

ZPŮSOB HODNOCENÍ KARBONATACE STARÝCH BETONŮ

A METHOD OF ASSESSMENT OF CARBONIZATION OF OLD CONCRETES

MARCELA FRIDRICHOVÁ,
JAN NOVÁK, ŠÁRKA ZEMÁNKOVÁ

V příspěvku je předkládán doplněk pro vyhodnocení karbonatačního procesu, vhodný zvláště pro případ starých betonů. Výpočet odvozeného faktoru zvratu F_z lze uskutečnit téměř vždy. Nelze jej použít, pokud byl analyzovaný beton vyroben s vápencovým kamenivem.

This paper presents an update on assessment of the carbonization process, particularly suited to old concretes. The calculation of the derived inversion factor F_z can be performed under almost any conditions. However, it cannot be employed if the analyzed concrete was produced using limestone aggregate.

Při posudcích karbonatačního procesu betonů se lze setkat se situací, kdy prokazatelně velmi staré betony, jejichž reálný stav odpovídá pokročilé karbonataci, vykazují při rutinním způsobu vyhodnocení chemicko-mineralogických analýz sporné anebo dokonce příliš optimistické závěry. Tato disproporce pak samozřejmě vyvolává značné rozpaky ve vztahu k hodnověrnosti dosažených výsledků či schopnostem příslušné laboratoře. Vzhledem k těmto skutečnostem bylo navrženo doplnění způsobu vyhodnocení karbonatačního procesu, a to zvláště u betonů vyrobených do poloviny minulého století.

RUTINNÍ ZPŮSOB HODNOCENÍ KARBONATACE STARÝCH BETONŮ

Přímým podnětem pro zpřesnění způsobu hodnocení karbonatce velmi starých betonů byl dvouletý průzkum a sledování stavu nosných konstrukcí objektu tovární haly v silně průmyslové oblasti, vzniklých kolem r. 1918, který měl rozhodnout o možné sanaci či demolici. Prostory objektu nevykazovaly nadměrnou vlhkost, v halách nebyla provozována výroba, která by byla potenciální příčinou chemické

Obr. 2 Rentgenogramy vzorků, KK – karbonátový komplex, V – vaterit, R – křemen, K – kalcit, Z – živce, P – pyroxen

Fig. 2 Radiographs of the samples

Etapa	Stupeň karbonatce [%]	Stupeň přeměny [-]	pH výluhu	Modifikace uhličitanu vápenatého	Označení etapy
I.	< 55	> 0,5	> 10,8	kalcit	počáteční
II.	55 – 73	0,5 – 0,4	10,8 – 9,6	kalcit, vaterit	pokročilá
III.	73 – 85	0,4 – 0,8	9,6 – 8,0	aragonit, kalcit	nebezpečná
IV.	> 85	> 0,8	< 8,0	kalcit, aragonit	ztráta soudržnosti

ké koroze. Zatímco nedestruktivními i destruktivními zkušebními postupy určený stav indikoval pokročilou degradaci betonů, bylo hodnocení provedené na základě chemicko-mineralogických analýz relativně příznivé, neboť jednoznačně vyloučilo chemickou korozi a při rutinním způsobu hodnocení signalizovalo spíše počáteční stav karbonatce. Situace je v dalším demonstrována na dvou řadách vzorků betonů z této konstrukce, z nichž první představovala povrch a druhá jádro betonových prvků v textu značených „povrch prvku“ 01 až 04 a „jádro prvku“ 05 až 08.

Při hodnocení stavu karbonatce betonů bylo použito jedné z obvyklých metod, a to postupu podle Matouška[4], která pracuje se čtyřmi hodnotícími kritérii:

- stupeň karbonatce, který je poměrem mezi CaO připadajícím na uhličitan vápenatý a celkovým obsahem CaO ve vzorku vyjádřeným v procentech
- stupeň přeměny, který je dán poměrem hrubozrnné a jemnozrnné formy uhličitanu vápenatého stanoveným termickou analýzou
- modifikační podoba uhličitanu vápenatého
- pH výluhu, podle nichž zatřídí stav zkoušeného vzorku do čtyř možných etap karbonatce (tab.1).

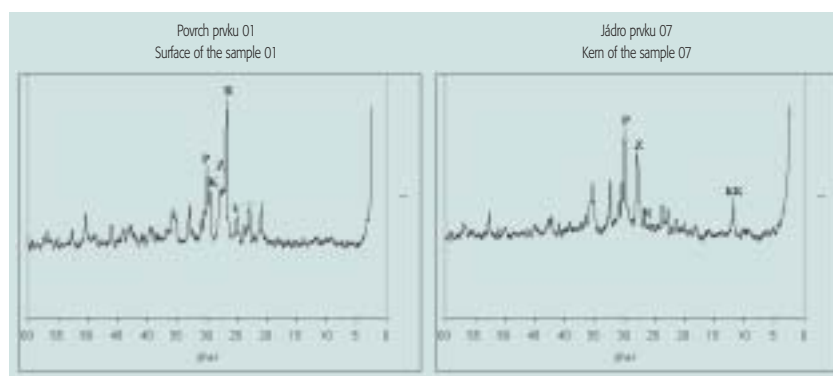
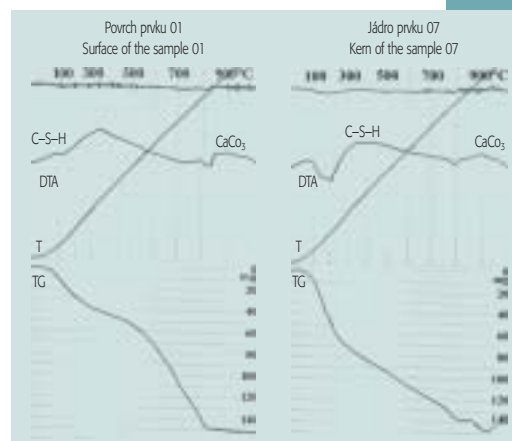
Tab. 1 Etapy karbonatce

Tab. 1 Carbonization stages

Bylo analyzováno pojivo vyseparované z betonů. Jeho mineralogické složení bylo určeno RTG-difrakční analýzou a termickou analýzou, stanovení obsahu CaO parciální chemickou analýzou a pH výluhu pH-metrem. Pro zpřesnění identifikace bylo orientačně podrobeno RTG-difrakční analýze též kamenivo zbylé po separaci pojiva s tím, že obsahovalo převážně živce, pyroxeny a křemen. Vyhodnocením termogravimetrické analýzy byl kvantifiko-

Obr. 1 Termogramy vzorků

Fig. 1 Thermographs of the samples



ván uhličitán vápenatý a na něj připadající $\text{CaO}_{\text{CaCO}_3}$, dále byl stanoven obsah kalciumhydrosilikátových fází, vyjádřených průměrným vzorcem afwillitu $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, a na něj připadající obsah $\text{CaO}_{\text{C-S-H}}$. Pro ilustraci je typický průběh rentgenogramů a termogramů vzorků typu „povrch prvku“ a „jádro prvku“ uveden na obr. 1 a 2. Kvantifikaci termogravimetrické analýzy, chemickou analýzou stanovený celkový obsah CaO, pH výluhu a stupeň karbonatace uvádí tab. 2.

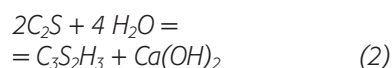
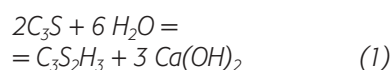
Lze shrnout, že pojiřvá fáze zkoušených vzorků se skládala z kalciumhydrosilikátů a uhličitánu vápenatého, který se vyskytoval vždy v modifikační podobě kalcitu, vzniklého přeměnou původního hydroxidu vápenatého. Vedle toho byl uhličitán vápenatý u vzorků řady „povrch prvku“ identifikován i v podobě vateritu, případně též aragonitu, které signalizují nastartování procesu postupného rozkladu a následné karbonatace kalciumhydrosilikátových fází. Dva z analyzovaných vzorků dále obsahovaly i karbonátový komplex, $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, který je projevem procesu karbonatace kalciumhydroaluminátových fází.

Jak je patrné závěry vyplývající z hodnotících kritérií nejsou jednoznačné (tab. 2). Zatímco i nejvyšší zjištěný stupeň karbonatace, 54 % u vzorku „povrch prvku“ 01, představuje teprve počáteční karbonataci označovanou jako I. etapa, svědčí přítomnost vateritu přinejmenším o stavu pokročilé karbonatace, tj. II. etapě, a pH, které nikdy nenabýlo vyšší hodnoty než 9, dokonce indikuje III. etapu karbonatace, označovanou jako nebezpečná.

ROZPORNÉ HODNOCENÍ A DOPLŇUJÍCÍ UKAZATELE

Vysvětlení uvedených rozdílů spočívá v tom, že cementy, vypalované v době vzniku analyzovaných betonů, tj. kolem ro-

ku 1918, měly vzhledem k současnému portlandskému cementu zcela jiné poměrné zastoupení slínekových minerálů, pro které se číselné vymezení hodnotících kritérií stává zcela nepřesným. Podíl minerálu alitu, jehož obsah se u dnešních cementů pohybuje kolem 60 %, činil ve slíncích do první poloviny 30. let minulého století jen asi 33 %. Naopak belit, jehož současné cementy obsahují pouze kolem 20 %, byl v tehdejších slíncích zastoupen asi 40 %. Později, mezi léty 1926 až 1933 a rokem 1950, obsah alitu stoupl asi na 50 % a obsah belitu poklesl asi na 25 % [1]. Rozdíl v poměrném zastoupení těchto kalciumsilikátů se následně promítá i do poměrného zastoupení jejich hydratačních zplodin, neboť při hydrataci alitu i belitu sice dochází k tvorbě stejných hydratačních produktů, avšak vedlejšího z nich, hydroxidu vápenatého, je v případě alitu trojnásobně více, rovnice (1) a (2)



Z toho plyne, že i podíl uhličitánu vápenatého, vzniklého karbonatácí hydroxidu vápenatého, bude u starých cementů adekvátně nižší. Uvedené skutečnosti negativně ovlivňují interpretaci výsledků dle běžně vymezených hodnotících kritérií. Stupeň karbonatace, který v důsledku toho, že představuje poměr mezi CaO z uhličitánu vápenatého a celkovým obsahem CaO, bude pro velmi staré betony vykazovat vždy poměrně nízké hodnoty.

Další používané kritérium, stanovení pH, je z důvodu odlišné mineralogie současných a dřívějších slíneků pro posouzení stavu karbonatace starých betonů rovněž nespolehlivé. Jde o to, že hydrataci vzniklého $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jako látky přímo určující

hodnotu pH, bylo v dřívějších cementech výrazně méně, a tudíž při běžné expozici za normálních klimatických poměrů došlo k jeho časnéjší přeměně na uhličitán vápenatý za současného rychlejšího snížení hodnoty pH než u dnešních cementů. Lze říci, že i při poměrně nízkých hodnotách pH nemusejí být staré betony postiženy pokročilými stádii karbonatace.

Vyjádření hodnotícího kritéria, označovaného jako stupeň přeměny, bývá často problematické i u současných betonů, neboť na záznamu termogravimetrické analýzy, podle které se určuje, nemusí být přechod mezi oběma modifikacemi dostatečně ostrý.

Jediným hodnotícím kritériem, které není ovlivněno odlišným složením dřívějších slíneků, je přítomnost uhličitánu vápenatého v různých modifikačních podobách. Z verbálního popisu jednotlivých etap totiž plyne, že v I. etapě karbonatace je jedinou modifikací kalcit. Pro II. etapu je charakteristické, že vedle kalcitu vzorky obsahují vaterit jako důsledek nastartovaného rozkladu kalciumhydrosilikátů, event. i aragonit, ale velice málo, spíše jako důsledek rozkladu kalciumhydroaluminátů. III. etapa je indikována přítomností aragonitu a kalcitu, již za současné absence vateritu. Ve IV. etapě vzorky obsahují kalcit a aragonit jako v předchozí, ale kalcitu by mělo být více. Podle tohoto kritéria lze tedy demonstrační vzorky začlenit tak, že všechny z řady „povrch prvku“ a vzorek 05 řady „jádro prvku“ spadají do II. etap karbonatace, označované jako pokročilá, kdežto všechny ostatní do I. etap karbonatace, označované jako počáteční.

Postup vyhodnocení byl proto nejprve upraven vyjádřením faktoru k přepočtu stupně karbonatace F_k , který zohlednil rozdílné fázové složení dřívě vypalovaných cementů. Za tím účelem se vyšlo ze slovního výkladu rozdílů mezi první a druhou etapou karbonatace, ze kterého lze dedukovat, že konec I. etap karbonatace, vzniklý hydratací cementu, přeměnění na kalcit. V souladu s tímto předpokladem lze vyjádřit teoretickou hodnotu, významově se blížíící hraniční 55 % stupně karbonatace, která představuje poměr mezi CaO, připadajícím na CaCO_3 při úplné karbonataci hydratačním procesem vzniklého portlanditu a celkovým CaO obsahem v alitu a belitu. Pro různá historická období a za předpokladu poměrného zastoupení obou kalciumsilikátů

Tab. 2 Chemicko-mineralogické a karbonatační charakteristiky vzorků

Tab. 2 Chemical, mineralogical and carbonization characteristics of the samples

Označení vzorku	CaCO_3	$\text{CaO}_{\text{CaCO}_3}$ [%]	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ [%]	$\text{CaO}_{\text{C-S-H}}$ [%]	$\text{SCaO}_{\text{chem}}$ [%]	Stupeň karbon. [%]	pH [%]
Povrch prvku 01	18,6	10,4	18,9	9,3	19,3	54	8,5
Povrch prvku 02	17,3	9,7	21,6	10,6	20,5	47	8,5
Povrch prvku 03	14,5	8,1	20,4	10,0	18,4	44	8,5
Povrch prvku 04	14,3	8,0	16,5	8,1	17,6	45	8,5
Jádro prvku 05	18,0	10,2	20,6	10,6	20,8	49	8,5
Jádro prvku 06	12,7	7,2	24,1	11,8	18,9	38	9
Jádro prvku 07	7,7	4,3	33,4	16,4	20,6	21	9
Jádro prvku 08	11,4	6,4	25,2	12,4	18,1	35	9

uváděného v literatuře pak tato veličina, budiž SK_{t-II} , nabude hodnot: do poloviny třicátých let – $SK_{t-II} = 37\%$, od poloviny třicátých let do roku 1945 – $SK_{t-II} = 42\%$ a po roce 1945 – $SK_{t-II} = 45\%$.

Poměr hodnot SK_{t-II} vyjádřených pro současné období a pro období dřívější pak nabývá významu faktoru F_k , kterým lze přepočíst stupeň karbonatce starých betonů na současné podmínky: do poloviny třicátých let – $F_k = 1,22$ a od poloviny třicátých let do roku 1945 – $F_k = 1,07$.

U demonstračních vzorků nabude takto korigovaný stupeň karbonatce pro všechny z řady „povrch prvku“ a pro vzorek 05 řady „jádro prvku“ hodnot od 53 do 65 %, kterými již spadají na rozhraní I. a II. etapy, či přímo do II. etapy karbonatce.

Jako další krok pro přesnější hodnocení karbonatce starých betonů bylo dále vyvinuto nové doplňující kritérium, označené jako „faktor zvratu“ F_z . Tímto číslem se rozumí poměr mezi CaO, které připadá na uhličitán vápenatý a CaO připadajícím na afwillit, jenž je hlavním představitelem skupiny kalciumhydrosilikátů. Obě vstupní hodnoty se získají kvantifikační termogravimetrické analýzy. Ve shodě s výše uváděnými kritérii lze touto veličinou vymezit hranici mezi I. a II. etapou karbonatce okamžikem, kdy zkarbonatuje právě všechny portlandit, který byl původně ve vzorku obsažen. Další hodnoty tohoto kritéria byly navrženy tak, aby se co nejdříve přidržely tradiční klasifikace. Proto pro konec II. etapy byl navržen okamžik, kdy dojde k rozkladu 30 % kalciumhydrosilikátových fází a pro konec III. etapy okamžik, kdy rozklad postihne 45 % kalciumhydrosilikátových fází. Příslušné teoreticky odvozené hodnoty této veličiny pak pro různá historická období uvádí tab. 3.

Podle tohoto kritéria se nacházejí dva z demonstračních vzorků řady „jádro prvku“ ve stádiu I. etapy karbonatce, vzo-

rek řady „jádro prvku 06“ je na rozhraní mezi I. a II. etapou a vzorek řady „jádro prvku“ 05 ve II. etapě karbonatce. Vzorky řady „povrch prvku“ lze zařadit do II. etapy karbonatce, přičemž vzorek „povrch prvku“ 01 se nachází již téměř na pomezí mezi II. a III. etapou, viz tab. 4.

Provedenou úpravou, spočívající v korekci hodnot stupně syčení, v zavedení nového kritéria – faktor zvratu, v zanedbání kritéria stupně přeměny a potlačení významu hodnoty pH, se podařilo sjednotit hodnocení a kategorizovat karbonatci demonstračních vzorků. Lze konstatovat, že řada vzorků „jádro prvku“ vykazuje většinu znaků charakteristických pro rozhraní mezi I. a II. etapou karbonatce a řada „povrch prvku“ pro druhou etapu karbonatce, přičemž toto hodnocení je v souladu s výsledky nedestruktivních i destruktivních zkušebních metod.

ZÁVĚR

V příspěvku je předkládán doplněk pro vyhodnocení karbonatačního procesu, vhodný zvláště pro případ starých betonů.

Výpočet odvozeného faktoru zvratu F_z lze uskutečnit téměř vždy. Situace, kdy jej nelze použít, nastane tehdy, pokud byl analyzovaný beton vyroben s vápencovým kamenivem, potom ovšem nelze použít ani tradičních způsobů hodnocení karbonatce. Pokud tuto alternativu vyloučíme, mohlo by dále dojít k tomu, že kamenivo obsahuje vysoký podíl jílovin, jejichž první endotermická reakce zkreslí kvantifikaci afwillitu. Aby se tento negativní vliv co nejdříve omezil a výsledky rozborů byly co nejpřesnější, doporučuje se zkoušený beton separovat a analýzám podrobit pouze získaný prachový podíl, zahrnující převážně pojivou fázi. V této souvislosti je třeba zdůraznit, že jak vyvinuté kritérium faktor zvratu, tak i tradiční hodnotící kritérium stupeň karbonatce jsou veličiny vztažné, a tudíž nezávislé na tom, do jaké míry vzorek betonu byl či nebyl zbaven kameniva. Může dojít i k tomu, že analyzovaný beton je silně postižen dalším korozivním dějem, např. síranovou korozí. Vznikající korozivní soli, obdobně jako jílové minerály, vykazují v průběhu termogravimetrické analýzy dehydratační efekt ve stejné teplotní oblasti jako C-S-H fáze, a pokud není k dispozici doplňující chemická analýza, je jejich kvantifikace prakticky nemožná. Pro kontrolu správnosti vyhodnocení termogravimetricky určených dat je vhodné porovnat výsledek stanovení celkového CaO

Etapa karbonatce	Faktor zvratu pro dané období výroby cementu		
	do 1. pol.	pol. 30. let	po roce
30. let	až 1945	1945	
I.	<0,60	<0,70	<0,80
II.	0,60– 1,25	0,705 – 1,45	0,80– 1,60
III.	1,25– 1,90	1,45– 2,15	1,60– 2,30
IV.	>1,90	>2,15	>2,30

Tab. 3 Přičlenění hodnot faktoru zvratu F_z k etapám karbonatce volně dle Matouška pro jednotlivá historická období výroby cementu

Tab. 3 Assignment of the values of inversion factor F_z to carbonization stages by Matoušek for individual historical periods of cement production

Literatura:

- [1] Bárta R.: Chemie a technologie cementu, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1961, p. 43
- [2] Biczkó I.: Betonkorrosion – Betonschutz, nakl. Maďarské AV, Budapešť, 1960
- [3] Šauman Z.: Carbonisation of porous concrete and its main binding components, Cement and Concrete research 1, 197, s. 654-662
- [4] Matoušek M., Drochytka R.: Atmosférická koroze betonů, IKAS Praha, 1998
- [5] Emmons P.H., Drochytka R., Jeřábek Z.: Sanace betonu v ilustracích, CERM ak. nakl. Brno, 1999

pomocí chemické analýzy a pomocí výpočtu z čáry termogravimetrické. Oba výsledky by měly být přibližně stejné.

Lze konstatovat, že korekci stupně karbonatce faktorem F_k příslušným danému historickému období a zavedením faktoru zvratu F_z se podařilo propojit jednotlivá hodnotící kritéria a snad i přispět k přesnějšímu vyhodnocení stavu karbonatce.

Tento příspěvek byl vytvořen s podporou VVZ CEZ MSM 261 100008.

Doc. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

tel.: 541 147 506

e-mail: fridrichova.m@fce.vutbr.cz

Ing. Jan Novák

e-mail: novak.j@fce.vutbr.cz

Ing. Šárka Zemánková

e-mail: zemankova.s@fce.vutbr.cz

všichni: ÚTHD FAST VUT v Brně

Veveří 95, 662 37 Brno

Tab. 4 Faktor zvratu F_z demonstračních vzorků

Tab. 4 Inversion factor F_z of the demonstration samples

Označení vzorku	Faktor zvratu
Povrch prvku 01	1,12
Povrch prvku 02	0,91
Povrch prvku 03	0,81
Povrch prvku 04	0,98
Jádro prvku 05	0,96
Jádro prvku 06	0,61
Jádro prvku 07	0,26
Jádro prvku 08	0,52