

Katarzyna DOMAGAŁA*
Politechnika Śląska, Gliwice

PRZEBIEG USZCZELNIANIA BETONU ŚRODKAMI KRYSZALIZUJĄCYMI

Streszczenie. W pracy przedstawia się problem zwiększenia trwałości konstrukcji betonowych w wyniku stosowania preparatów uszczelniających. Nanoszone na powierzchnię betonu preparaty wnikają w jego strukturę i krystalizując ograniczają przepuszczalność porów. Zamieszczono analizę przebiegu procesu krystalizacji, a następnie propozycję modelu termomechanicznego na podstawie równań dyfuzji w ośrodku wieloskładnikowym.

COURSE OF CONCRETE SEALING PROCESS WITH CRYSTALLIZABLE AGENTS

Summary. Problem of increasing durability of concrete construction in the consequence of apply sealing preparations was introduced in the paper. Preparations drifted on concrete's surface penetrating into its structure and limiting permeability porous by crystallized. Analysis of crystallization process course and propositions of thermomechanical model based on diffusion of multicomponent medium equations was inserted.

1. Wprowadzenie

Większość konstrukcji betonowych jest narażona na działanie czynników agresywnych, powodujących degradację betonu oraz korozję wkładek zbrojeniowych. Procesy te mogą doprowadzić do zagrożenia bezpieczeństwa użytkowania budowli, obniżając nośność oraz pogarszając warunki funkcjonalne. Z tego względu istotne jest odpowiednie zabezpieczenie zarówno istniejących, jak i nowo powstających obiektów przed takimi niepożądanymi skutkami. Ponieważ porowata struktura betonu umożliwia penetrację czynników niszczących, więc jednym ze sposobów ograniczenia ich działania jest zablokowanie lub zmniejszenie przepuszczalności porów.

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

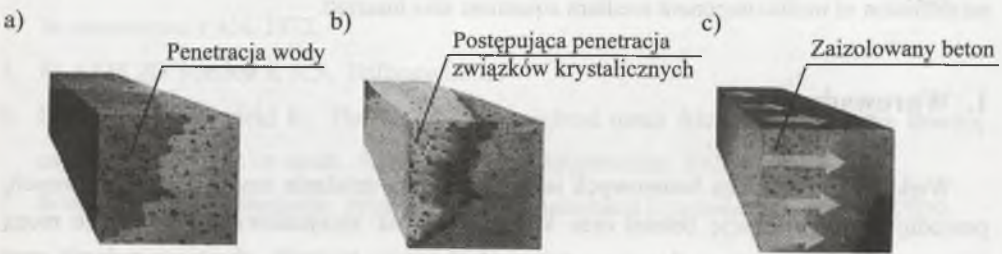
Od początku lat osiemdziesiątych XX w. trwały prace nad stworzeniem preparatów zwiększających szczelność betonu. W tym czasie opracowane zostały związki, których działanie polega na wnikanii i krystalizacji w porach z aktywnymi składnikami cementu. Znane pod nazwą Penetron i Xypex środki składają się z trzech podstawowych składników, którymi są: cement portlandzki, drobnoziarnisty piasek krzemionkowy (Xypex) lub kwarcowy (Penetron) oraz zestaw aktywujących związków chemicznych.

W pracy przedstawia się zasady przebiegu procesu uszczelniania betonu, wyniki badań laboratoryjnych zmniejszenia przepuszczalności oraz propozycję termomechanicznego modelu uszczelniania betonu środkami krystalizującymi na podstawie równań dyfuzji w ośrodku wieloskładnikowym.

2. Zasady uszczelniania struktury betonu przez krystalizację

Aktywne składniki środków uszczelniających wchodzi w reakcje chemiczne z wodą oraz z naturalnymi produktami ubocznymi uwadniania betonu. Wynikiem tych reakcji jest postępująca krystalizacja i wypełnianie porów nierozpuszczalną strukturą, która staje się integralną częścią betonu [1].

Na rys. 1 przedstawiono schemat uszczelniania betonu środkami krystalizującymi. Początkowo następuje wnikanie wody do betonu (rys. 1a), następnie penetracja preparatu (rys. 1b) i w kolejnym etapie strukturalne uszczelnienie betonu (rys. 1c). Wskutek trzech składowych procesów beton zostaje wskrośnie przeniknięty przez powierzchniowo zaaplikowany środek.



Rys. 1. Proces uszczelniania betonu środkami krystalizującymi w jego porach [1]

Fig. 1. Concrete sealing process with capillary crystallized agents [1]

Na rys. 2 zamieszczono wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego zdjęcia struktury betonu, w którym postępuje proces krystalizacji [2]. Pierwsza fotografia (rys. 2a) przedstawia beton przed użyciem materiału uszczelniającego. Próbką kontrolną została przecięta 50 mm poniżej naturalnej powierzchni. W płaszczyźnie cięcia występują produkty uboczne uwadniania cementu, z którymi reaguje Xypex. Widoczny jest wytrącony

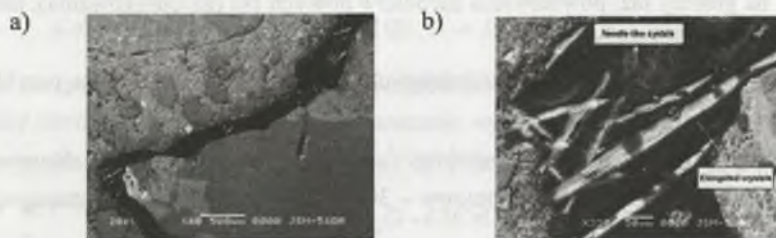
wodorotlenek wapnia z sześciennymi i romboidalnymi cząstkami. Zdjęcie drugie (rys. 2b) zostało wykonane po nałożeniu preparatu. Obraz również uzyskano na głębokości 50 mm. Widoczne jest zapoczątkowanie krystalizacji. Zdjęcie trzecie (rys. 2c) wykonano po 26 dniach od zastosowania środka uszczelniającego. W kapilarach betonu wytworzyła się gęsta w pełni rozwinięta struktura krystaliczna, blokująca przepływ wody.



Rys. 2. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego przedstawiające postępujący proces krystalizacji preparatu Xypex w porach betonu [2]

Fig. 2. Electron microscope photos showing proceed of Xypex crystallization process in capillary tracts [2]

Przebieg procesu krystalizacji ujmują również fotografie wykonane w systemie BEI przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego – rys. 3 [1]. W betonie uszczelnionym Penetronem widać wyraźny układ kryształów w kapilarze. Jak można zauważyć, sieć ta składa się z grubych, wydłużonych kryształów oraz wypełniających przestrzenie między nimi cieniutkich skupisk dużo mniejszych struktur.



Rys. 3. Zdjęcia BEI przedstawiające kryształy Penetronu wypełniające kapilarę: a) powiększenie 40-krotne, b) powiększenie 330-krotne [1]

Fig. 3. BEI photos showing Penetron crystal formation sealing crack [1]

W celu sprawdzenia skuteczności działania preparatów Penetron przeprowadzono m. in. badania¹ przesiąkliwości ciśnieniowej. Materiałem podstawowym do realizacji pomiarów był beton B30 wykonany z cementu CEM I 32,5R. Badania prowadzono na dwóch seriach zawierających po 6 betonowych kostek o boku 15 cm. Serię pierwszą (I) stanowiły próbki

¹ Badania wykonano w Instytucie Materiałów i Konstrukcji Budowlanych Politechniki Krakowskiej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Janusza Mierzwy.

porównawcze bez powłoki, na próbki serii drugiej (II) naniesiono preparat w przewidywanym przez producenta stężeniu. Wyniki badań zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1

Wyniki badań przesiakliwości wg [3]

Seria	Ciśnienie końcowe próby [at/MPa]	Średnia głębokość wniknięcia wody [cm]					
		1	2	3	4	5	6
I	8/0,8	Przesiąkła	11,5	14	Przesiąkła	13	14,5
II	22/2,2	3,5	Przesiąkła	7	9	Przesiąkła	11,5

Beton serii I (kontrolnej) charakteryzował się stopniem wodoszczelności W6. Zastosowanie w próbkach serii II preparatu Penetron M spowodowało wzrost stopnia wodoszczelności do poziomu W20.

3. Procesy zachodzące podczas uszczelniania betonu

W czasie hydratacji cementu pod wpływem przebiegających reakcji i wydzielanego ciepła zawartość wody może okazać się niewystarczająca do całkowitego zhydratyzowania wszystkich składników faz klinkierowych. Proces uszczelniania konstrukcji betonowych polega, między innymi, na doprowadzeniu do końca hydratacji tych faz.

Uszczelnianie betonu środkami krystalizującymi składa się z czterech podstawowych mechanizmów: transportu składników następującego najczęściej w wyniku dyfuzji, reakcji chemicznych na granicy faz, powstawania zarodków nowych faz (zarodnikowania), procesów wzrostu kryształów (krystalizacji).

Rozważając skład preparatów uszczelniających, można, tylko w pewnym przybliżeniu, określić zawarte w nich składniki:

- a) cement portlandzki: krzemian trójwapniowy (alit) – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, krzemian dwuwapniowy (belit) – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, glinian trójwapniowy – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, glinożelazian czterowapniowy – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$,
- b) drobnoziarnisty piasek krzemionkowy lub kwarcowy: dwutlenek krzemu – SiO_2 ,
- c) zestaw aktywujących związków chemicznych.

Charakteryzując aktywujące związki, należy rozważyć proces twardnienia zaczynu cementowego. Ponieważ struktura zaczynu jest bardzo zbliżona do struktury środka uszczelniającego, więc można przypuszczać, że zachodzą tu pewne analogie.

Zaczyn cementowy w początkowym okresie tworzy zawiesinę ziarn cementu w wodzie. Jego struktura zależy od stosunku w/c, uziarnienia, ładunku powierzchniowego, stężenia jonów w roztworze oraz zjawiska adsorpcji. Mieszanie zawiesiny powoduje równomierny rozkład ziaren cementu w wodzie, natomiast zastosowanie upłynniaczy prowadzi do ich całkowitej dyspersji. Nie tworzą się wtedy konglomeraty, ponieważ ziarna adsorbują

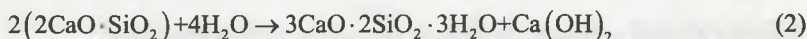
cząsteczki upłynniacza na całej swej powierzchni, neutralizując w ten sposób ładunki powierzchniowe. Równocześnie w zawieszynie przebiegają reakcje hydratacji, w trakcie których faza ciekła nasycza się jonami Ca^{2+} i SO_4^{2-} , a także zawiera część alkaliów obecnych w cemencie. W początkowych minutach powstaje pewna ilość ettringitu, tworzącego zwartą warstwę na ziarnach cementu oraz następuje indukcyjna faza reakcji alitu z wodą. Po czasie indukcji krystalizacja wodorotlenku wapniowego oraz przyspieszona hydratacja alitu powoduje znaczny wzrost lepkości zaczynu [3].

Analizując powyższe, można wysunąć tezę, iż aktywujące związki chemiczne to m.in. upłynniacz i opóźniacz czasu wiązania, przedłużający okres zmniejszonej lepkości preparatu.

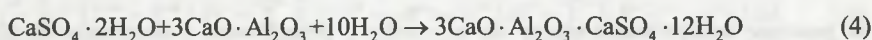
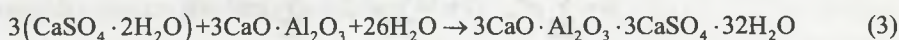
W początkowej fazie hydratacji udział biorą krzemiany trójwapniowe [3]:



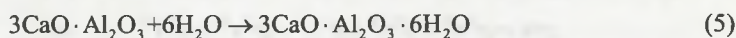
Czas trwania tej fazy jest bardzo krótki, po czym następuje okres indukcji. Ponowna hydratacja alitu następuje dopiero po wyczerpaniu się gipsu. Natomiast hydratacja krzemianu dwuwapniowego przebiega według reakcji [3]:



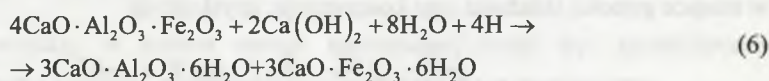
Ponieważ w cemencie obecny jest gips, dochodzi również do jego reakcji z glinianem trójwapniowym, w wyniku której tworzy się warstwa ettringitu, czyli uwodnionego siarczanoglinianu wapnia (3), oraz monosulfat, czyli monosiarczanoglinian (4) [3]:



Ettringit ma postać igieł, natomiast monosulfat występuje w formie heksagonalnych płytek. Kryształy ettringitu powstają dopóki nie zostanie wyczerpany gips, hamując do tego czasu hydratację glinianu trójwapniowego, która po upływie około doby przebiega następująco [3]:



Hydratację glinożelazianu czterowapniowego określa reakcja [3]:



4. Termomechaniczny model uszczelniania betonu

Uszczelnianie betonu stanowi złożony proces transportu masy w materiale kapilarno – porowatym. Istotnym faktem jest, że poszczególne składniki nanoszonego preparatu wchodzią w reakcje chemiczne z cząstkami szkieletu. Powstające w ten sposób produkty wypełniają

przestrzenie kapilarne, prowadząc do zablokowania ich przed dostępem wody i innych mediów agresywnych.

Pierwszym etapem procesu uszczelniania jest wniknięcie preparatu w sieć kapilar i jego adsorpcja na ich powierzchni. Fazę tę można opisać za pomocą układu parcjalnych bilansów masy [4]:

$$\text{– szkieletu} \quad \frac{\partial \rho^0}{\partial t} = \rho R^0 = 0 \quad (7)$$

$$\text{– wilgoci w kapilarach} \quad \frac{\partial \rho^1}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^1 \mathbf{v}^1) = \rho R^1 \quad (8)$$

$$\text{– preparatu uszczelniającego} \quad \frac{\partial \rho^2}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^2 \mathbf{v}^2) = \rho R^2 \quad (9)$$

$$\text{– produktów reakcji} \quad \frac{\partial \rho^3}{\partial t} = \rho R^3 \quad (10)$$

gdzie:

ρ^α – gęstość masy składnika $\alpha = 0, 1, 2, 3$, \mathbf{v}^α – prędkość dyfuzyjna składników α , R^α – źródło masy składników α , t – czas.

Sumując bilanse parcjalne, otrzymuje się zasadę zachowania masy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{w}) = 0, \quad (11)$$

w której

$$\rho = \sum_{\alpha=0}^{n=3} \rho^\alpha, \quad \mathbf{w} = \sum_{\alpha=0}^{n=3} \mathbf{v}^\alpha, \quad \sum_{\alpha=0}^{n=3} \rho R^\alpha = 0 \quad (12)$$

W procesie uszczelniania mamy do czynienia z przepływem z dominującym składnikiem, którym jest szkielet. Prawdziwa jest zatem nierówność

$$\rho^0 \gg \rho^\alpha, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (13)$$

z której wynika, że prędkość barycentryczna \mathbf{w} pokrywa się z prędkością dyfuzyjną \mathbf{v}^0

$$\rho \mathbf{w} = \rho^0 \mathbf{v}^0 + \rho^1 \mathbf{v}^1 + \rho^2 \mathbf{v}^2 + \rho^3 \mathbf{v}^3 \cong \rho^0 \mathbf{v}^0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{w} \cong \mathbf{v}^0 \quad (14)$$

Sumując równania (8) i (9), korzystając przy tym z zależności (12₃) oraz wprowadzając w miejsce gęstości składnika jego koncentrację, uzyskuje się

$$\rho \frac{\partial c^1}{\partial t} + \rho \frac{\partial c^2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}^1 + \operatorname{div} \mathbf{j}^2 = -\rho R^3 \quad (15)$$

gdzie:

c^1, c^2 – stężenie wilgoci i preparatu, $\mathbf{j}^1, \mathbf{j}^2$ – strumienie masy wilgoci i preparatu.

Zakłada się stałą zależność między koncentracją wilgoci i preparatu uszczelniającego

$$\frac{\partial c^1}{\partial t} = \frac{\partial c^1}{\partial c^2} \frac{\partial c^2}{\partial t}, \quad \frac{\partial c^1}{\partial x} = \frac{\partial c^1}{\partial c^2} \frac{\partial c^2}{\partial x}, \quad \frac{\partial c^1}{\partial c^2} = k \quad (16)$$

Wyrażając w równaniu (15) stężenie wilgoci c^1 za pośrednictwem stężenia preparatu c^2 , otrzymuje się równanie dyfuzyjno – konwekcyjnego transportu preparatu uszczelniającego w sieci kapilar

$$\rho(k+1)\frac{\partial c^2}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j}^1 + \mathbf{j}^2) + \rho R^3 = 0 \quad (17)$$

W rozważanym przypadku bilans pędu przyjmuje formę podobną do klasycznego. Różnica między nimi polega na wprowadzeniu dodatkowej zmiennej, którą jest przekaz pędu od pozostałych składników φ^α [4]:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha dV = \int_V (\rho^\alpha \mathbf{F}^\alpha + \varphi^\alpha) dV + \int_A \mathbf{P}^\alpha dA \quad (18)$$

Po zsumowaniu parcjalnych bilansów pędu poszczególnych składników jego ostateczna forma przybiera postać:

$$\rho \frac{d\mathbf{w}}{dt} = \rho \mathbf{F} + \text{div} \boldsymbol{\sigma} \quad (19)$$

gdzie:

$\rho \mathbf{F} = \sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{F}^\alpha$ – całkowita siła masowa, $\mathbf{P} = \sum_\alpha \mathbf{P}^\alpha$ – całkowita siła powierzchniowa,

$\boldsymbol{\sigma} = \sum_\alpha \boldsymbol{\sigma}^\alpha$ – naprężenie.

Bilans energii składników mieszaniny zawiera, oprócz bilansów parcjalnych, przekazy energii pomiędzy poszczególnymi składnikami E^α [4]:

$$\sum_\alpha \frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha (U^\alpha + K^\alpha) dV = \sum_\alpha \int_V (\rho^\alpha r^\alpha + \rho \mathbf{F} \mathbf{v} + E^\alpha) dV + \sum_\alpha \int_A (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{v}^\alpha - \mathbf{q}^\alpha \mathbf{n}) dA \quad (20)$$

Ostatecznie lokalna postać bilansu energii przyjmuje postać [4]:

$$\rho \frac{dU}{dt} = \sum_\alpha \rho^\alpha r^\alpha - \text{div} \mathbf{q} + \boldsymbol{\sigma} \mathbf{d} + \sum_\alpha \text{div} (\mathbf{M}^\alpha \mathbf{j}^\alpha) \quad (21)$$

gdzie:

U – energia wewnętrzna, K – energia kinetyczna, $\rho^\alpha r^\alpha$ – źródło ciepła, \mathbf{q} – strumień ciepła, \mathbf{n} – wektor normalny, \mathbf{d} – tensor prędkości deformacji, \mathbf{M}^α – potencjał chemiczny.

Z równania tego wynika, iż zmiana energii wewnętrznej może być spowodowana przyczynami związanymi z dyfuzją, zjawiskami cieplnymi oraz mocą mechaniczną.

Bilans entropii z uwzględnieniem oddziałujących między sobą składników przyjmuje formę [4]:

$$\sum_\alpha \frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha S^\alpha dV = \sum_\alpha \int_V \left(\frac{\rho^\alpha r^\alpha}{T} + Q^\alpha \right) dV - \sum_\alpha \int_A \frac{\mathbf{q}^\alpha}{T} \mathbf{n} dA + \sum_\alpha \int_V \rho^\alpha R^\alpha dV \quad (22)$$

Aby uzyskać nierówność wzrostu entropii, należy w jej bilansie pominąć nieujemną wewnętrzną produkcję entropii ρR^a oraz składnik związany z dyfuzyjnym przenoszeniem entropii. Otrzymamy wówczas ostateczną postać nierówności

$$\rho \frac{dS}{dt} \geq \frac{\sum \rho^a r^a}{T} - \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) \quad (23)$$

gdzie:

S – entropia, T – temperatura bezwzględna.

5. Podsumowanie

Przeprowadzając analizę procesu uszczelniania betonu preparatami nakładanymi powierzchniowo, wyszczególniono cztery zasadnicze procesy składowe: dyfuzyjny transport składników w głąb betonu, reakcje chemiczne na granicy faz, zarodkowanie (tworzenie nowych faz) oraz krystalizację (wzrost kryształów). Do opisu tak złożonego problemu zaproponowano równania dyfuzji ośrodka wieloskładnikowego, które stanowią dobre przybliżenie. Proces określają parcjalne równania bilansu masy – szkieletu, wilgoci w kapilarach, preparatu uszczelniającego i produktów reakcji, a następnie równanie bilansu pędu i energii oraz nierówność entropii. Na podstawie tych ogólnie słusznych zależności w następnej kolejności będzie można otrzymać równanie przepływu środka uszczelniającego oraz prognozować warunki konieczne do uzyskania zadowalającej szczelności.

LITERATURA

1. Penetron. System hydroizolacyjny. Penetron Polska.
2. Xypex, Hydroizolacje. ABH Nomos LTD.
3. Neville A. M.: Właściwości betonu. Polski Cement, Kraków 2000.
4. Kubik J.: Przepływ wilgoci w materiałach budowlanych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 2000.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Jan Kubik