

Wnioski

Na podstawie zaprezentowanych badań stwierdzono, że:

■ dodatek HIPS spowodował wzrost gęstości ABK; najmniejszy wyniósł 4,6% przy ilości HIPS 10%. W próbkach tych zanotowano też wzrost wytrzymałości na ściskanie o 11% w porównaniu z próbką kontrolną. Ze względu na gęstość większą o 4,6% jest to wzrost niewielki;

■ dodatek regranulatu HIPS w ilości 10% spowodował zmniejszenie współczynnika absorpcji wody o 3% w porównaniu z próbką kontrolną – wynik ten jest na granicy błędu pomiaru;

■ z wstępnych badań wynika, że użycie regranulatu HIPS w ilości 10% jako dodatku do autoklawizowanego

betonu komórkowego można potraktować jako sposób zagospodarowania tego odpadu.

Literatura

[1] Cox J., Promowanie rozwiązań ACC w zakresie wyzwań związanych ze zrównoważonym budownictwem w Europie, 5 Międzynarodowa Konferencja dotycząca Autoklawizowanego Betonu Komórkowego „Zapewnienie zrównoważonego rozwoju” Bydgoszcz 2011, s 22 – 23.

[2] PN-EN 772-13:2001 Metody badań elementów murowych. Część 13. Określenie gęstości netto i gęstości brutto elementów murowych w stanie suchym.

[3] PN-EN 772-1:2011 Metody badań elementów murowych. Część 1. Określenie wytrzymałości na ściskanie.

[4] PN-EN 772-11:2011 Metody badań elementów murowych – Część 11: Określenie

absorpcji wody elementów murowych z betonu kruszywowego, kamienia sztucznego i kamienia naturalnego spowodowanej podciąganiem kapilarnym oraz początkowej absorpcji wody elementów murowych ceramicznych.

[5] PN-EN 771-4:2012 Wymagania dotyczące elementów murowych – Część 4: Elementy murowe z autoklawizowanego betonu komórkowego.

[6] Owsiak Z., Sołtys A. „The influence of haloisite additive on the performance of autoclaved aerated concrete” – *Ceramics Silikaty*, 59 (1), (2015), s. 24 – 28.

[7] Owsiak Z., Sołtys A. „Wpływ haloizytu na CaO – SiO₂ – H₂O w warunkach hydrotermalnych”, *Materiały Ceramiczne* 67, 1 (2015), s. 67 – 70.

[8] Zapotoczna-Sytek G., Balkovic S., Autoklawizowany beton komórkowy. Technologia, właściwości, zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.

Przyjęto do druku: 26.10.2015 r.

mgr inż. Jolanta Korycka-Kowalska¹⁾
dr hab. inż. Piotr Wojciechowski, prof. PW^{1)*}

Analiza stanu wiedzy o współzależności pomiędzy destrukcją mrozową i karbonatyzacyjną betonu

State of the art on the synergy between the frost destruction and carbonation of concrete

DOI: 10.15199/33.2015.12.05

Streszczenie. W strefie klimatu umiarkowanego starzenie betonu związane jest przede wszystkim z destrukcją mrozową oraz wpływem dwutlenku węgla zawartego w atmosferze, powodującego karbonatyzację. W przypadku wielu obiektów i konstrukcji zjawiska te występują równocześnie, a ich mechanizmy wskazują na tzw. synergii negatywną, powodującą intensyfikowanie skutków destrukcyjnych obu czynników. W artykule zaprezentowano przegląd publikowanych badań wykazujących związki mrozoodporności i głębokości karbonatyzacji w różnych układach materiałowych i środowiskowych.

Słowa kluczowe: karbonatyzacja, destrukcja mrozowa, mrozoodporność, korozja betonu.

Abstract. Durability of reinforced concrete depends, among others on environmental factors causing aging processes of materials. In the Polish climate zone (temperate climate) concrete aging is primarily associated with the frost destruction and the impact of atmospheric carbon dioxide, causing carbonation. In most cases, objects and structures, these phenomena occur simultaneously, and their mechanisms indicate the presence of the so-called negative synergy, resulting in cross-intensifying impact of both destructive factors. The object of this article is to analyze the state of knowledge and a review of published studies showing associations between frost resistance and the depth of carbonation in a variety of concrete types and environmental systems.

Keywords: carbonation, frost damages, frost resistance, concrete corrosion.

W warunkach klimatu umiarkowanego beton poddawany jest m.in. oddziaływaniu wody zmieniającej stan skupienia w wyniku zamrażania i odmrażania oraz obecności w powietrzu CO₂.

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

^{*)} Autor do korespondencji:
e-mail: p.wojciechowski@il.pw.edu.pl

Oba te czynniki powodują korozję zbrojenia, a w efekcie zmniejszają trwałość konstrukcji żelbetonowych. Zalecenia PN-EN 1990:2004, PN-EN 1992-1-1:2004 oraz PN-EN 206:2014 sformułowane są w odniesieniu do każdego rodzaju środowiska agresywnego, podczas gdy w typowej, nieosłoniętej powierzchniowo konstrukcji beton jest

eksploatowany w złożonych warunkach ekspozycji na różne oddziaływania środowiskowe. Efekt negatywny synergii różnych oddziaływań równocześnie jest tylko częściowo uwzględniony w PN-EN 206:2014. Dotyczy to przypadku równoczesnego występowania różnych oddziaływań chemicznych uwzględnionych w ramach klas

XA. Zapis normowy mówi, że jeśli dwa lub więcej agresywnych czynników prowadzi do ustalenia tej samej klasy ekspozycji z grupy XA, to należy przyjąć klasę ekspozycji o stopień wyższą. Jednak rozumowanie to nie jest w normie rozszerzone w odniesieniu do innych grup klas, w tym w szczególności do XC i XF. O synergii destrukcji mrozowej betonu i karbonatyzacyjnej żelbetu jest wiele wzmianek w literaturze, ale zakres publikowanych badań tego zjawiska nie jest duży. W artykule przedstawiono przegląd dostępnej literatury dotyczącej tego zagadnienia, co ma być podstawą zamierzenia badawczego obejmującego próbę laboratoryjnej oceny synergizmu destrukcji mrozowej i karbonatyzacji.

Karbonatyzacja

Nieosłonięte elementy żelbetowe mają stały kontakt z otaczającym powietrzem, w którym zależnie od miejsca usytuowania konstrukcji objętościowa zawartość CO_2 wynosi $0,03 \div 0,3\%$ [1]. Nawet w przypadku niewielkiego stężenia dwutlenku węgla w atmosferze, następuje karbonatyzacja. W zależności od stopnia zawilgocenia betonu jest to reakcja: gazowego CO_2 ze stałym $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (w przypadku niskiej wilgotności betonu); CO_2 rozpuszczonego w wodzie obecnej w porach betonu z jonami wodorotlenku wapniowego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przechodzącymi do cieczy porowej (w przypadku dużej wilgotności elementów betonowych) [2].

Powstały węglan wapniowy krystalizuje w porach betonu i ma o ok. 11% większą objętość niż kryształki wodorotlenku wapniowego, z którego powstał [2] oraz około sto razy mniejszą rozpuszczalność w wodzie w porównaniu z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Efektem tego procesu jest zwiększenie szczelności betonu oraz twardości powierzchni betonowego elementu. W betonie nasyconym wodą dwutlenek węgla dyfunduje wolno, co spowalnia karbonatyzację. W betonie zawilgoconym, ale nienasyconym wodą, jeśli dyfuzja dwutlenku węgla jest szybsza niż jonów Ca^{2+} , to produkty karbonatyzacji krystalizują na powierzchni portlandytu, tworząc warstwę ochronną, co spowalnia, ale nie zatrzymuje procesu destrukcji, gdyż warstwa ta nigdy nie jest całkowicie szczelna. Jeśli jony Ca^{2+} dyfundują szybciej niż dwutlenek węgla, to krystalizacja na-

stępuje na powierzchni CSH i w przestrzeni porów kapilarnych, redukując porowatość betonu [2]. Tempo karbonatyzacji zależy od:

- stanu konstrukcji – ilości i głębokości rys, które ułatwiają penetrację CO_2 ;
- temperatury – wzrost temperatury przy równoczesnym zachowaniu wilgotności przyspiesza karbonatyzację (ułatwia penetrację CO_2 przez rozszerzające się pory).

Efekty karbonatyzacji, takie jak zwiększenie szczelności betonu i twardości jego powierzchni, mogłyby być korzystne dla trwałości i cech eksploatacyjnych, jednak postępujący spadek pH [1] zagraża trwałości zbrojenia. Na stali w wyniku kontaktu z zaczynem cementowym wytwarza ściśle do niej przylegającą warstwę pasywacyjną (zabezpieczającą stal przed korozją). Stabilność tej warstwy warunkuje wysokie pH. W momencie dotarcia frontu karbonatyzacji do zbrojenia następuje zanikanie warstwy zabezpieczającej stal i rozpoczyna się korozja stali. Najczęstszym badaniem efektów karbonatyzacji jest metoda chemiczna, oparta na wskaźnikach, które zmieniają zabarwienie w zależności od wartości pH.

Odporność mrozowa

Na destrukcję mrozową duży wpływ ma obecność porów kapilarnych, które tworzą system połączonych ze sobą pustek o przypadkowych i nieregularnych kształtach. Woda w porach kapilarnych łatwo zamarza, może też łatwo przemieszczać się na skutek napięcia kapilarnego. Woda w porach powietrznych nie zagraża trwałości betonu, ponieważ w trakcie zamarzania powierze obecne w przestrzeni porów „amortyzuje” zwiększającą się jej objętość, natomiast pory żelowe są zbyt małe, aby obecna w nich woda mogła zamarznąć w temperaturze powyżej -78°C [1]. Objętość wody w stanie stałym jest ok. 9% większa niż w stanie ciekłym, dlatego cykliczne zamarzanie i rozmrażanie wody w porach powoduje ich stopniowe rozszerzanie, co w efekcie prowadzi do uszkodzeń betonu, a w skrajnych przypadkach całkowitego zniszczenia betonowego elementu [3].

Odporność konstrukcji betonowych na działania niskiej temperatury uzależniona jest m.in. od rodzaju cementu, kruszywa, dodatków, właściwej pie-

lęgnacji betonu. Ważne jest zachowanie niskiej wartości stosunku w/c oraz napowietrzanie, dzięki zastosowaniu odpowiednich domieszek.

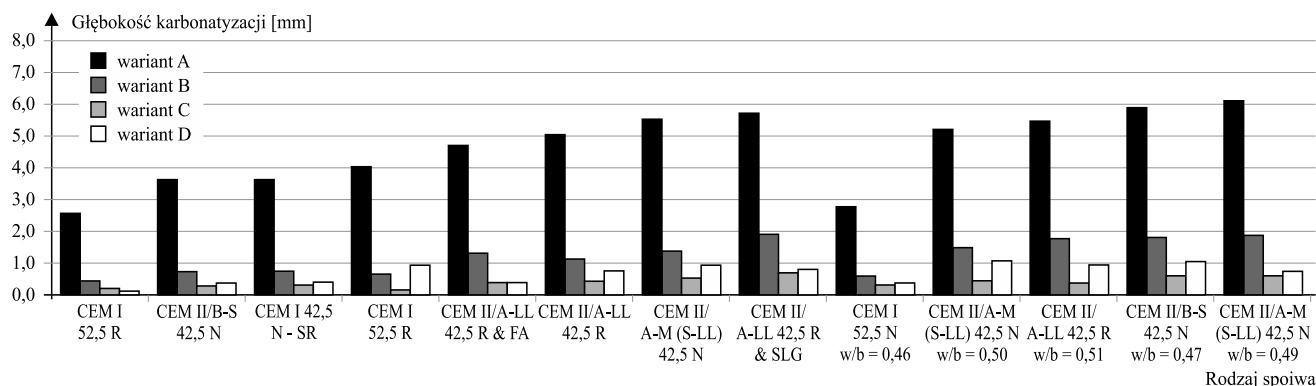
Ocena odporności betonu na mróz na podstawie ubytku masy próbki po założonych cyklach zamrażania i rozmrażania może być miarodajna w przypadku uszkodzeń zewnętrznych. Jednak metoda ta nie pozwala na ocenę wewnętrznych uszkodzeń betonu. W warunkach laboratoryjnych do określenia wewnętrznych uszkodzeń betonu i spadku jego wytrzymałości wykorzystuje się np. porównanie częstotliwości drgań próbek przed i po założonej liczbie cykli zamrażania i rozmrażania.

Relacje destrukcji mrozowej i karbonatyzacji w świetle wybranych publikacji

W literaturze znaleźliśmy niewiele publikacji dotyczących badania wzajemnego oddziaływania destrukcji mrozowej i karbonatyzacji. Naukowcy fińscy [4] badania prowadzili w laboratorium, ale też korzystali z poletek badawczych zlokalizowanych na terenie Finlandii. Jedno z miejsc było w bezpośrednim sąsiedztwie autostrady. Na próbki działały nie tylko czynniki atmosferyczne, ale też substancje odladzające, używane do zimowego utrzymywania dróg. Drugie miejsce było w lesie oddalonym od źródeł zanieczyszczeń cywilizacyjnych. Próbkę na poletkach doświadczalnych poddawano równocześnie oddziaływaniu CO_2 oraz procesowi zamrażania i rozmrażania. Charakteryzował je różny stosunek w/s, gdzie s jest sumą mas zastosowanego cementu i dodatków żużliowych lub popiołowych. Około 60% próbek zawierało domieszkę napowietrzającą.

W ramach badań porównano głębokość karbonatyzacji w próbkach poznaczonych na poletkach doświadczalnych na 268 i 772 dni oraz w próbkach poddanych przez 56 dni działaniu warunków laboratoryjnych – stężeniu CO_2 – 1%, wilgotności – 60%, temperatury – 21°C oraz przez ok. 250 dni stężeniu CO_2 występującym w powietrzu, wilgotności – 65%.

Uzyskane wyniki potwierdziły kluczowe znaczenie wskaźnika woda – spoiwo w odniesieniu do przebiegu karbonatyzacji oraz istotne znaczenie rodzaju cementu (rysunek 1).



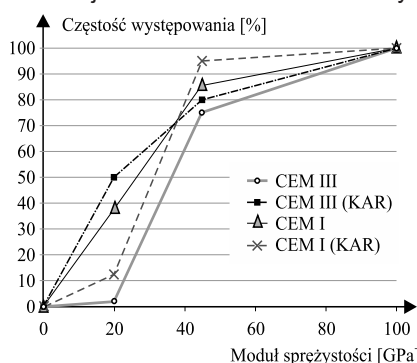
Rys. 1. Głębokość karbonatyzacji w betonie o różnym składzie poddanym karbonatyzacji w różnych warunkach. Wariant: A – laboratorium przez 56 dni – 1%CO₂, wilgotność 60%, T = 21 °C; B – laboratorium przez 250 dni, wilgotność 65%; C – poletko doświadczalne – 268 dni; D – poletko doświadczalne – 772 dni [4]

Fig. 1. Depth of carbonation for different concretes and in different conditions. Variant A – laboratory cond. during 56 days – 1%CO₂; RH 60%, T = 21 °C; B – laboratory cond. during 250 days, RH 65%; C – open area – 268 days; D – open area – 772 days [4]

Głównym celem badań przedstawionych w [4] było ustalenie, jak na głębokość karbonatyzacji wpływa zmiana struktury betonu spowodowana jego zamrażaniem i rozmrażaniem. W celu określenia liczby cykli zamrażania i rozmrażania, jakim należy poddać próbki, aby uzyskać określony stopień destrukcji mrozowej, wykonano testy sprawdzające, określając zmianę względnego dynamicznego modułu sprężystości (RDM). Mierzono czas przejścia impulsu ultradźwiękowego przez próbkę. Próbki, o określonym stopniu destrukcji mrozowej, przez 56 dni poddano działaniu powietrza zawierającego 1% CO₂ i wilgotności 60%. Badania wykazały dużą współzależność pomiędzy stopniem wewnętrznego zniszczenia betonu i głębokością karbonatyzacji. Przy zmianie współczynnika RDM z ok. 80 do 30% głębokość karbonatyzacji zwiększyła się z 3,5 do 5,5 mm. Na podstawie tych obserwacji stwierdzono, że przyczyną zwiększenia głębokości karbonatyzacji mogą być powierzchniowe pęknięcia, powiązane ze wzrostem wewnętrznego zniszczenia, spowodowanego cyklami zamrażania i rozmrażania betonu.

Tematem współzależności mrozoodporności i karbonatyzacji zajęli się również Copuroglu i Schlengen [5]. Do badań wykorzystali próbki betonu z cementem portlandzkim oraz z cementem z dodatkiem żużla, o w/c = 0,45. Część poddano procesowi karbonatyzacji w warunkach laboratoryjnych (stężenie CO₂ – 3%, temperatura 20 °C, wilgotność – 55%,

czas – 2 tygodnie) i określono ich mikrotwardość (rysunek 2). Stwierdzono, że w betonach z cementu hutniczego w wyniku karbonatyzacji wzrósł udział miejsc o niskim E w strukturze w przeciwieństwie do betonów z cementu portlandzkiego. Tłumaczone jest to rozwojem skurczu karbonatyzacyjnego, co jest typowe dla betonów z cementem hutniczym [9, 10] i skutkuje rozszczelnieniem struktury.



Rys. 2. Moduł sprężystości próbek betonu zawierającego cement hutniczy (CEM III) oraz cement portlandzki (CEM I), nieskarbonatyzowanych i skarbonatyzowanych [5]

Fig. 2. Elasticity modulus of concrete samples with slag cement (CEM III) and Portland cement (CEM I), non-carbonated and carbonated [5]

Porównaliśmy mikrostrukturę betonu w próbkach przed i po działaniu karbonatyzacji przy użyciu SEM. Badania potwierdziły, że mikrostruktura próbek z cementem hutniczym (żużel) poddanych karbonatyzacji jest znacznie mniej zwarta niż z cementem portlandzkim. Informację tę wykorzystano przy prognozowaniu uszkodzeń powierzchni betonu spowodowanych cy-

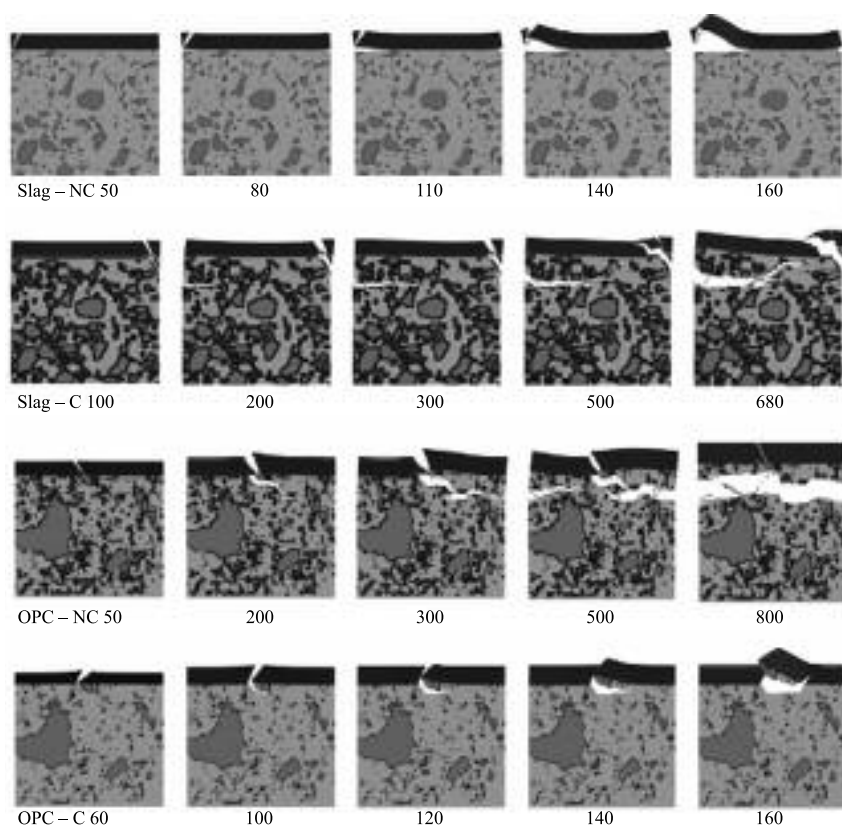
klicznym zamrażaniem i rozmrażaniem, z użyciem modelu opartego na teorii *glue-spall* oraz modelu Delft Lattice [6, 7, 8].

Z prognoz (fotografia) wynika, że niepoddane karbonatyzacji próbki z cementu hutniczego powinny mieć równie dobrą odporność na łuszczenie, jak próbki z cementu portlandzkiego poddane karbonatyzacji, natomiast karbonatyzacja próbek z cementu hutniczego powinna spowodować pogorszenie odporności na scaling. Rozważania nad odpornością betonów na łuszczenie spowodowane destrukcyjnym wpływem cykli zamrażania i rozmrażania pokazały, że:

- beton zawierający cement hutniczy, niepoddany procesowi karbonatyzacji, cechuje się bardzo dużą odpornością na korozję mrozową ze względu na mikrostrukturę wystarczająco odporną na pęknięcia generowane przez lód. W próbkach poddanych procesowi karbonatyzacji obserwuje się pęknięcia przebiegające wzdłuż cienkiej warstwy pomiędzy nieprzereagowanymi cząsteczkami żużla i produktami hydratacji;

- w przypadku betonu z cementu portlandzkiego – karbonatyzacja powoduje uszczelnienie powierzchni betonu i znacząco zmniejsza podatność betonu na korozję spowodowaną cyklicznym zamrażaniem i rozmrażaniem.

Interesującą autorów artykułu współzależnością zajął się również Utgenannt [11]. Autor porównał poziom odporności na mróz próbek o takich samych parametrach materiałowych.



Model destrukcji mrozowej próbek betonu z cementu hutniczego (Slag) i z cementu portlandzkiego (OPC); NC – nieskarbonatyzowanych; C – skarbonatyzowanych [5]

Model of frost damage of concrete samples with slag cement (Slag) and Portland cement (OPC); NC – noncarbonated; C – carbonated [5]

wych, z których jedna została umieszczona w środowisku bez dostępu CO_2 , a druga w powietrzu, gdzie stężenie CO_2 wynosiło ok. 0,03%. Po 56 cyklach zamrażania i rozmrażania określono utratę masy próbek i stwierdzono, że poziom degradacji rośnie wraz z liczbą cykli. Największe zmniejszenie masy wystąpiło w pierwszych 14 cyklach. Potwierdzono też, że próbki poddane karbonatyzacji są bardziej odporne na powierzchniowe łuszczenie betonu. Natomiast niejednoznaczne wyniki przedstawiono w odniesieniu do betonu zawierającego żużle. Zgodnie z [11] wpływ karbonatyzacji na odporność mrozową takiego betonu nie tylko zależy od zawartości żużla w spoiwie, ale także stosunku wodno-cementowego.

Podsumowanie

We wszystkich przeanalizowanych publikacjach pokazano, że karbonatyzacja betonu z cementem portlandzkim zwiększa odporność mrozową, natomiast w przypadku betonu zawierającego cement hutniczy bardziej od-

porny jest ten niepoddany karbonatyzacji.

Finowie przeprowadzili badania na bardzo dużej liczbie różnych próbek, ale w artykule [4] ich wyniki przedstawili wycinkowo. W wielu przypadkach brakowało porównania uzyskanego wyniku z uzyskanymi w przypadku próbek porównawczych. Ponadto krótki czas eksperymentu na polach doświadczalnych (próbki przebywały w warunkach naturalnych tylko 2 lata), nie pozwolił na dokładne przeanalizowanie procesów korozji betonu zachodzących w naturalnym środowisku, przy jednoczesnym oddziaływaniu kilku czynników destrukcyjnych.

Wyniki badań zawarte w przeanalizowanych publikacjach nie pozwoliły na jednoznaczne określenie wpływu efektu synergii na postęp destrukcji mrozowej i karbonatyzacji. Jest to spowodowane m.in. trudnością równoczesnego przyspieszenia obu rodzajów destrukcji betonu. Wszelkie metody badania odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie wy-

magają warunków, które ograniczają możliwość karbonatyzacji (ze względu na nasycenie porów betonu wodą). Naszym zamierem jest stworzenie procedury badawczej, pozwalającej ocenić skutki tego typu synergii, w sposób jak najbliższy przebiegowi zjawisk w przeciętnej konstrukcji żelbetowej, poddanej działaniu typowych warunków środowiskowych. Chcemy, aby wyniki badań pozwoliły na optymalizację składu betonu pod względem odporności na karbonatyzację oraz cyklu zamrażania i rozmrażania.

Literatura

- [1] Neville A. M., Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków 2012.
- [2] Woyciechowski P., Model karbonatyzacji betonu, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2013.
- [3] Rusin Z., Technologia betonów mrozoodpornych, Polski Cement, Kraków 2002.
- [4] Kuosa H., Ferreira R. M., Holt E., Leivo M., Vesikari E., Effect of coupled deterioration by freeze-thaw, carbonation and chlorides on concrete service life, Cement & Concrete Composites 47 (2014), s. 32 – 40.
- [5] Copuroglu O., Schlangen E., Modeling of frost scaling, Cement & Concrete Composites 38 (2008), s. 27 – 38
- [6] Valenza J. J., Scherer G. W., Mechanism for salt scaling, Journal of the American Ceramic Society 89 (2006), s. 1161 – 1179.
- [7] Schlangen E., van Mier J. G. M., Experimental and numerical analysis of micromechanisms of failure of cement-based composites, Cement & Concrete Composites 14 (1992), s. 105 – 118.
- [8] Schlangen E., Garboczi E. J., Fracture simulations of concrete using lattice models: computation aspects, Engineering Fracture Mechanics 2/3 (57) (1997), s. 319 – 332.
- [9] Copuroglu O., Fraaij A., Bijen J., Microstructural change of blast furnace slag cementpaste due to carbonation, vol. Application of codes, design and regulations. Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities Thomas Telford publishing, Dundee, Scotland, 2005, pp. 229 – 234.
- [10] Copuroglu O., Fraaij A., Bijen J., Pore characteristics of blast Surface slag cement systems, International Conference on Concrete and Reinforced Concrete, Moscow, Russian Federation, vol. 3, 2005, pp. 536 – 546.
- [11] Utgenannt P., The influence of ageing of the salt-frost resistance of concrete, doctoral thesis, Lund University, 2004.

Przyjęto do druku: 21.10.2015 r.