

dr inż. Piotr Wojciechowski*
dr inż. Joanna Julia Sokołowska*

Badania trwałości betonu cementowego w środowisku kwasowym

Investigation of cement concrete durability under acidic aggression

Poprawa chemoodporności betonów cementowych jest obecnie przedmiotem zainteresowania producentów wyrobów z betonu, a także wielu badań publikowanych w literaturze krajowej i zagranicznej. Zauważalna jest tendencja poprawiania ochrony materiałowo-strukturalnej, niezależnie od ewentualnego stosowania ochrony powierzchniowej, która jest znacznie łatwiejsza w aplikacji, a także umożliwia wykonanie zabezpieczenia nawet po zakończeniu właściwego etapu realizacji inwestycji (często w trybie interwencyjnym, po zaistnieniu uszkodzeń). Ochrona materiałowo-strukturalna zwiększa koszt materiałowy inwestycji, ale jest korzystna z punktu widzenia zapewnienia trwałości układu, a także kosztów ewentualnej naprawy. W przypadku uszkodzenia powłoki spowalnia postęp degradacji podłoża, zapewnia lepszą jakość naprawianej powierzchni, a tym samym obniża nakłady oraz stopień skomplikowania procesu przygotowania naprawy. Jest to tym bardziej istotne, im trudniejsze, bardziej wyłożone są warunki pracy materiału. Artykuł poświęcony jest kształtowaniu i ocenie odporności matrycy betonu na niszczące oddziaływanie kwasów, stanowiących jedno z najbardziej agresywnych środowisk w stosunku do kompozytów cementowych.

W przypadku kompozytu cementowego w zasadzie trudno jest mówić o dużej odporności na niszczące działanie kwasów. Matryca cementowa, która składa się przede wszystkim z uwodnionych krzemianów, glinianów i żelazoglinianów wapnia oraz wodorotlenku wapnia, jest nieodpor-

na na działanie kwasów – mocnych i słabych, organicznych i nieorganicznych. Kwasy mocne (np. kwas solny, kwas siarkowy, kwas azotowy) reagują praktycznie ze wszystkimi składnikami matrycy i mogą prowadzić do całkowitego rozpadu betonu. Kwasy słabe nieorganiczne (np. kwas węglowy, siarkowodor) reagują tylko z wodorotlenkiem wapnia. Działanie kwasów organicznych jest zróżnicowane. Niektóre z nich (np. kwas octowy, kwas humusowy, kwas mlekowy) są agresywne wobec wodorotlenku wapnia, inne (np. kwas fosforowy, fluorokrzemowy, kwas szczawowy, kwas winowy) powodują powstawanie trudno rozpuszczalnych soli wapniowych uszczelniających beton. Kwas siarkowy jest szczególnie niebezpieczny dla betonu, ponieważ jego działanie wywołuje zarówno korozję kwasową (reakcja jonów H^+ i $Ca(OH)_2$), jak i siarczanową [1], [2].

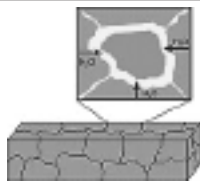
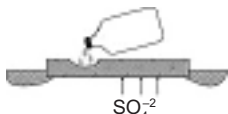
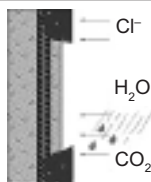
Oczywiście, w zależności od typu zastosowanego spoiwa – rodzaju cementu, dodatków mineralnych, domie-

szek – kwasoodporność utwardzonej matrycy może być istotnie różna. Inaczej będzie zachowywał się beton z cementem wieloskładnikowym, a inaczej z cementem HSR, predestynowanym do stosowania w środowisku o zwiększonej agresji siarczanów. Tymczasem nie ma znormalizowanej metody badania kwasoodporności betonu oraz jasnych kryteriów oceny tej cechy. Wydaje się konieczne opracowanie w przyszłości jednoznacznych zasad bezwzględnej lub porównawczej oceny kwasoodporności betonów i zapraw o różnym składzie.

Założenia i metody badań

Obecnie nie ma polskich i europejskich normowych metod badawczych dotyczących badania odporności chemicznej, w tym kwasoodporności betonów cementowych. Amerykańskie normy badawcze ASTM obejmują badania różnych kompozytów budowlanych w zależności od warunków ekspozycji i mechanizmów zniszczenia konstrukcji betonowych (tabela 1). Brakuje jed-

Tabela 1. Normy badawcze ASTM do oceny destrukcji betonu w zależności od rodzaju ataku chemicznego i mechanizmu zniszczenia [6]

	Reaktywność alkaliczna kruszyw	Odporność chemiczna	Korozja zbrojenia
Aspekt trwałości/ Ekspozycja			
Mechanizm	reakcja alkalia-krzemionka reakcja alkalia-węglany	siarczany (nie z wody morskiej), woda morska, kwasy	korozja (chlorki), karbonatyzacja
Metoda badawcza	ASTM C227 – 10 ASTM C289 – 07 ASTM C1260 – 07 ASTM C1105 – 08a ASTM C1293 – 08b	ASTM C1012 ASTM C267 Test Method for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacings and Polymer Concretes	ASTM C1202 – 10 ASTM C1556 – 11 ASTM C1152/C1152M – 04 ASTM C1218/C1218M

* Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

nak jasnych kryteriów oceny wyników badań wg tych metod. Sformułowane są wymagania dotyczące odporności chemicznej posadzek monolitycznych – ASTM C722-04 oraz materiałów powłokowych – EN 1504-2, jednak nie mogą być one bezpośrednio stosowane w przypadku betonu.

W literaturze prezentowane są badania odporności na kwasy prowadzone wg indywidualnych procedur, które różnią się pod względem stosowanych czynników agresywnych, rozmiaru i kształtu próbek. Kryteria diagnostyczne obejmują: ubytek masy i objętości; spadek wytrzymałości mechanicznej [3, 4], zmiany struktury oceniane wizualnie; w tym obserwacje mikroskopowe; zmiany pH roztworów agresywnych [3, 4, 5]; głębokość zasięgu korozji chemicznej [4].

Opracowanie kryteriów oceny odporności na działanie kwasów wymaga realizacji wielostopniowego programu eksperymentalnego, który pozwoli ustalić wpływ rodzaju i stężenia poszczególnych kwasów, czasu trwania ekspozycji, temperatury kwasu i innych czynników na właściwości betonu w zależności od jakościowego i ilościowego składu betonu.

W Zakładzie Inżynierii Materiałów Budowlanych Politechniki Warszawskiej opracowano procedurę badania odporności betonu cementowego na działanie środowiska o małym pH i zgodnie z tą procedurą przeprowadzono badania betonów zawierających dwa rodzaje spoiw mineralnych: czysty cement portlandzki o wysokiej wczesnej wytrzymałości (CEM I 32,5 R) oraz mieszankę cementu portlandzkiego i popiołu lotnego krzemionkowego (FA) w równych proporcjach. Jako kruszywo stosowano piasek normowy oraz żwir otoczkowy o uziarnieniu do 8 mm. Betony te spełniają wymagania normy PN-EN 206-1 dotyczące najbardziej restrykcyjnej klasy ekspozycji na agresję chemiczną – XA3. Poddano je działaniu wodnych roztworów kwasu solnego o różnym stężeniu: 2,5%; 5,0% i 7,5%. W przypadku betonu zawierającego czyste spoiwo cementowe zmienną był również czas ekspozycji: 1 h, 6 h, 24 h i 48 h. Zmianę masy [%] oraz cech mechanicznych (wytrzymałości na ściskanie i zginanie – MPa, %), a także ocenę wizualną próbek o wymiarach

40×40×160 mm traktowano jako kryteria oceny kwasoodporności betonów. Badano beton w wieku 28 dni, pielęgnowany do czasu badania w warunkach laboratoryjnych w wodzie, aby zapewnić optymalny rozwój jego wytrzymałości i cech związanych z trwałością [7].

Przed rozpoczęciem badań oznaczono gęstość (badanie wg PN-B-06714-02) oraz powierzchnię właściwą (badanie za pomocą laserowego granulometru Horiba L30.) zastosowanych spoiw (tabela 2). Stosowany popiół lotny spełniał wymagania normy PN-EN 450-1 dla popiołu krzemionkowego (V) oraz wymagania amerykańskiej normy ASTM C 618-08A dla klasy F. Składy badanych betonów zawiera tabela 3.

Tabela 2. Gęstość i powierzchnia właściwa cementu portlandzkiego i popiołu lotnego (FA) stosowanych w badanych betonach

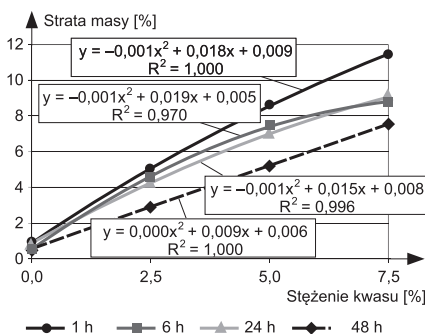
Nr	Typ spoiwa/dodatku	Gęstość		Powierzchnia właściwa [cm ² /cm ³]
		średnia [kg/m ³]	CV [%]	
1	CEM I 32,5R	3102	0,14	18 174
2	Popiół lotny	2035	0,55	10 749

Tabela 3. Skład mieszanek betonowych na 1 m³

Ozn.	Spoiwo (S)		Woda (W)	Kruszywo (K)		W/S	S/K
	cement	popiół lotny		drobne	grube		
	[kg]					[-]	[-]
CEM I	390	0	137	977	977	0,35	0,20
CEM I + FA	195	195	137	977	977	0,35	0,20

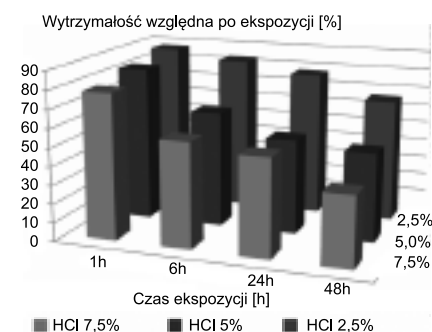
Wyniki badań

Wyniki oznaczeń zmiany masy betonów z cementem portlandzkim przed i po ataku chemicznym przedstawiono na rysunku 1, natomiast wyniki badań mechanicznych próbek poddanych agresywnemu działaniu kwasu solnego



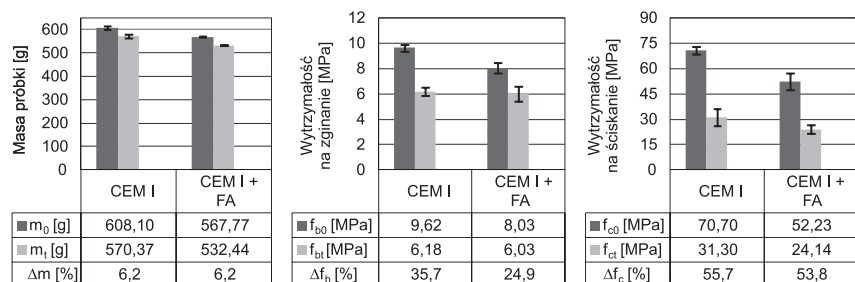
Rys. 1. Strata masy betonów [%] po ekspozycji 1 h, 6 h, 24 h i 48 h w HCl o różnym stężeniu

oraz próbek referencyjnych przechowywanych w warunkach laboratoryjnych na rysunkach 2 i 3. Uzyskane wyniki



Rys. 2. Wytrzymałość względna po ekspozycji próbek do 48 h w roztworach HCl o różnym stężeniu, wyrażona jako procent wytrzymałości 28-dniowej

potwierdziły, że wraz ze wzrostem stężenia kwasu solnego następuje intensyfikacja procesu niszczenia betonu. Ponadto ta tendencja obserwowana jest niezależnie od czasu zanurzenia próbek w roztworach kwasów. Należy podkreślić, że korozja kwasowa była najbardziej intensywna w ciągu pierwszych 6 h badania, a następnie zaobserwowano spowolnienie procesu destrukcji. Relacje pomiędzy wartościami stężenia kwasu i zmiany masy betonu opisano za pomocą funkcji kwadratowych, które charakteryzowały się bardzo dobrą korelacją pomiędzy danymi eksperymentalnymi i modelowymi (rysunek 1). Warto zwrócić uwagę na fakt, że wysokimi współczynnikami korelacji i determinacji cechowały się również modele w postaci funkcji liniowych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że kwas solny o stężeniu 2,5% jest zbyt



Rys. 3. Wpływ zastąpienia części cementu popiołem krzemionkowym na zmiany cech betonu po 48 h ekspozycji w kwasie solnym

mało agresywny względem betonu – niezależnie od czasu trwania badania notowano podobne wartości ubytku masy betonów. Należy więc stosować kwas o większym stężeniu, aby móc zróżnicować kompozyty cementowe pod względem kwasoodporności.

Rysunek 2 przedstawia zmiany wytrzymałości na ściskanie betonów z cementem portlandzkim, zanurzonych w roztworach HCl o różnym stężeniu przez 1 h, 6 h, 24 h i 48 h, wyrażone jako procent wartości wytrzymałości początkowej wynoszącej 50 MPa. Zaobserwowano, że niezależnie od stężenia kwasu wytrzymałość na ściskanie obniża się wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji. Duże różnice w utracie wytrzymałości odnotowano w przypadku ekspozycji próbek w kwasie (w 2,5% HCl: Δf_c = 35%, w 5,0% HCl: Δf_c = 52%, w 7,5% HCl: Δf_c = 62%) w czasie 48 h.

Wyniki badań betonu cementowego porównano z wynikami betonu cementowego modyfikowanego krzemionkowym popiołem lotnym (50% zawartości spoiwa, stała ilość spoiwa). Można założyć (rysunek 3), że beton z dużą ilością popiołu lotnego (ozn. CEM I + FA) charakteryzuje się podobną odpornością na działanie kwasu w porównaniu z betonem cementowym (ozn. CEM I). Po 48 h zanurzenia próbek w agresywnym środowisku spadek wytrzymałości na ściskanie (ok. 55%) i ubytek masy (ok. 6%) obu betonów był zbliżony, zaś obniżenie wytrzymałości na zginanie było znacznie wyraźniejsze w przypadku betonu bez popiołów. Uzyskane wyniki wskazują, że ocena kwasoodporności na próbkach w wieku 28 dni jest być może zbyt wczesna, ze względu na zbyt krótki czas rozwoju cech betonu zawierającego popioły. Należy się spodziewać, że badania na próbkach

np. 90-dniowych pozwoliłyby uzyskać lepsze efekty kwasoodporności betonu popiołowego, zwłaszcza zawierającego tak dużo popiołu jak beton zastosowany w przeprowadzonym eksperymencie.

Spadek wytrzymałości betonów ekspozycyjnych w kwasie jest nieakceptowalny w sensie użytkowym, co wynika zarówno z rodzaju, jak i przyjętego stężenia kwasu, niespotykanego w obiektach betonowych. Wyniki badań przyspieszonych przez stworzenie tak ekstremalnych warunków mogą natomiast stanowić podstawę oceny porównawczej różnych kompozytów cementowych, stanowiąc narzędzie wyboru najlepszych rozwiązań materiałowych, spełniających warunki ochrony materiałowo-strukturalnej betonu w warunkach zagrożenia agresją kwasową.

Analiza wyników pozwala stwierdzić, że warunki odpowiednie do porównawczej oceny kompozytów cementowych pod względem kwasoodporności to 48-godzinna ekspozycja w środowisku 5% roztworu kwasu solnego.

Streszczenie

Mimo że beton jest uważany za materiał mało kwasoodporny, istnieje potrzeba testowania i oceny trwałości betonu z różnymi spoiwami w agresywnym środowisku kwasów. W artykule przedstawiono ocenę odporności betonów z dwoma rodzajami cementu na działanie kwasu solnego. Ze względu na brak odpowiednich procedur normowych wszystkie testy zostały przeprowadzone zgodnie z własną procedurą ZIMB PW. Próbkę wyeksponowano na działanie kwasu o różnym stężeniu i w różnym czasie ekspozycji. Jako kryteria oceny kwasoodporności przyjęto: zmianę masy, zmianę wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Podejście stosowane w prezentowanych badaniach pozwala na weryfikację procedury badawczej służącej porównywaniu kwasoodporności zróżnicowanych jakościowo i ilościowo kompozytów cementowych.

Słowa kluczowe: beton cementowy, trwałość, metody badań, chemoodporność, agresja kwasowa.

Abstract

Although concrete is hardly considered as the acid resistant material, it should be possible to test and evaluate the ability of concrete of various cements to resist the chemical-aggressive environments. The paper presents assessment of the resistance of concretes with two types of cement to hydrochloric acid. Due to the lack of proper standard procedures all tests were performed according to the DBME own procedure: specimens were exposed to acids of various concentrations and for various exposure times. Concrete acid resistance evaluation criteria were: change of mass, change of compressive and flexural strength. Approach used in the presented research enable to compare various cement based composites of different qualitative and quantitative compositions.

Literatura

[1] Gruener M.: Korozja i ochrona betonu, Arkady, Warszawa, 1983.
 [2] Czarnecki L., Łukowski P., Garbacz A., Chmielewska B.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii budowlanej, OWPW, Warszawa, 2007.
 [3] Sokołowska J., Woyciechowski P.: Effect of acidic environments on cement concrete degradation, mat. konf. 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies – SCMT3, 18-21 August 2013, paper No: e85.
 [4] Garbacz A., Sokołowska J.: Concrete-like polymer composites with fly ashes – Comparative study, Construction and Building Materials, Vol. 38, January 2013, s. 689 – 699.
 [5] Shi C., Stegemann J.A.: Acid corrosion resistance of different cementing materials, Cem Concr Res, 30 (2000) 803 – 808.
 [6] Dane z witryny www.cement.org [stan na 01.08.2013].
 [7] Woyciechowski P., Chudan A.: Metody i środki pielęgnacji betonu w formach i „in situ” XVII Ogólnopolska Konferencja Warsztat Pracy Projektanta Konstrukcji „Nowe rozwiązania konstrukcyjno-materiałowo-technologiczne. Konstrukcje żelbetowe”, Mat. konf. t. III Wykłady str. 143 – 183, Ustroń 20 – 23 lutego 2002.

INSYSM
 Intelligent Systems for Structures
 Strengthening and Monitoring

Zainteresowanych wzmacnianiem konstrukcji kompozytami typu CFRP, SRP oraz ich monitoringiem zapraszamy na bezpłatne seminarium naukowo-techniczne, które odbędzie się w Gliwicach, 23-24 kwietnia 2014r.
 Szczegóły: insysm.polsl.pl

Project founded by the European Commission in the 7th Framework Programme Marie Curie Industry-Academia Partnership and Pathways (Project No. 251373).