ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ Seria: BUDOWNICTWO z. 112

Nr kol. 1763

2007

Barbara SŁOMKA-SŁUPIK^{*} Politechnika Śląska

ANALIZA PROCESU DEKALCYFIKACJI BETONU

Streszczenie. Zhydratyzowane krzemiany wapnia wraz z portlandytem stanowią główny udział masowy (ok. 70%) faz zhydratyzowanego cementu portlandzkiego. Istnieje wiele przypadków destrukcji betonu spowodowanej wymywaniem wapnia. W pracy omówiono to zjawisko oraz przedstawiono trzy podejścia do jego modelowania, uwzględniając wskazane CH i C-S-H.

THE CONCRETE'S DECALCIFICATION ANALYSIS

Summary. Hydrated calcium silicates near portlandite are the main constituents (about 70% of total weight) of a hydrated Portland cement. There are many destructions of concrete caused by calcium leaching. This phenomenon as well as leaching modelling in three different points of view, taking CH and C-S-H into consideration, is in this work described.

1. Wprowadzenie

Eksploatowane konstrukcje żelbetowe narażone są na wpływ zróżnicowanych czynników agresywnych [1]. Ograniczając działanie zewnętrzne do roztworów mających możliwość penetracji w konstrukcje betonowe można stwierdzić, że najbardziej reaktywnym pierwiastkiem zaczynu jest wapń. W pewnych środowiskach tworzy on kompleksy ekspansywne, natomiast w innych warunkach zostaje całkowicie wyługowany.

Analizy chemiczne cementu portlandzkiego wskazują, że zawartość wapnia w przeliczeniu na postać tlenkową może przekraczać 65%. Jednak przeciętnie zawartość CaO mieści się w granicach 54÷62% masowych. Wapń jest podstawowym składnikiem wchodzącym w skład każdego produktu hydratacji cementu. Największy udział masowy w zaczynie ma żel C-S-H (40÷50%) i portlandyt CH (20÷25%), w przypadku cementu

Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Adam Zybura, prof. w Politechnice Śląskiej.

portlandzkiego [2], [3]. Faza ciekła w porach w betonie jest nasycona w stosunku do wodorotlenku wapniowego, jednak kationów Na⁺ i K⁺ jest w niej o wiele więcej i to właśnie one będą miały większe powinowactwo do grup OH⁻. W układzie $CaO - SiO_2 - H_2O$ stężenie $Ca(OH)_2$ jest równe jego rozpuszczalności, tj. 1,6 g/lwody,T=20°C (ok. 21 mmol_{Ca}²⁺/lwody,T=20°C) [4]. Portlandyt jest więc łatwo rozpuszczalny w wodzie.



Rys. 1. Portlandyt. Widmo EDAX punktu "1" na zdjęciu z SEM (zdjęcia autorki) Fig. 1. Portlandite. The EDAX spectrum of the point "1" on the SEM micrograph (author's pictures)

W zaczynie portlandyt występuje często w formie dużych pseudoheksagonalnych kryształów, tworząc konglomeraty kolumnowe z większej ich liczby poukładanych na sobie równolegle [5], [6]. Równocześnie na zdjęciach wykonanych elektronowym mikroskopem skaningowym najlepiej wykształcone minerały $Ca(OH)_2$ można zauważyć w wolnej przestrzeni porów powietrznych – rys. 1, rys. 3b.

Celem pracy jest szczegółowe przedstawienie procesu wypłukiwania wapnia z betonów cementowych. Wskazano na dostępne w literaturze propozycje termodynamicznego modelowania zjawiska dekalcyfikacji zhydratyzowanego zaczynu.

2. Opis procesu wypłukiwania wapnia

Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że roztwór wypełniający pory w betonie jest w równowadze termodynamicznej z otaczającymi go produktami hydratacji cementu. W wyniku oddziaływania wody dejonizowanej lub destylowanej na element betonowy, gradient potencjału chemicznego powstający pomiędzy roztworem (wewnętrznym) w betonie a roztworem (zewnętrznym) omywającym beton na granicy tych dwóch cieczy generuje dyfuzję jonów. Zmiany w składzie chemicznym roztworu endogennego (głównie spadek pH) naruszają z kolei równowagę wewnętrzną betonu na granicach ciecz – fazy stałe. Prowadzi to do rozpuszczania się hydratów. Proces rozpuszczania można przyśpieszyć przez zanurzenie betonu w kwasie, w reaktywnej w stosunku do związków wapniowych soli lub elektrochemicznie. Na rys. 2 przedstawiono wyniki badań [3], [7] zmian stosunku S_{Ca}/S_{Si} w fazie C-S-H w funkcji stężenia wapnia w układzie $CaO - SiO_2 - H_2O$. W składzie fazy C-S-H można wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy.



- Rys. 2. Zmiany zawartości wapnia w fazie stałej (S_{Ca}) i w fazie ciekłej (C_{Ca}), przy stałej zawartości krzemu (S_i) w fazie C-S-H [4], [7]+[9]
- Fig. 2. Changes of the calcium concentration in the solid phase (S_{Ca}) and in the liquid phase (C_{Ca}), by the constant concentration of silicon (S_i) in the C-S-H phase [4], [7]+[9]

Oddziaływanie wody miękkiej na beton będzie powodowało w pierwszej kolejności, w miarę ubywania jonów Ca²⁺ z roztworu, rozpuszczanie portlandytu.



- Rys. 3. SEM porów powietrznych: a) po prawdopodobnym wymyciu portlandytu, b) wypełnionych portlandytem (zdjęcia autorki)
- Fig. 3. SEM micrograph of the aerial pores: a) after leaching portlandite, probably, b) filled by the portlandite (author's pictures)

W wyniku tego rozpuszczania stężenie Ca(OH)₂ w roztworze w porach betonu prawie nie będzie ulegało zmianie. Pierwszy etap dekalcyfikacji wpływa jednak decydująco na zmianę porowatości zaczynu [5], [7], [9]. Porowatość zaczynu może zwiększyć się aż o około 20%, czyli w przybliżeniu tyle, ile wynosi procentowa zawartość objętościowa $Ca(OH)_2$ w zhydratyzowanym zaczynie z cementu portlandzkiego. Proces ten obrazuje rys. 3.

W miarę dalszego rozpuszczania wodorotlenku wapnia z betonu może zachodzić rozkład fazy C-S-H. Faza ta przechodzi wówczas przez różne formy o zmiennym stosunku S_{Ca}/S_{Si} , od 1,75 do 0,66 (wg Kurdowskiego). W tym drugim etapie ługowania rozpuszczaniu może towarzyszyć bardzo niewielki wzrost porowatości (<3nm) w porównaniu z makroporami powstającymi w pierwszej fazie procesu. Rozpuszczaniu ulegają również inne fazy zaczynu, a mianowicie ettringit i monosiarczanoglinian AFm. Spadek zawartości Ca²⁺ w roztworze w porach betonu poniżej 2 mmol/dm³ (etap 3) byłby równoważny z utworzeniem w zniszczonym betonie trwałych w tych warunkach faz, a mianowicie żelu kwasu krzemowego, wodorotlenków żelaza i glinu [5], [7]+[9].

3. Dekalcyfikacja - ujęcie modelowe

Przebieg wykresu na rys. 2 wskazuje na to, że w miarę ubywania portlandytu i zmniejszenia stężenia jonów wapniowych poniżej jego rozpuszczalności w roztworze będzie następowało ługowanie wapniowych jonów z fazy C-S-H i spadek stosunku C/S (S_{Ca}/S_{Si}). W związku z tym proces dekalcyfikacji można ująć w formie równania opisującego dyfuzję jonów Ca²⁺:

$$\frac{\partial S_{Ca}}{\partial t} + \frac{\partial [\phi \cdot C_{Ca}]}{\partial t} = div[D_{Ca} \cdot grad(C_{Ca})], \qquad (1)$$

w którym ϕ oznacza porowatość całkowitą betonu. Zarówno stężenie C_{Ca}, porowatość betonu ϕ , jak i efektywny współczynnik dyfuzji jonów wapnia D_{Ca} są funkcją S_{Ca}:



Rys. 4. Relacje między efektywnym współczynnikiem dyfuzji jonów wapnia D_{Ca} i porowatością ϕ a stężeniem wapnia w fazie stałej S_{Ca} [4]

Fig. 4. Relations between effective diffusion coefficient D_{Ca} or porosity ϕ , and the calcium concentration in the solid phase [4]

Przebieg zależności efektywnego współczynnika dyfuzji D_{Ca} jonów wapniowych i porowatości ϕ w funkcji zmian S_{Ca} przedstawiono na rys. 4 [4].

Zmianę wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_{Ca} Mainguy i in. [4] oszacowali dla zwiększającej się porowatości betonu następująco:

$$D_{c_0} = e^{(9,95\phi - 29,08)}.$$
 (2)

Zależność tę przedstawiono w formie graficznej na rys. 5. Autorzy założyli, że dla dużych porowatości ($\phi \ge 0.92$) efektywny współczynnik dyfuzji D_{Ca} przyjmuje wartość równą współczynnikowi dyfuzji jonów wapnia w wodzie o temperaturze T = 20°C $D_{ca} = 2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / s$.



Rys. 5. Zależność efektywnego współczynnika dyfuzji jonów Ca²⁺ od porowatości zaczynu cementowego, wg [4]

Fig. 5. Relation between effective diffusion coefficient of the Ca²⁺ ions and the cement paste porosity (from [4])

Ponieważ proces dekalcyfikacji zhydratyzowanego zaczynu zależy od wielu zmiennych parametrów, więc nie jest liniową funkcją czasu. W pracy [7] zaproponowano uproszczony model uwzględniający termodynamiczną równowagę pomiędzy roztworem w porach w betonie a fazami zaczynu. Założono w uproszczeniu, że rozpuszczanie przebiega bardzo szybko w porównaniu z procesem dyfuzji, a jony wapnia nie reagują i nie tworzą nowych faz.

Zachodzące w czasie rozpuszczanie różnych faz zaczynu w znaczący sposób wpływa na właściwości transportowe materiału. W związku z tym zmiana współczynnika dyfuzji powinna odnosić się do objętości tych faz. Zaproponowano następującą zależność [7]:

$$D = D_0 \left(\frac{D_s}{D_0}\right)^{\frac{\beta V_p^d + a V_s^d}{V_p^d + V^1}},$$
(3)

gdzie:

$$\alpha = (1 - \beta) \frac{V_p^i}{V_n^i} + 1, \qquad 0 < \beta < \frac{V_n^i + V_p^i}{V_p^i}$$

D - współczynnik dyfuzji jonów wapniowych w fazie stałej,

D₀ – wewnętrzny współczynnik dyfuzji jonów wapniowych (pomiędzy C-S-H)

- D_s współczynnik dyfuzji jonów wapniowych w roztworze,
- V^d ułamki objętościowe portlandytu (p) i fazy C-S-H (c),
- V^{i} ułamek objętościowy pozostałych hydratów obliczony przez odjęcie V_{c}^{d} i V_{p}^{d} od całkowitej objętości zaczynu bez porów,
- β współczynnik empiryczny uwzględniający zmiany efektywnego współczynnika dyfuzji.

4. Termodynamiczny model rozpuszczania inkongruentnego fazy C-S-H

Rozpuszczanie portlandytu prowadzące do spadku stężenia jonów wapniowych poniżej rozpuszczalności Ca(OH)₂ powoduje spadek pH roztworu. W tych warunkach następuje oddawanie jonów wapniowych do roztworu przez fazę C-S-H i stopniowy spadek stosunku C/S w tej fazie. Rozpuszczanie żelu C-S-H ma charakter inkongruenty i przebiega zgodnie z poniższą reakcją:

$$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O \xrightarrow{H_2O} (x - \delta_1)CaO \cdot (1 - \delta_2)SiO_2 \cdot (z - \delta_1)H_2O + \delta_1 \langle Ca(OH)_2 \rangle + \delta_2 \langle SiO_2 \rangle, \quad przy \quad 0 < x < 3 \quad i \quad z > x,$$
(4)

ze współczynnikami stechiometrycznymi: x, z, δ_1 , δ_2 [3].

Stała równowagi K reakcji (4) zależy od stosunku molowego C/S oraz od stosunku ilościowego faza stała/faza ciekła. W wypadku gdy roztworu jest niewiele, 10÷20% w stosunku do stałych hydratów, stałą reakcji K można przedstawić w postaci uproszczonej:

$$\mathbf{K} = \{ \operatorname{Ca}(\operatorname{OH})_2 \}^{\delta_1} \cdot \{ \operatorname{SiO}_2 \}^{\delta_2} .$$
(5)

Berner [3] przyjmuje teoretycznie, że rozpuszczaniu ulega również krzem, a więc jest on "quasi-kongruentny". Nie przemawia za tym doświadczenie, które wskazuje, że co najmniej stężenie krzemu w fazie ciekłej jest znikomo małe. Niemniej jednak, aby w miarę dokładnie opisać wszystkie modele utrzymano to podejście Bernera [3].

Jeśli proces zachodzi w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu (T = const, p = const), to równowagę składnika obecnego w fazie stałej (s) i w fazie ciekłej (l) wyraża równość:

$$\mu_0^{(s)} + RT \cdot \ln a^{(s)} = \mu_0^{(l)} + RT \cdot \ln a^{(l)}, \tag{6}$$

gdzie:

 $\mu_0^{(1)}$ – stała część potencjału chemicznego w roztworze,

a⁽¹⁾ – aktywność w roztworze.

Z powyższej zależności można określić aktywność składnika w stanie stałym i rozpuszczalność produktu na podstawie stałej rozpuszczalności każdego cząstkowego systemu równowagowego:

$$\ln K_{i,j}^{r} = \frac{\mu_{0,i}^{(s)} - \mu_{0,i}^{(l)}}{RT} + \ln a_{i,j}^{(s)} = \ln a^{(l)},$$
(7)

gdzie:

 $K_{i,j}^r$ – iloczyn rozpuszczalności (jonowy) składnika *i* w cząstkowym systemie równowagowym *j* [3].

Relacje między aktywnościami składników w fazie stałej ujmuje zależność Gibbsa-Duhema mieszanin niedoskonałych z ułamkami molowymi x_1 , x_2 :

$$d \ln a_1^{(s)} = -\frac{x_2}{x_1} \cdot d \ln a_2^{(s)}.$$
 (8)

Po scałkowaniu otrzymuje się:

$$\ln a_1^{(s)} = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \ln a_2^{(s)} + c.$$
(9)

Z równań (6) i (8) uzyskuje się relacje ujmujące aktywności składników w roztworze:

$$\ln a_1^{(l)} = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \left[\ln a_2^{(l)} + c_1 \right] + c.$$
 (10)

Jeśli zastosujemy powyższy wywód do opisu drugiego etapu rozpuszczania (rys. 2), w którym C/S > 0,66 i przyjmiemy, że mieszanina składa się z dwóch kongruentnie rozpuszczających się składników $Ca(OH)_2$ i CaH_2SiO_4 o ułamkach molowych w funkcji C/S, to [3]:

$$\log a_{Ca(OH)_{2}}^{(0)} = -\frac{1}{C/S - 1} \cdot [\log a_{CaH_{2}SiO_{4}}^{(0)} + c_{2}] + c_{3}.$$
(11)

W omawianym etapie 2. Berner [3] przyjął wartość rozpuszczalności krzemianu wapnia za stałą i wtedy:

$$\log K_{Ca(OH)_{2}}^{\dagger} = -\frac{1}{C/S - 1} \cdot c_{4} + c_{3}, \qquad (12)$$

gdzie:

$$c_4 = \underbrace{\log K_{CaH_2SiO_4}^r}_{const.} + c_2.$$

5. Podsumowanie

Zjawisko wymywania wapnia z konstrukcji betonowych stanowi ważne zagadnienie dla trwałości budowli żelbetowych. Z tego powodu przeprowadzono analizę rozpuszczania się faz

(13)

stałych w zależności od stężenia wapnia w roztworze w porach betonu. Do takiej analizy można zastosować zmodyfikowane równania dyfuzji i wykorzystać je w modelowaniu numerycznym procesu. Wymagane są jednak konkretne dane materiałowe z badań laboratoryjnych. Zachodzić muszą równocześnie warunki zbliżone do równowagi pomiędzy fazą stałą a fazą ciekłą, trzeba określić zmiany rozkładu porowatości w czasie oraz zmienność efektywnego współczynnika dyfuzji w zależności od zmian porowatości.

Zaprezentowany model inkongruentnego rozpuszczania fazy C-S-H może być zastosowany również i do innych składników zaczynu o podobnych właściwościach. Skład roztworu w porach betonu, wynikający z obliczeń, informuje o wzroście porowatości w związku z reakcjami z roztworem agresywnym.

Przedstawiony w artykule analityczny opis procesu dekalcyfikacji betonu stanowi wstępny etap do stworzenia bardziej złożonego modelu korozji. Będzie on ujmował wnikanie substancji agresywnych do wnętrza betonu o rosnącej w czasie porowatości.

LITERATURA

- 1. Biczók I.: Concrete corrosion. Concrete protection. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
- 2. Hewlett P. C.: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Arnold, London 1998.
- 3. Berner U. R.: Modellling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals. Radiochimica Acta, Vol. 44/45, 1988, p. 387-393.
- 4. Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J. M., Adenot F.: Modelling of leachng in pure cement paste and mortar. Cement and Concrete Research, No. 30, 2000, p. 83-89.
- Kurdowski W.: Chloride corrosion in cementitious system. Structure and Performance of Cements. Spon Press, London/New York 2002.
- Kurdowski W., Trybalska B.: Zastosowanie elektronowej mikroskopii skaningowej do badania zaczynu cementowego. III Konferencja nt. Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej MATBUD'2000, Kraków-Mogilany, 28-30 czerwca 2000, p. 13-28.
- 7. Gerard B. i in.: Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments. RILEM Matériaux et Constructions, No. 35, 2002, p. 632-640.
- 8. Carde C., François R.: Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes. Cement & Concrete Composites, No. 21, 1999, p. 181-188.
- Słomka-Słupik B., Zybura A.: Działanie ścieków koksowniczych na beton obiektów ochrony środowiska. XV Konferencja nt. Trwałość Budowli i Ochrona Przed Korozją KONTRA'2006, Warszawa-Zakopane, 25-27 maja 2006.