymanych po zmieszaniu rozdrobnionego zaczynu z wodą destylowaną. Fazy krystaliczne zidentyfikowano dyfraktometrem rentgenowskim. Ponadto przeprowadzono badania dodatkowego przełam próbki w elektronowym mikroskopie skaningowym.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badania stężenia jonów chlorkowych w odniesieniu do masy cementu. Porównując części opadowe wykresów zauważa się, że po tym samym czasie immersji w roztworze chlorku amonu, w identycznej odległości od brzegu próbki, stężenie jonów Cl^- było wyższe w zaczynie z cementu z większą ilością C_3A (H) od stężenia w zaczynie z mniejszą ilością C_3A (L).

Wyniki badań rentgenowskich składu fazowego zaczynów przedstawiono na rysunku 4.

Rentgenogramy usytuowane w górnej części rysunku i oznaczone literą P dotyczą próbek porównawczych nie poddawanych działaniu roztworu NH_4Cl . Cyfry nad pozostałymi widmami rentgenowskimi określają zakres położenia od brzegu warstw materiału znajdującego się pod agresywnym wpływem. Pozostałe oznaczenia literowe



Rys. 4. Dyfraktogramy preparatów uzyskanych z pobieranych warstwowo zaczynów

wskazują obecność: $C_3A \cdot C\hat{C}H_{11}$ (c), $C_3A \cdot C_3S_3H_{32}$ (E), C_4AF (B), C_4AH_{13} (a). Owalem objęto części rentgenogramów, na których zidentyfikowano sól Friedla $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$ (F). Zauważa się, że na skutek wnika-

fazowy zaczynu uległ zmianom na głębokości. Zmniejszenie się zawartości fazy C_4AH_{13} sugeruje, że sól Friedla (F) najprawdopodobniej powstała z tej właśnie fazy, chociaż w kierunku warstw zewnętrznych zanikały również

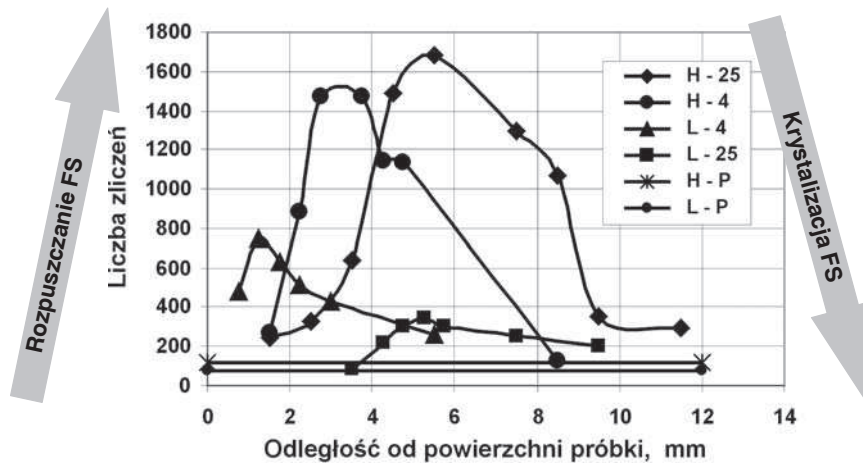
refleksy węglanoglinianu wapnia (c). Ponadto rozkładowi ulegał ettringit (E), co także mogło wpłynąć na wzrost zawartości stałej fazy chlorkowej.

Zauważono również, że od strefy wewnętrznej w kierunku powierzchni próbek ilość soli Friedla rosta, po czym malała, co przedstawiono w formie wykresu na rysunku 5.

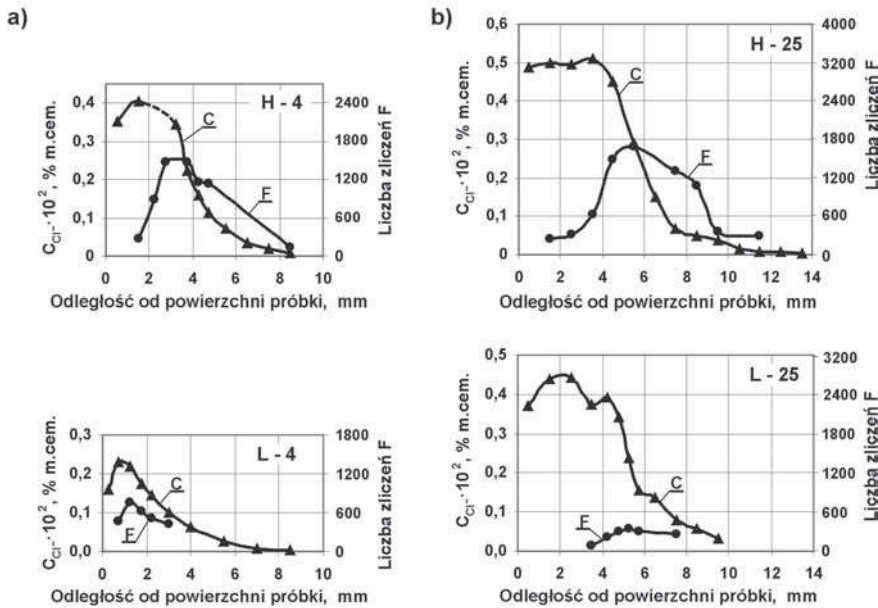
W próbkach z zaczynu z cementu siarczanoodpornego (L) powstało mniej soli Friedla niż w próbkach z zaczynu ze zwykłego cementu portlandzkiego (H). Część opadowa wykresów świadczy o tworzeniu się tej fazy, a część wznosząca o jej rozpuszczaniu na skutek obniżającego się odczynu środowiska porowego. Rozkładowi tej stałej fazy chlorkowej towarzyszyło uwalnianie jonów chlorkowych, które zasilały zasoby jonów chlorkowych dyfundujących od strony zewnętrznej wraz z roztworem agresywnym. Na rysunku 6 zestawiono zmiany zawartości soli Friedla na tle rozkładu stężenia jonów chlorkowych. Najwyższa zawartość soli Friedla przypadła w zakresie spadku stężenia jonów chlorkowych, natomiast w obszarach rozpuszczania lub całkowitego zaniku tej fazy stałej ilość wolnych jonów chlorkowych była najwyższa.

Dodatkowe analizy składu chemicznego wykonane w elektronowym mikroskopie skaningowym potwierdziły występowanie soli Friedla oraz obecność jonów chlorkowych zasorbowanych przez fazę C-S-H w próbce ze zwykłego cementu portlandzkiego H-25 na głębokości 6,5 mm – rys. 7. Podsumowując badania działania roztworu chlorku amonu na stwardniałe zaczyny cementowe wykonane z cementów o zróżnicowanej zawartości glinianu trójwapiowego należy stwierdzić, że:

- cement o większej zawartości C_3A był w stanie utworzyć większą ilość soli Friedla;
- powstanie soli Friedla nie było jednoznaczne z trwałym związaniem chlorków w strukturze zaczynu i ograniczeniem niekorzystnego



Rys. 5. Rozkłady zawartości soli Friedla

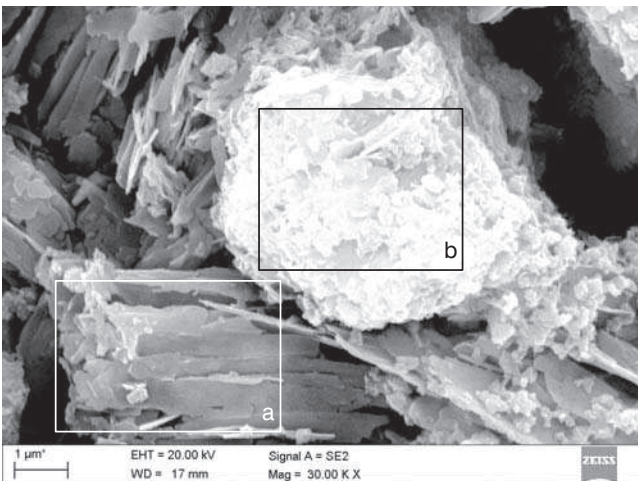


Rys. 6. Rozkłady stężenia jonów chlorkowych (C) oraz odpowiadające im rozkłady zawartości soli Friedla (F) na głębokości

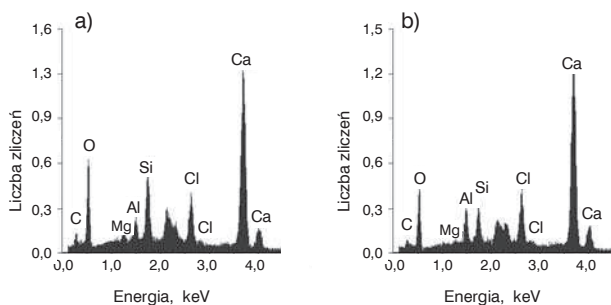
wpływu jonów Cl^- na stal zbrojeniową;

- wnikająca substancja agresywna spowodowała rozkład stałej fazy chlorkowej;
- w przypadku wyższej zawartości soli Friedla na skutek rozpuszczenia wydzieliła się większa liczba jonów Cl^- i w tej sytuacji dyfuzja jonów Cl^- zachodziła szybciej;

- obecność jonów chlorkowych w mikrostrukturze zaczynu nie była wynikiem tylko dyfuzyjnego wnikania z roztworu zewnętrznego, ale także uwalniania tych jonów z faz stałych ulegających rozkładowi na skutek kontaktu z roztworem NH_4Cl .



Rys. 7. Kongsomerat płytkowych kryształków soli Friedla i znacznej zawartości C-S-H;
a) sól Friedla, b) C-S-H



Silikon do marmuru i kamienia



Silikon do marmuru i kamienia Tytan Professional z Aplikatorem 360° to środek do prac kamieniarskich. Tworzy on elastyczną i trwałą spoinę, która nie powoduje odbarwienia się kamienia naturalnego ani powstawania nieestetycznych zacieków. Silikon do marmuru i kamienia Tytan Professional z Aplikatorem 360° w krótkim czasie

uszczelnia połączenie kamienia z materiałami o różnych parametrach – ze szkłem, aluminium lub betonem. Wykonana nim spoina cechuje się wyjątkową elastycznością i niską wrażliwością na działanie nacisków i naprężeń z zewnątrz. Odporność Silikonu do marmuru i kamienia Tytan Professional na działanie czynników atmosferycznych, jak zmienne temperatury czy promieniowanie UV, pozwala na zastosowanie go również do prac na zewnątrz budynku. Silikon w reakcji z wilgocią zawartą w powietrzu utwardza się tworząc trwałą masę uszczelniającą.

Silikon do marmuru i kamienia Tytan Professional posiada neutralny system utwardzania, który nie powoduje powstawania zacieków ani odbarwień naturalnego kamienia. Nie reaguje on także chemicznie z tzw. metalami wrażliwymi, przy połączeniu na styku kamienia z miedzią czy brązem.

Zaletą Silikonu do marmuru i kamienia Tytan Professional jest krótki czas utwardzania szczeliwa, umożliwiający szybki postęp prac montażowych. Na wygodę użytkownika wpływ ma zastosowana obrotowa końcówka – Aplikator 360°.

Silikon do marmuru i kamienia Tytan Professional przeznaczony jest do wszelkich prac kamieniarskich zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz budynku. Tworzy spoinę o bardzo dobrej przyczepności do kamienia naturalnego o różnej strukturze.