

STANOVENÍ BARIÉROVÝCH VLASTNOSTÍ PROSTŘEDKŮ SEKUNDÁRNÍ OCHRANY ŽELEZOBETONU VŮČI CO₂ ČÁST 1. KARBONATACE BETONU

DETERMINATION OF BARRIER PROPERTIES OF MEANS OF SECONDARY PROTECTION OF REINFORCED CONCRETE FROM CO₂

VÁCLAV PUMPR, JIŘÍ DOHNÁLEK

V příspěvku jsou diskutovány základní poznatky o procesu karbonatace železobetonu, vlivy, které rychlost tohoto procesu ovlivňují a jsou odvozeny vztahy pro popis rychlosti tohoto chemického procesu. Dále je stručně popsán nežádoucí vliv poklesu alkality cementového kamene na korozní stav uložené výztuže.

This paper seeks to discuss fundamental knowledge about the process of carbonation of concrete, as well as the effects influencing the speed of this process. Relations for the description of the speed of this chemical process are also derived. Further, an undesirable impact of the alkalinity of cement stone on corrosion of the embedded reinforcement is briefly explained.

Železobeton se nesporně stal dominujícím konstrukčním materiálem stavební výroby druhé poloviny 20. století. Spojení betonu schopného přenášet tlaková napětí s ocelovými výztužnými vložkami, které zachycují a přenášejí napětí tahová, poskytlo konstruktérům a projektantům materiál umožňující provádět konstrukce, jejichž technická realizace jinými tradičními materiály by byla jen obtížně řešitelná.

Prefabrikovaný a zejména monolitický beton navíc umožnil architektům zhmotnit téměř libovolné výtvarné představy. Když se pak k těmto unikátním vlastnostem přidala ještě skutečnost, že uložená výztuž díky alkalické pasivaci nepodléhá korozi, zdálo se, že stavebnictví má k dispozici materiál rozsáhlých možností, který má neomezenou trvanlivost a obejde se prakticky bez údržby. Z těchto představ však byla jak technická, tak netechnická veřejnost rychle vyvedena. Počet konstrukcí, které nedlouho po dokončení vykazovaly více či méně závažné poruchy a poškození, se počal rychle zvyšovat, a to i tam, kde byly konstrukce vystaveny pouze působení atmosféry. Příči-

nou většiny těchto defektů je, jak je ostatně všeobecně známo, koroze výztužných vložek, primárně způsobená karbonatací betonu, tj. reakcí hydroxidu vápenatého obsaženého v cementovém tmele se vzdušným oxidem uhličitým.

Přestože skutečnost, že beton postupně karbonatuje, je známa včetně nežádoucích dopadů na uloženou výztuž prakticky stejně dlouho jako železobeton sám [1], teprve na přelomu 50. a 60. let, tedy v době, kdy nabyly škody na železobetonových konstrukcích již alarmujících rozměrů, vzala technická veřejnost na vědomí, že železobetonové konstrukce je žádoucí vhodným způsobem chránit. Pro dodatečně aplikovaná opatření (nátery, impregnace apod.) se vžil termín sekundární ochrana.

V průběhu doby byla laboratorně i prakticky vyzkoušena velmi pestrá paleta prostředků sekundární ochrany, z nichž se mnohé neosvědčily, mnohé se ukázaly být naopak dobře použitelné.

Obecně se však zejména ukázalo, že je prostředky sekundární ochrany nutno ověřovat, stanovovat u nich parametry, na základě kterých by bylo možno prostředky objektivně vybírat, resp. stanovit racionálně technologické podmínky jejich aplikace.

Z hlediska ochrany železobetonových konstrukcí patří s ohledem na to, co bylo řečeno výše, mezi stěžejní jakostní ukazatele nesporně odpor, který prostředky sekundární ochrany kladou prostupu CO₂.

Cílem předkládaného sdělení je ukázat, jaké parametry ovlivňují rychlost karbonatace, jak lze kvantifikovat rychlost tohoto procesu a v neposlední řadě, jaké jsou dopady poklesu alkality na korozní stav výztuže v železobetonových prvcích a konstrukcích. V dalších příspěvcích bude ukázáno, jakým způsobem lze požadavky na prostředky sekundární ochrany kvantifikovat ve smyslu schopnosti brzdit proces karbonatace a ukázat, jakým způsobem je lze měřit.

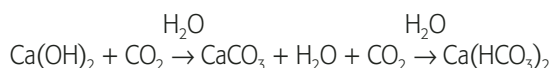
KOROZNÍ STAV VÝZTUŽE A KARBONATACE BETONU

Cementový beton je vyráběn ze směsi cementu, kameniva, vody a popř. dalších přísad přidávaných v menších množstvích. Cement, resp. jeho pojivě složky – slínkové minerály reagují s vodou, přičemž tento primárně chemický děj je doprovázen vytvářením gelovité a semikrystalické tuhé struktury, tedy dějem fyzikálně-mechanické povahy. Právě hydratovaná cementová kaše propůjčuje betonu mechanickou pevnost a nazývá se cementovým tmelem.

Produktom hydratace cementu na bázi portlandského slínku je kromě pestré směsi hydratovaných kalciumsilikátů a kalciumaluminátů i hydroxid vápenatý. Hydroxidu vápenatého – portlanditu se v průběhu hydratace vyděluje až 25 % z celkového množství hydrátů. Díky relativně nízké rozpustnosti vytváří hydroxid v pórovém systému typické krystaly. Rozpustnost portlanditu je za normálních okolností cca 0,16 g ve 100 g vody při 20 °C. To dostačuje k tomu, že vodný roztok v pórovém systému čerstvého betonu je silně zásaditý s hodnotou pH cca 13.

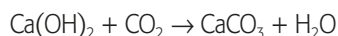
V prostředí o této zásaditosti se na povrchu výztužné oceli vytváří pevně ulpívající vrstvička hydroxidů železa, která povrch oceli tzv. pasivuje a chrání před další korozi. Z obr. 1 vyplývá, že v takto pasivovaném stavu se ocel nalézá pouze v prostředí o hodnotě pH přibližně 9,5 až 12,5.

Hydroxid vápenatý vstupuje za určitých podmínek vcelku ochotně do reakce s kyselými plyny obsaženými v atmosféře. Bylo experimentálně prokázáno, že krom extrémních případů (jako je chemický průmysl apod.) [3] je neutralizace vyvolána v rozhodující míře reakcí hydroxidu s CO₂. Reakce může probíhat jak v plynné, tak v kapalně fázi. Průběh reakce v kapalně fázi vede podle následujícího reakčního schématu ke vzniku rozpustného hydrogenuhličitanu vápenatého:

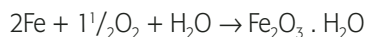


Tato reakce reprezentuje vlastně korozní proces II. druhu dle Moskvina [4] a má za následek pomalý rozpad cementového tmelu, resp. celého betonu.

Reakci v plynné fázi lze schematicky popsat takto:



Přeměna hydroxidu na uhličitán vápenatý má za následek postupný pokles pH pórového roztoku. V okamžiku, kdy pH betonu v důsledku těchto neutralizačních reakcí poklesne v okolí výztuže na hodnotu cca 9,5-9,6, dochází ke ztrátě pasivace a výztuž může začít korodovat podle schématické reakce:



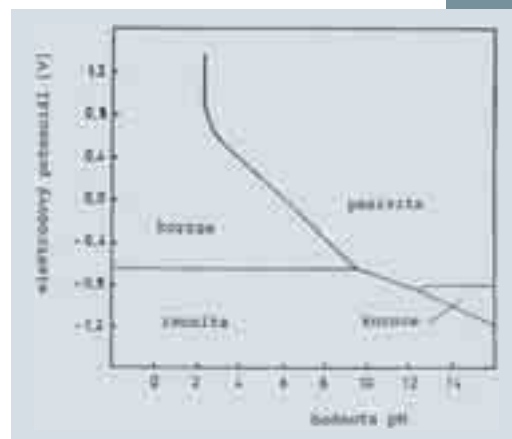
Vznikající vrstva hydratovaných oxidů železa má přibližně 2,6x větší objem (v literatuře bývá uváděn až 7x větší objem) než je objem výchozí oceli. V betonu se takto generují značné tlaky (tento tzv. krystalizační tlak je experimentálně velmi obtížně měřitelný, v literatuře bývá uváděno, že se jedná o tlaky cca 25 MPa, v jiných pramenech lze najít až 150 MPa), jež vedou k rozpraskání a odlupování krycí vrstvy betonu, což pochopitelně má za následek urychlení celého procesu. Nejsou-li korozní procesy včas podchyceny, dochází k postupnému oslabování výztužných vložek a může dojít k ohrožení statické únosnosti konstrukce. Případné opravy nadměrně poškozených konstrukcí představují mnohdy obtížně řešitelný technický problém a z hlediska ekonomického narůstají náklady s mírou poškození geometrickou řadou.

Rychlost karbonatace závisí na několika parametrech, přičemž stěžejními jsou kvalita (pevnost) betonu, ošetření betonu v raných stádiích a v neposlední řadě rychlost karbonatace ovlivňuje relativní vlhkost prostředí i obsah vody v pórovém systému betonu (beton zcela suchý či naopak nasycený vodou karbonatuje velmi pomalu). Přestože byla karbonatace jako taková popsána již na počátku 20. století, kvantifikace tohoto procesu byla formulována až později [5]. Bylo ukázáno, že rychlost procesu vyjádřená jako tloušťka zneutralizované vrstvy lze v závislosti na čase vyjádřit jako:

$$r_b] \sqrt{J \cdot s} \quad (1)$$

Obr. 1 Pourbaixův diagram: Závislost korozního stavu oceli na hodnotě pH a elektrodového potenciálu. [2]

Fig. 1 Pourbaix diagram – dependence of steel corrosion on pH value and electrodes capacity [2]



kde s_c tloušťka zneutralizované vrstvy [m]

K konstanta zahrnující kvalitu betonu apod. [m^2/s]

t čas [s]

Graficky vystihují průběh karbonatace křivky uvedené v obr. 2 [9].

TRANSPORT CO_2 BETONEM A PROSTŘEDKY SEKUNDÁRNÍ OCHRANY

Pro matematický popis transportních procesů CO_2 si představme objemový element vzduchu vymezený plochou A a délkou x (viz obr. 3).

Jestliže koncentrační spád CO_2 je na hranicích objemového elementu $c_1 - c_2$, pak množství plynu prošlého plochou A za jednotku času lze vyjádřit následujícími vztahem

$$dn = -D_L \cdot A \cdot \frac{c_1 - c_2}{\Delta x} \cdot dt \quad (2)$$

kde n množství plynu prošlého plochou A [kg]

D_L difúzní koeficient CO_2 ve vzduchu [m^2/s]

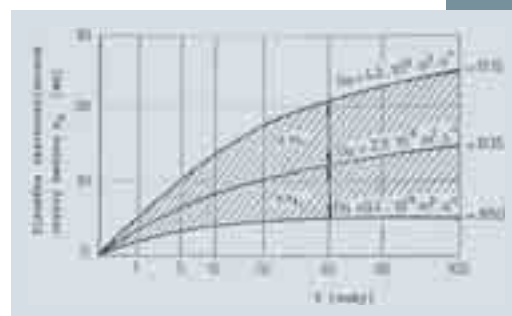
A plocha objemového elementu [m^2]

c_1, c_2 koncentrace CO_2 na hranicích objemového elementu [kg/m^3]

x dráha daného koncentračního spádu [m]

t čas [s]

Tento vztah je známý jako I. Fickův zákon [6] a ukazuje, že množství plynu prošlého objemovým elementem je dané velikostí plochy, kterou plyn prochází a koncentrací zkoumané plynné látky. Tento tok hmoty, jehož hnacím motorem je vyrovnávání rozdílů v koncentraci zkoumané látky se nazývá difúzí a konstanta úměrnosti D_L se označuje jako difúzní koeficient. Za konstantní teploty a tlaku je pro plynné látky difúzní koeficient konstantní a nezávislý na koncentraci zkoumané látky.



Obr. 2 Průběh karbonatace v závislosti na čase [9]

Fig. 2 Carbonation process depending on time [9]

Úpravou rovnice (2) lze I. Fickův zákon přepsat do podoby:

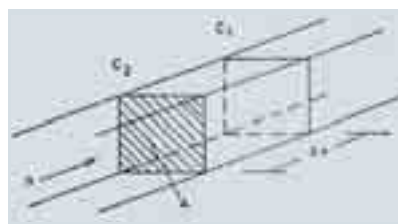
$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

kde j je hustota toku dané látky [$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$]

Přestože striktně vzato platí I. Fickův zákon v této podobě pouze pro fázově homogenní prostředí, v našem případě tedy pro difúzi CO_2 ve vzduchu či v pórech vyplněných vzduchem, bylo prokázáno, že ho lze dobře použít i k popisu transportu přes např. tenké polymerní membrány (které tvoří většinu pou-

Obr. 3 Modelové znázornění I. Fickova zákona

Fig. 3 Model representation of Fick's Law



žitelných prostředků sekundární ochrany) nebo vrstvou betonu. Zde se obvykle jedná o kombinaci několika transportních mechanismů (viz dále).

Upravíme-li nyní rovnici (2) pro popis transportu oxidu uhličitého vrstvou betonu, pak můžeme psát:

$$dn = D \cdot A \cdot \frac{|c_1 - c_2|}{x} \cdot dt \quad (4)$$

Koeficient D reprezentuje v tomto případě difúzní koeficient CO_2 ve vrstvě betonu.

Předpokládejme, že množství oxidu uhličitého pro karbonatci objemového elementu (pro zreagování veškerého přítomného hydroxidu vápenatého) lze vyjádřit jako:

$$dn = a \cdot dV \quad (5)$$

kde a množství CO_2 potřebné k neutralizaci veškerého hydroxidu vápenatého v objemovém elementu

Rovnici (5) lze přepsat do podoby:

$$dn = a \cdot A \cdot dx \quad (6)$$

Spojením rovnic (4) a (6) a po úpravě dostáváme:

$$x \cdot dx = D \cdot \frac{|c_1 - c_2|}{a} \cdot dt \quad (7)$$

Integrací za okrajových podmínek $t=0$, $x=0$ dostáváme:

$$x^2 = 2D \cdot \frac{|c_1 - c_2|}{a} \cdot t \quad (8)$$

a po odmocnění obou stran rovnice (8) získáváme:

$$x = \sqrt{2D \cdot \frac{|c_1 - c_2|}{a} \cdot t} \quad (9)$$

Za stálé teploty a tlaku lze považovat D

za konstantní (viz výše) a za tohoto předpokladu můžeme rovnici (9) upravit do konečné podoby:

$$x = \sqrt{Kt} \quad (10)$$

$$\text{kde } K = \frac{2D|c_1 - c_2|}{a} \quad (11)$$

Vztah (10) je empiricky odvozeným „odmocninovým“ zákonem vyjádřeným rovnicí (1). Ze vztahu je patrné, že rychlost postupu neutralizace (karbonatace) je úměrná odmocnině času, přičemž konstanta úměrnosti zahrnuje kvalitu betonu charakterizovanou jednak „difúzním“ koeficientem D (závisí na porovitosti apod.), jednak obsahem hydroxidu a (tato hodnota je odvislá od množství a typu použitého cementu). Konstanta úměrnosti dále zahrnuje koncentrační spád oxidu uhličitého mezi povrchem betonu a zónou (hranicí postupující) karbonatace a relativní vlhkost.

Z rovnice (11) vyplývá, že rychlost karbonatace za obvyklých podmínek (tj. kdy koncentrace oxidu uhličitého je daná složením atmosféry) je závislá především na hodnotě difúzního koeficientu CO_2 v betonu. Zpomalení průběhu karbonatace lze obecně dosáhnout zvýšením odporu, tj. snížením hodnoty D . Zvýšení odporu je u samotného betonu limitováno řadou okolností, u konstrukcí již postavených je tento parametr vlastně neovlivnitelný. Zastavení nebo lépe řečeno zpomalení karbonatace lze však dosáhnout aplikací dodatečných vrstev, které prostupu CO_2 kladou zvýšený odpor, na povrch betonu.

ZÁVĚRY

Ochrana železobetonových konstrukcí reprezentuje ve všech vyspělých zemích aktuální problém, v tuzemsku pak o to naléhavější, že ochrana železobetonu a betonu byla v minulosti zcela podceněna. Předkládaná práce si proto kladla v prvé části za cíl ukázat, jaký je dopad kar-

Literatura:

- [1] Zschokke B.: Über das Rosten der Stahleinlagen im Eisenbeton, Schweizerische Bauzeitung Bd.67 (1916)
- [2] Pourbaix M.: Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris 1963
- [3] Beton + Fertteil-Technik, 51, 1985, Heft 11, str. 722–729
- [4] Moskvín V. M.: Povyšeeniestojkosti betona i železobetona při vozdejsťvii aggressivnyh sred., Moskva, Strojizdat 1975
- [5] Nishi T.: RILEM Symposium, Praha 1961
- [6] Moor W. J.: Fyzikální chemie (český překlad), SNTL Praha 1972
- [7] Bilčík J., Cesnak J.: Poruchy a rekonstrukcie nosných sústav. Životnosť, poruchy a rekonstrukcie betónových a murovaných konštrukcií, JAGA group, Bratislava 1998
- [8] Farbe und Lack, 89, 1983, str. 513–518
- [9] Luley H.: Instandsetzen von Stahlbetonoberflächen, Beton-Verlag, Düsseldorf, 1989

bonatace železobetonu na korozní stav výztuže a proč je významné proces karbonatace zpomalit např. aplikací dodatečné ochranné bariéry. Pro popis a kvantifikaci chování betonu opatřeného dodatečnou krycí vrstvou (bariérou) se jeví jako užitečné zavést pojem tzv. koeficientu odporu proti difúzi μ . Popis pohybu plynu porézním materiálem a z toho vyplývající definice koeficientu odporu proti difúzi μ bude předmětem 2. pokračování tohoto příspěvku.

Ing. Václav Pumpr, CSc.

BETOSAN, s. r. o.,

Na Dolinách 28, 147 00 Praha 4

Doc. Ing. Jiří Dohnálek, CSc.

Kloknerův ústav ČVUT

Šolínova 7, 166 08 Praha 6



Liapor
Váš přírodní stavební materiál

R = 4,4 m²KW⁻¹

EXTRÉMNÍ TEPLA



Lias Vintřův, lehký stavební materiál, k. s.
357 44 Vintřův
tel.: +420 352 324 444
fax: +420 352 324 499
e-mail: info@liapor.cz
www.liapor.cz