

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta



Jarmila POSPÍŠILOVÁ

**Studium interakcí infiltračních vod na kontaktu
ostění tunelů a horninového prostředí**

Diplomová práce

vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.

2009 – 2010

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Voda a její složení.....	4
2.1. Anorganické látky ve vodách.....	4
2.1.1. Kovy a polokovy ve vodě.....	4
2.1.2. Nekovy ve vodách.....	5
3. Beton a jeho složení.....	7
3.1. Kamenivo.....	7
3.2. Voda.....	7
3.3. Přísady a příměsy.....	8
3.4. Cement.....	8
3.4.1 Použité značení.....	8
4. Tvrdnutí betonu.....	12
4.1. Hydratace cementu.....	12
5. Degradace betonů.....	15
6. Interakce voda-beton.....	18
7. Důsledky interakce voda-beton.....	19
Literatura.....	20

Úvod

Stavba tunelových těles se potýká s problémem infiltračních vod. Infiltrační vody přichází do kontaktu s ostěním tunelu, ze kterého vyluhují složky betonu. Ty mohou mezi sebou (a složkami již v infiltrační vodě obsaženými) dále reagovat. Při těchto reakcích dochází ke srážení minerálů, které působí problémy například v drenážním systému. Drenážní trubky jsou těmito precipitáty ucpávány a jejich čištění je spojeno s velkými finančními náklady. Dalším problémem je samotná koroze betonů, která má vliv na životnost betonových konstrukcí. Pochopení interakcí mezi vodou a betonem v prostředí může přispět ke zkvalitňování betonů i tunelových staveb jako celku a předcházet tak nepříznivým důsledkům.

Práce řeší tuto problematiku pomocí případové studie na tunelu Panenská i pomocí laboratorních experimentů interakce voda-beton.

2. Voda a její složení

Voda se v přírodě nevyskytuje jako chemicky čistá. Vždy obsahuje rozpuštěné plyny a rozpuštěné i nerozpuštěné anorganické a organické látky. Některé látky přijímá již v atmosféře, ale k jejímu hlavnímu obohacování rozpuštěnými látkami dochází při infiltraci půdou a horninami. Antropogenním zdrojem anorganických a organických látek v přírodních vodách jsou nečistoty z ovzduší a průmyslové a splaškové odpadní vody.

2.1. Anorganické látky ve vodách

Formy výskytu jednotlivých prvků závisí na hodnotě pH, na oxidačně-redukčním potenciálu a na komplexotvorných reakcích.

2.1.1. Kovy a polokovy

V závislosti na geologických podmínkách jsou kovy a polokovy v přírodních vodách, alespoň ve stopových množstvích přirozeně obsaženy. Obsah kovů ve vodách je ovlivněn nejen chemickými, ale především fyzikálně-chemickými procesy (adsorpcí). Změny v koncentraci kovů ve vodě závisí na tzv. imobilizačních a remobilizačních procesech, kterými se kovy buď vážou do tuhých fází (sedimentů), nebo se z nich naopak uvolňují.

S výjimkou alkalických kovů a do určité míry i vápníku a hořčíku nelze ve vodách udržet vysoké koncentrace kovů, protože podléhají hydrolyze za vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů a mohou se dále podle celkového složení vody vylučovat jako málo rozpustné uhličitany, fosforečnany a sulfidy. Zejména rozpustnost sulfidů kovů je velmi malá. Proto se kovy nacházejí ve vodách obvykle v koncentracích pod 1 mg l^{-1} .

Draslík a sodík Zemská kůra obsahuje 2,3 hm. % draslíku a 2,1 hm. % sodíku. Do vody se uvolňují při zvětrávání hlinitokřemičitanů, např. albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ortoklasu (KAlSi_3O_8) a slíd. Dalším přírodním zdrojem sodíku může být výměna iontů Ca^{2+} za Na^+ při kontaktu vody s některými jílovými minerály. Ve vodách se sodík a draslík vyskytují převážně jako jednoduché kationty Na^+ a K^+ , protože jejich schopnost tvořit komplexy je malá.

Vápník a hořčík jsou v přírodě rozšířeny značně. Zemská kůra obsahuje asi 2,4 hm.% vápníku a 4 hm. % hořčíku. Vápník a hořčík se dostávají do vody při rozkladu

hlinitokřemičitanů vápenatých a hořečnatých (např. anortitu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, chloritu $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), ve větších koncentracích rozpouštěním vápence CaCO_3 , dolomitu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, magnezitu MgCO_3 , sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a jiných minerálů. Obohacení podzemních vod vápníkem a hořčíkem závisí na rozpuštěném CO_2 , který podstatně zvětšuje rozpustnost minerálů na bázi uhličitanů a podporuje zvětrávání hlinitokřemičitanů. V málo a středně mineralizovaných vodách se vápník a hořčík vyskytují převážně jako jednoduché iony Ca^{2+} a Mg^{2+} . Hydroxokomplexy CaOH^+ a MgOH^+ přicházejí ve významnějších koncentracích v úvahu jen v silně alkalickém prostředí, v případě CaOH^+ až při hodnotách pH nad 10. V prostých podzemních a povrchových vodách se pohybuje koncentrace vápníku řádově od desítek až do několika set mg l^{-1} a koncentrace hořčíku od jednotek do několika desítek mg.l^{-1} .

V hydrochemii a technologii vody má značný význam kinetika vylučování CaCO_3 . Jde zejména o srážecí procesy a vylučování ochranných vrstev v potrubí. Krystalizace CaCO_3 ze slabě přesycených roztoků probíhá pomalu. Nukleace a růst krystalů jsou inhibovány organickými látkami, velkými koncentracemi hořčíku, fosforečnanů a polyfosforečnanů. Dalším významným faktorem je počáteční hodnota pH a teplota.

Hliník je v přírodě rozšířen ve formě hlinitokřemičitanů (živců, slíd a produktů jejich zvětrávání). Migrace hliníku v půdě se zvětšuje vlivem kyselých srážek, což je také jedna z příčin vzrůstu koncentrace hliníku v podzemních a povrchových vodách. Hliník se vyskytuje ve vodách v rozpuštěné, nebo suspendované formě a v koloidní disperzi. Koncentrace hliníku v prostých podzemních a povrchových vodách se pohybují obvykle jen v setinách až desetínách mg l^{-1} .

Železo Nejrozšířenějším minerálem železa je pyrit FeS_2 , po něm následuje hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a siderit FeCO_3 . Železo je v malém množství obsaženo také v řadě přírodních hlinitokřemičitanů. Speciace rozpuštěného a nerozpuštěného železa ve vodách závisí na hodnotě pH, oxidačně-redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách přítomných ve vodě.

2.1.2. Nekovy ve vodách

Fluor Přírodním zdrojem fluoru ve vodách mohou být některé minerály, např. fluorit CaF_2 , kryolit Na_3AlF_6 a apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. V menším množství je fluor obsažen v žulách a

slídách, jejichž zvětráváním a vyluhováním přechází do podzemních vod. Fluoridy tvoří komplexy s Al a Fe^{+III} .

Chlor Horniny a půdy obsahují průměrně 10 mg až 500 mg chloridů v 1 kg. Jejich zvětráváním a vyluhováním přecházejí chloridy do vody. Nejrozšířenější formou výskytu sloučenin chloru ve vodách jsou chloridy. Chloridy se na tuhých fázích adsorbují jen v malé míře, takže se při infiltraci vody zadržují v půdě jen nepatrně.

Síra se vyskytuje ve vodách anorganicky a organicky vázaná. Anorganické sloučeniny síry mohou být přítomné v oxidačním stupni $-II$, $-I$, 0 , $+II$, $+IV$ a $+VI$. Jde o sulfan a jeho iontové formy, thiokyanathany, elementární síru, thiosírany, siřičitany a sírany. Z organických sloučenin síry přicházejí v úvahu některé bílkoviny, aminokyseliny, thioly a sulfosloučeniny.

Dusík patří do skupiny tzv. nutrientů, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Uplatňuje se při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody.

Oxid uhličitý a jeho iontové formy Nejdůležitějším protolytickým systémem v přírodních a užitkových vodách je uhličitanový systém, který významně ovlivňuje složení a vlastnosti vod a také všechny procesy jejich chemické nebo fyzikálně-chemické úpravy. Oxid uhličitý přítomný ve vodách může být původu atmosférického, biogenního a hlubinného. Neznečištěný vzduch obsahuje asi 0,036 obj. % CO_2 (parciální tlak $p_{\text{CO}_2} = 30 \text{ Pa}$). Obsah CO_2 v podzemní (půdní) atmosféře (půdním vzduchu) však může být i více než stokrát větší než ovzduší. Hydrogenuhličitaný vznikají při chemickém zvětrávání hlinitokřemičitanů působením CO_2 a H_2O a reakcí mezi uhličitanovými minerály (např. kalcitem) a CO_2 . Uhličitaný se v přírodních vodách ve větších koncentracích vyskytují jen zřídka, protože jsou odstraňovány srážením málo rozpustných uhličitanů některých kovů (především jako CaCO_3). Ve větších koncentracích se mohou vyskytovat jen v alkalicky reagujících vodách, s hodnotou pH nad 8,3. Volný oxid uhličitý je obsažen v analyticky zjistitelných koncentracích ve všech přírodních vodách, jejichž hodnota pH nepřevyšuje 8,3.

Charakteristika vody a obsahy anorganických látek ve vodách byly popsány podle Pittera (1999).

3. Beton a jeho složení

Beton je kompozitní stavební materiál, kde kamenivo plní funkci plniva a pojivo je druhou fází kompozitu sestávající z hydratované maltoviny (většinou cementu a pórů). Základní složky betonu tvoří kamenivo, cement a voda. Doplnkovými složkami jsou přísady a příměsi (Pytlík 2000).

3. 1. Kamenivo

Kamenivo zaujímá 75 až 80 % objemu betonu a jeho hlavní funkcí je vytvoření pevné kostry v betonu s minimální mezerovitostí. Kamenivo je přírodní nebo umělé, převážně anorganická, zrnitá látka určená pro stavební účely o velikosti zrna do 125 mm. Kamenivo je tvořeno horninami, které se skládají z minerálů a jejich podíl v hornině určuje tvrdost, barvu, trvanlivost a ostatní vlastnosti horniny. Z hlediska trvanlivosti betonu a technologie zpracování čerstvého betonu je důležité, aby kamenivo neobsahovalo látky, které způsobují ve styku s cementovým tmelem a kamenem nežádoucí objemové změny, vedoucí k vnitřnímu napětí, a tím poškozování struktury betonu (pokles pevnosti betonu) (Pytlík 2000).

3. 2. Voda

V betonářské technologii plní voda dvě funkce:

- hydratační, voda podmiňuje hydrataci cementu a tak spolu s cementem vytváří tuhou strukturu cementového kamene, minimální potřeba vody na hydrataci cementu je přibližně 23 až 25 % hmotnosti cementu
- reologickou, voda umožňuje vytvoření tvárného čerstvého betonu ve spojení s jeho složkami; kapilárními silami je zajišťována koheze a viskozitou plasticnost čerstvého betonu

Technologicky vodu rozdělujeme na záměsovou (dávkovanou při míšení čerstvého betonu) a ošetřovací (voda dodávaná po zatuhnutí betonu po několik dnů pro udržení betonu ve vlhkém stavu). Oba druhy vody musí vyhovovat kvalitativním požadavkům. Vhodnost

vody pro výrobu betonu obecně závisí na jejím zdroji a z toho vyplývá i použitelnost (Pytlík 2000).

3. 3. Přísady a příměsi

Přísady jsou chemické sloučeniny, které se přidávají během míchání do betonu v množství do 5 % hmotnosti cementu za účelem modifikace vlastností čerstvého nebo ztvrdlého betonu. Na účinnost přísad má vliv mineralogické složení, zejména obsah C_3A , $CaSO_4$ a minerálů strusky, popílku, pucolánů, vyšší obsah $CaSO_4$ ovlivňuje rozpustnost slínekových minerálů a tvorbu trisulfátu (ettringitu) v počátečním stadiu tuhnutí cementu (Pytlík 2000).

Příměsi jsou většinou práškovité látky přidávané do čerstvého betonu za účelem zlepšení některých vlastností nebo k docílení zvláštních vlastností (Pytlík 2000).

3. 4. Cement

Cement je polydisperzní partikulární anorganická látka s hydraulickými vlastnostmi, která po smíchání s vodou postupně tuhne a tvrdne. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost ve vodě. Hydraulické tvrdnutí je důsledkem hydratace vápenatých silikátů a aluminátů (Pytlík 2000).

3.4.1. Použité značení

C_3S – trikalciumpsilikát (alit), $3CaO \cdot SiO_2$

C_2S – dikalciumsilikát (belit), $2CaO \cdot SiO_2$

C_3A – trikalciupaluminát, $3CaO \cdot Al_2O_3$

$C_2(AF)$ nebo $C_4(AF)$ – kalciumaluminátferit (brownmillerit), $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O$

CH – hydroxid vápenatý (portlandit), $Ca(OH)_2$

C-S-H – kalcium hydrosilikát, $xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$

CSH_2 – dihydrát síranu vápenatého (sádrovec), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

AFt – trisulfát (ettringit), $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$

AFm – monosulfát, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

AFm – monosulfát

Chemické a mineralogické složení cementu:

Poměr hlavních oxidů (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) ve slínku i v cementu se vyjadřuje moduly, z nichž první stanovil již v roce 1892 Michaelis (M_H). Moduly jsou poměry obsahu oxidů ve vstupní surovině a označují se symboly ($S = \text{SiO}_2$, $C = \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = A + F$).

Hydraulický modul je definován jako

$$M_H = \frac{C}{S + A + F}$$

a jeho hodnota se nejčastěji pohybuje od 1,9 po 2,2. Cement se zvýšenou tvorbou C_3S a C_3A má $M_H > 2,4$. Tyto slínkové minerály mají vyšší hydratační teplo, vyšší počáteční pevnosti, ale nižší odolnost proti agresivním látkám, jsou méně objemově stálé. Cementy s $M_H < 1,7$ vykazují nižší pevnosti.

Silikátový modul

$$M_S = \frac{S}{A + F}$$

zpravidla bývá 2,4 až 2,7. Vyšším M_S se vyznačují cementy s pomalejším tuhnutím, ale vyšší odolností k agresivnímu prostředí.

Aluminátový modul

$$M_A = \frac{A}{F}$$

který bývá 1,5 až 2,5. Bílé cementy mají $M_A > 8$.

Chemické složení *portlandského slínku* se pohybuje v mezích 61–68 % CaO , 20–24 % SiO_2 , 4–8 % Al_2O_3 , 2–4 % Fe_2O_3 , 0,1–0,3 % P_2O_5 , 0,5–6 % MgO , 0,2 až 1 % SO_3 , 0,8–1,5 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 0,1–0,5 % TiO_2 . Celkový obsah aktivního CaO a SiO_2 musí být vyšší jak 50 %. Obsah oxidů ovlivňuje vlastnosti cementů a některé oxidy působí i nepříznivě a jsou limitovány: MgO max. 5 % (objemové změny při hydrataci, alkálie při vyšším obsahu jak 2

% mohou způsobit alkalické rozpínání betonu ve spojení s aktivním SiO_2 obsaženým v kamenivu (Pytlík 2000). Slínek portlandského cementu se podobá hemikrystalické hornině s nevadickou, případně glomerofylickou strukturou. Slínek je tvořen různě velkými krystalky tzv. slínkových minerálů obklopaných základní hmotou (mezerní, intersticiální, spojovací). Krystaly slínkových minerálů nejsou vždy čistými stechiometrickými sloučeninami, často jsou tvořeny různými sloučeninami, které spolu tvoří tzv. tuhé roztoky. Z toho pak pramení i určité rozdíly v indexu světelného lomu, ve tvaru a velikosti krystalů slínkových složek. Čím jsou krystaly slínkových minerálů „strukturně vadnější“, tím reaktivnější je jejich chování při hydrataci, když se cement dostává do kontaktu s vodou (Gregerová 1996).

Chemizmus tvorby slínkových minerálů je velmi složitý, a proto se většinou zjednodušuje na popis základních slínkových minerálů:

alit-trikalcium silikát – C_3S , v průměru 63 %

belit-dikalciumpsilikát – C_2S , v průměru 20 %

trikalciumaluminát – C_3A , obvykle asi 8 %

brownmillerit-kalciumaluminátferiit – $\text{C}_2(\text{AF})$ nebo C_4AF , průměrně 7 %

volné CaO – C_v , v průměru 1 %

volné MgO (periklas) – M_v , v průměru 1,5 % (Pytlík 2000).

Alit je hlavním slínkovým minerálem. Obsah alitu ovlivňuje rychlost tvrdnutí, hydratační teplo a počáteční pevnosti cementu. Tvar, velikost krystalů, rozmístění, stupeň krystalizace a rozměry alitu mají vliv na pevnost cementu po zatvrdnutí (Gregerová, 1996).

Směsné cementy obsahují i další minerály, zejména struska obsahuje: pseudowolastonit CS , monticellit CMS , anortit CAS_2 , gehlenit C_2AS , okermanit C_2MS_2 .

Nejčastěji se používá zásaditá struska. Struska má ze dvou třetin obsahovat sklovitou fázi a více jak dvě třetiny mají tvořit oxidy CaO , SiO_2 , MgO . Další možné složky směsných cementů jsou:

- pucolán jak přírodní, tak umělý, pucolány po smíchání s vodou samy netvrdnou, reagují však s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a tvoří kalcium silikáty a alumináty
- popílek může být svým chemickým složením křemičito-hlinitý, který má pucolánové vlastnosti, nebo vápenatý
- kalcinovaná břidlice, pálená při teplotě asi $800\text{ }^\circ\text{C}$
- vápenec s obsahem $\text{CaCO}_3 > 75\%$ a organických látek $< 0,2\%$
- křemičité látky obsahují více jak 85 % amorfního SiO_2

- síran vápenatý ve formě dihydrátu, hemihydrátu či anhydritu se přidává do všech cementů za účelem úpravy počátku a doby tuhnutí cementu, jeho maximální obsah, stanovený jako SO_3 3,5, 4,0 a 4,5 % (Pytlík 2000).

4. Tvrdnutí betonu

Tvrdnutí betonu je způsobeno hydratací cementu, které se projevuje nabýváním pevnosti betonu v závislosti na technologických parametrech a podmínkách prostředí, ve kterém tvrdnutí probíhá. Určujícím faktorem je časová závislost hydratace cementu, tuhnutí a tvrdnutí cementového tmele, který přechází v cementový kámen (Pytlík 2000).

4.1. Hydratace cementu

Silikátový slínek obsahuje minerály, které reakcí s vodou tvoří tuhou strukturu cementového kamene. Reakce slínekových minerálů s vodou probíhají v alkalickém prostředí vlivem rozpuštěného Ca(OH)_2 a případně alkálií. Vzniká nasycený roztok Ca(OH)_2 , který vznikl hydratací 0,3–1 % C_3S (rozpuštnost CaO je velmi malá 1,2 g l⁻¹). Obecně reakci C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ lze vyjádřit ($a = 2$ nebo 3)



Je-li $y=1$, $x = 0,5\text{--}1,5$ a $z = 0,5\text{--}2,5$, vznikají kalcium hydrosilikáty typu C-S-H I (nedokonale krystalické, zkroucené lístečky). Je-li $y = 1$, $x = 1,5\text{--}2,0$ a $z = 1,0\text{--}4,0$ vzniká typ C-S-H II (ještě méně krystalicky vyvinutý, nejčastěji vlákna). Hlavní složkou portlandského cementu je C_3S , který reaguje s vodou při vzniku kubicky krystalického portlanditu CH a amorfního kalcium hydrosilikátového gelu. Podstatná část alitu zhydratuje do jednoho měsíce na rozdíl od belitu (prakticky pouze modifikace $\beta\text{-C}_2\text{S}$), který reaguje značně pomalu a podílí se na pevnosti cementového kamene až po 30 dnech. Reakci belitu vznikají shodné fáze jako u alitu (Pytlík 2000).

Pytlík (2000) popisuje hydrataci cementu v několika periodách, které se vyznačují určitým stupněm reakce p-slínku s vodou:

1. perioda – indukční: rozděluje se na dvě období, první (předindukční) je velmi krátké (asi 10–15 minut) a představuje smáčení zrn cementu. Dochází k prvním reakcím se slínekovými minerály. Vyznačuje se velkou rychlostí uvolňování hydratačního tepla, rozpouštěním aluminátů a síranů a vzniku Ca(OH)_2 a AFt. Druhé indukční

období se vyznačuje již jen pomalým uvolňováním hydratačního tepla, vzrůstá viskozita suspenze (počátky tuhnutí cementu), ubývá silikátů a tvoří se nuklea (zárodky krystalů) CH a C-S-H, iony Ca^{2+} dosahují stupně přesycení, pokračuje tvorba AFt, voda proniká k zrnům cementu a tvoří se nové produkty hydratace. Druhé období indukční periody je ukončeno asi za 1–2 hodiny od zamíchání.

2. *perioda* – přechod do tuhého skupenství: je urychlujícím stupněm, hydratace trvá od 1–2 do 12–24 hodin po zamíchání čerstvého betonu. C_3S rychle reaguje za vzniku dvouvláknitého C-S-H a krystalů portlanditu. Zvětšuje se měrný povrch systému až 1000 krát. Zrna cementu se k sobě přibližují tím, že prorůstají krystaly hydratačních produktů. V této periodě se vytváří základy mikrostruktury cementového kamene.

3. *perioda* – stupeň stabilní struktury: vznikají fáze drobnovláknité C-S-H, ettringit postupně přechází na monosulfát AFm, nastává hydratace belitu, snižuje se vývin tepla, hydratační reakce jsou řízeny difúzí. Tuto periodu lze rozdělit na období klesající rychlosti hydratace (asi do 28 dnů) a na období „dozrávání“, které může trvat i několik let. V prostoru mezi zrny cementu nastává rekrystalizace fází a na místě původních zrn cementu vznikají vnitřní hydratační produkty difúzí vody hydratovanou obálkou zrn. Vnější hydratační produkty vznikají ve vodním roztoku mimo zrna cementu a vyplňují kapiláry a póry cementového kamene. Objem hydratačních produktů je 2 až 2,2 krát větší než objem cementu.

Rychlost hydratace je také ovlivňována velikostí krystalů, druhem a množstvím iontů v krystalové struktuře, stupněm a druhem krystalových poruch a závislostí na fázovém složení slínku. Např. vápenec se skládá převážně z kalcitu, do portlandského cementu se může přidávat až 5 hm. %. Z experimentů a výpočtů Matscheiho et al. (2006) vyplývá, že velká část ne-li všechen tento kalcit je reaktivní a ovlivňuje distribuci aluminátů a sulfátů ve vápně a proto mění mineralogické složení hydratované cementové pasty. Kalcit ovlivňuje mineralogické varianty AFm fází. Přidávání kalcitu ovlivňuje množství volného hydroxidu vápenatého stejně jako bilanci mezi AFm a AFt fázemi, ačkoliv C-S-H neovlivňuje složení ve velkém rozsahu. Klíčové složky včetně oxidu hlinitého, sulfátů a karbonátů jsou přítomny ve slínku v řadě forem a rychlost rozpouštění těchto forem je různá. Až na pár výjimek, jsou pro hydratační proces nejdříve (hodiny, dny) dosažitelné sulfáty: sádrovec se slínkem jsou spotřebovány během prvních pěti dnů hydratace, zatímco některé alumináty se stávají dostupné pro hydrataci až po delší době. Fázové vztahy mezi AFm fázemi v portlandském

cementu jsou složité. V závislosti na aktivitě hlavních substituujících anionů, karbonátů, hydroxidů a sulfátů může koexistovat několik AFm fází. Ačkoliv ne všechny AFm fáze jsou stabilní, většina z nich přetrvává v pastě. Nicméně karbonátové fáze jsou termodynamicky stabilnější než hydroxidové nebo sulfátové fáze, protože hydroxidové a sulfátové aniony jsou uvolňovány z AFm i při nízké činnosti uhličitánů, způsobené přidáním kalcitu. Kalcit má dvě funkce, jednu jako aktivní účastník hydratačních procesů a druhou jako inertní plnivo.

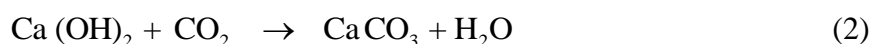
5. Degradace betonů

Mezi agresivní látky, které reagují se složkami cementového tmelu, tj. s hydroxidem vápenatým, hydratovanými křemičitany a hlinitany vápenatými, patří zejména hořečnaté iony, amonné iony, sírany, kyselinotvorné plyny a kyseliny. Agresivní látky produkují buď rozpustné sloučeniny, nebo nerozpustné sloučeniny, které nemají vazebné vlastnosti. Některé produkty vedou ke značné změně molárního objemu, což se projeví krystalizačním tlakem na stěny pórů, který může vést až k porušení celistvosti betonu. (Rovnaníková a Rovnaník 2009)

Kyselinotvorné oxidy obsažené v atmosféře, zejména oxid uhličitý a siřičitý, ale i některé další, mají korozivní vliv na všechna staviva zásadité povahy (Gregerová 1996).

Korozní vliv CO₂ – karbonatace betonu

Karbonatace betonu je chemický proces, způsobený reakcí oxidu uhličitého přítomného v atmosféře, se složkami cementového tmelu v betonu. Během tohoto procesu dochází k postupnému snižování pH pórového roztoku. Hydroxidové iony (OH⁻) v pórovém roztoku vznikají disociací hydroxidu vápenatého, který se tvoří při hydrataci silikátových slínkových minerálů. Pórový roztok v nezkarbonátovaném betonu má vysokou koncentraci hydroxidových ionů odpovídající hodnotě pH > 12. Vzhledem k poměrně malé rozpustnosti hydroxidu vápenatého je v cementovém tmelu přítomen rovněž v krystalické formě (portlanditu). Snížení koncentrace hydroxidových ionů neutralizací oxidem uhličitým v pórovém roztoku



vede k rozpouštění dalších podílů krystalického hydroxidu vápenatého až do jeho úplného vyčerpání. Při absenci hydroxidu vápenatého se sníží pH pórového roztoku na hodnotu 8,3, která odpovídá koncentraci hydroxidových ionů v nasyceném roztoku uhličitanu vápenatého (1,4 mg CaCO₃ ve 100 g vody při 20 °C) (Chromá et al. 2007).

Korozní vliv SO₂ – sulfatace betonu

SO₂ reaguje s hydratovanými produkty cementu, resp. kalciumhydrosilikáty v pórobetonu velmi živě. Při příznivé vlhkosti probíhají tyto rozkladné reakce okamžitě.

Pro korozi betonu je charakteristické, že k silnému rozrušování produktů hydratace dochází již při malé vlhkosti materiálu. Přitom se vytvářejí pseudomorfózy po výchozích hydratačních produktech. Při vyšších vlhkostech vznikají převážně krystalické novotvary, které mají značně větší objem, než výchozí minerály a rozrušují celistvost pojivového tmelu.

Rozklad kalciumsilikátů i kalcitu probíhá v několika stupních. Významným meziproduktem je zde hemihydrát siřičitanu vápenatého, který se během dalšího postupu koroze oxiduje buď přímo, nebo sekundárně na sádrovec. Proto bývá tento druh koroze betonu označován jako sulfatace. Sádrovec vytváří novou strukturu krystalových drúz značného objemu (Gregerová 1996). Mezi sulfátové novotvary patří také thaumasit a ettringit. Thaumasit vytváří podobnou mikrostrukturu jako ettringit. Z mikrostruktury je patrné, že thaumasit může vznikat poškozením C-S-H-fáze, tak rozkladem ettringitu (Freyburg a Berninger 2003). Často se setkáváme s thaumasitem obsaženým v betonu, který je vystaven podzemní vodě s vysokým stejně jako s nízkým obsahem sulfátů. Thaumasit může tvořit poměrně tenké vrstvy blízko povrchu betonu ve styku s vodou stejně tak i rozsáhlejší spojitě objemy degradovaného betonu. Thaumasit je v zóně koroze charakterizován jako částečné nahrazení S-H fáze vyvolané rozpraskáním povrchu. V zóně vyluhování je thaumasit tvořen na úkor C-S-H fáze. Formování thaumasitu v oblasti vyluhování je doprovázeno paralelními trhlinami (Romer et al. 2003). Schmidt et al. (2008) zkoumali vznik thaumasitu metodou progresivní rovnováhy (progressive equilibrium approach PEA). Tato metoda simuluje podmínky různé úrovně přidávání sulfátů do ztvrdlé cementové pasty. Jejich výsledky ukázaly, že thaumasit dostává přednost při nižších teplotách (8 °C) nezávisle na typu cementového slínku (vysoké či nízké obsahy C₃A). Dále Schmidt et al. (2008) zjistili, že thaumasit vzniká v systémech, kde je přítomen vápenec a je dodáváno dostatečné množství sulfátů. Thaumasit se sráží jenom v systémech, kde je přítomen Al, který je spotřebováván na tvorbu ettringitu a molární poměr SO₃/Al₂O₃ přesáhl 3. Při menším množství SO₃ je tvořen pouze ettringit. Při vysokých sulfátových koncentracích byla pozorována tvorba sádrovece paralelně nebo místo thaumasitu. Ve vzorku, který byl vystaven vyluhování (absence portlanditu, stejně jako přítomnost C-S-H s nižším Ca/Si poměrem), vzniklo trochu méně thaumasitu, zatímco sádrovec a ettringit byly při stejných podmínkách upřednostňovány. Při experimentech vznikal zpočátku sádrovec, protože vznik thaumasitu je kineticky velmi pomalý. Sádrovec později působí jako zdroj sulfátů pro srážení dalšího thaumasitu. Bylo zjištěno, že thaumasit vzniká díky kinetice jako poslední sulfátová fáze při sulfátové interakci. Ve studii Myneniho et al. (1998) byly rozpustnost a zvětrávací procesy ettringitu

($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) použity ke studiu geochemické rovnováhy $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ systému v závislosti na pH podmínkách v prostředí. Výsledky ukázaly, že ettringit je stabilním minerálem nad pH 10,7 a součinem rozpustnosti $\log K_{\text{sp}} = -111,6 (\pm 0,8)$. Mezi pH 10,7 a 9,5 se ettringit přeměňuje na sádrovec a Al-hydroxidy a jeho rozpouštění je kontrolováno aktivitou Ca^{2+} , Al^{3+} a SO_4^{2-} . Kolem neutrálního pH se kromě sádrovce a Al-hydroxidů vysráží také Al-hydroxosírany. Aktivita Ca^{2+} , Al^{3+} a SO_4^{2-} ukazuje, že geochemie $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ systému v rozmezí 7–10 pH je jednoduchá a jeho složky $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ se chovají na sobě nezávisle.

6. Interakce voda-beton

Chemické složení přírodních podzemních vod je zcela odlišné od typického pórového roztoku betonu a to vede k hromadným interakcím mezi podzemní vodou a nasycenou cementovou pastou (Romer et al. 2003). Jedním z důležitých aspektů pórového systému v neporušeném betonu portlandského cementu je jeho vysoké pH, typicky okolo 13–14. Toto zvýšené pH se vyvíjí nejprve díky účinku alkálií obsažených v cementu, a vysoká alkalita ($\text{pH} > 12$) v neporušené pastě je vyrovnávána saturací pórového roztoku s ohledem na $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Vysoké pH pórového roztoku zajišťuje stabilitu fází přítomných v hydratovaném portlandském cementu (Lloyd et al. 2010). Při experimentech Lloyda et al. (2010) ukázala extrakce pórového roztoku ze vzorků ztvrdlé anorganické polymerní cementové pasty, že pórová síť tohoto materiálu je bohatá na alkalické kationy a má $\text{pH} > 13$, s relativně nízkou koncentrací rozpuštěného Si. Výzkumy Romera et al. (2003) vedou k závěrům, že prosakující podzemní vody podél průsaků betonem vyluhují alkálie a portlandit, tím vzniká „zóna loužení“, charakterizovaná ochuzením portlanditu, zatímco jsou stále přítomny fáze hydrátů křemičitanu vápenatého (C-S-H). Během dalšího vyluhování mizí všechen portlandit a hodnota pH se dále rychle snižuje. C-S-H fáze už nejsou stabilní a začínají se rozpouštět, vzniká „korozní zóna“, skládající se z S-H reziduí. Během těchto procesů vyluhování se snižuje hustota a tvrdost cementové pasty, což je doprovázeno mikropraskáním, tudíž roste propustnost betonu. Práce Hidalgo et al. (2007) ukázala, že vyluhování látek z portlandského cementu produkuje geopolymerní struktury blízké příbuzné umělým zeolitům. Tyto C-A-S-H struktury se skládají z polymerické Si-O-Al kostry, podobné té, která se nachází v zeolitech a mohou být považovány za předchůdce zeolitů. Z termodynamického hlediska je vyluhování bází portlandského cementu (díky snižování pH) složitý proces, který řídí kombinace procesů rozpouštění a srážení, jako jsou: rozpouštění portlanditu, dekalifikace C-S-H gelu, silikátová polymerizace a vznik alumosilikátových gelů.

Schwotzer et al. (2010) předpokládají, že vrstva CaCO_3 na cementových materiálech může sloužit jako ochranná vrstva proti reakčně transportním procesům při rozhraní cementový materiál-voda. Proto zkoumali strukturní a chemické vlastnosti na rozhraní cementový materiál-voda a provedli laboratorní experimenty a případové studie (ostění vodní nádrže) pro objasnění důsledků povrchových reakcí na životnost cementových materiálů při kontaktu s vodou z vodovodu. Z výsledků na FIB (Focused Ion Beam) vyplynulo, že

ochranný účinek CaCO_3 krycí vrstvy závisí na jejích strukturních vlastnostech, které jsou ovlivněny hydro-chemickými podmínkami během krystalizace. Povrchové srážení CaCO_3 může však způsobit pozdější chemickou degradaci, pokud je potřebný vápník dodáván z pórového roztoku cementového materiálu. Na základě výsledků předpokládají, že reakční mechanismus pro hydrolytickou korozi cementových materiálů probíhá ve dvou krocích: (1) K nevratnému počátečnímu poškození může dojít v důsledku vyluhování, nebo díky „agresivní“ krystalizaci CaCO_3 na povrchu materiálu pod filmem kondenzované vody za přítomnosti CO_2 . To brání efektivnímu opatření proti reakčnímu transportu během dalšího kontaktu s tvrdou vodou z vodovodu. (2) To vede k postupné degradaci do hloubky materiálu. Strukturní vlastnosti CaCO_3 vrstvy jsou ovlivněny fyzikálně-chemickými podmínkami, např. složení vody, které ovlivňuje účinnost této difúzní bariéry. To může mít zásadní význam z hlediska dlouhodobého chování cementového materiálu při stálém kontaktu s vodou. Z hlediska životnosti systému jsou důležité především transportní vlastnosti na jeho povrchu.

6.1. Důsledky interakce voda-beton

Interakce mezi vodou a betonem mají i praktické důsledky. Jako příklad může posloužit studie Romera et al. (2003) ze švýcarského tunelu. Ve všech sledovaných tunelových betonových konstrukcích na kontaktu s podzemní vodou byly zjištěny procesy vyluhování a vzniku sulfátových minerálů (převážně thaumasitu). Nízké vodní průtoky v tunelu jsou doprovázeny tvorbou uhličitánů a/nebo ve vodě rozpustných solí na povrchu betonu. I když mnoho přírodních podzemních vod jeví tendenci k vysrážení rozpuštěných látek, rozsáhlé tvorby pevných usazenin v dutinách a potrubí drenážního systému jsou pravděpodobně důsledkem chemické interakce s cementovým stavebním materiálem, což naznačuje, že původní voda byla pro beton agresivní. Zjistili, že závažnost poškození betonu v důsledku těchto chemických interakcí je závislá na mnoha parametrech, jako jsou například:

- chemické složení a množství podzemní vody (včetně tlaku a rychlosti průtoku)
- tloušťka betonu a objemových vlastností vzhledem k porositě a propustnosti
- povaha a rozložení cest v betonu (např. praskliny, rozhraní, spoje).

Literatura

Freyburg E., Berninger A. M., (2003): Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis. – *Cement and Concrete Composites*, 25, 1105–1110.

Gegerová M., (1996): *Petrografie technických hmot*. – Masarykova univerzita, Brno, 139 s.

Hidalgo A., Petit S., Domingo C., Alonso C., Andrade C., (2007): Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature Part I: Portland cement pastes. – *Cement and Concrete Research*. 37, 63–70.

Chromá M., Rovnaníková P., Bayer P., (2007): Vliv popílku na odolnost cementové malty proti karbonataci – 14. Betonářské dny 2007, Sborník příspěvků konference, ČBS Servis, s.r.o., 326–331.

Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P., (2007): The role of calcium carbonate in cement hydration. – *Cement and Concrete Research*, 37, 551-558.

Pitter P., (1999): *Hydrochemie*. – Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568 s.

Pytlík P., (2000): *Technologie betonu*. – Nakladatelství VUTIUM, Brno, 390 s.

Redmond R. Lloyd, John L. Provis, Jannie S.J. van Deventer, (2010): Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. – *Cement and Concrete Research*, 40, 1386–1392

Romer M., Holzer L., Pfiffner M., (2003): Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite. – *Cement and Concrete Composites*, 25, 1111–1117.

Rovnaníková P., Rovnaník P., (2009): Korozní odolnost betonu s příměsí popílku – XII. mezinárodní vědecká konference u příležitosti 110. výročí založení FAST VUT v Brně a

XIV. výročí založení Stavebních veletrhů Brno, Sborník příspěvků. – Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 147-150.

Satish C. B. Myneni, Samuel J. Traina, Terry J. Logan, (1998): Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K. – *Chemical Geology*, 148, 1–19.

Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Scrivener K., Rentsch D., Figi R., (2008): A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. – *Cement and Concrete Research*, 38, 337–349.

Schwotzer M., Scherer T., Gerdes A., (2010): Protective or damage promoting effect of calcium carbonate layers on the surface of cement based materials in aqueous environments. – *Cement and Concrete Research*, 40, 1410–1418.

Válek J., Bodnárová L., Hela R., (2009): Study of properties fiber concrete of healt loading – 5th International Conference Fibre Concrete 2009, Technology, Design, Application. Praha, CTu v Praze. 2009. p. 247 - 251.