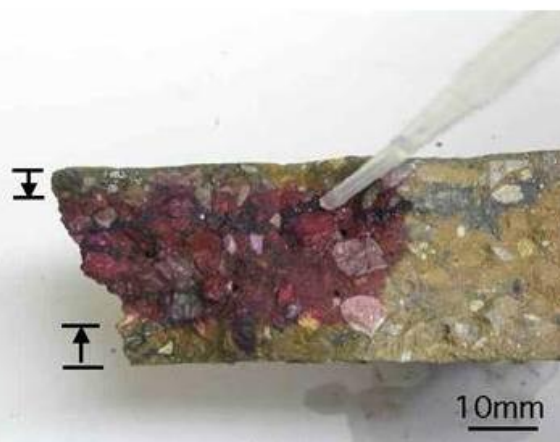
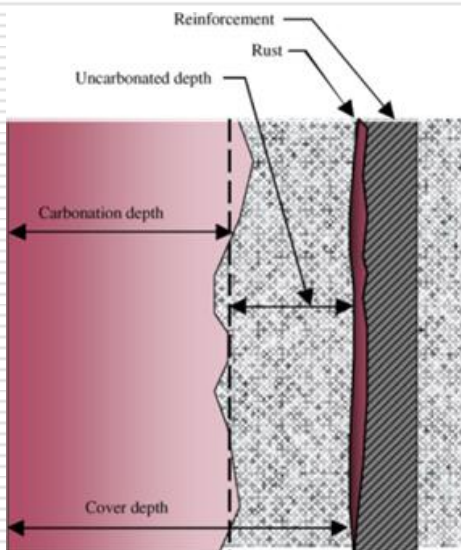
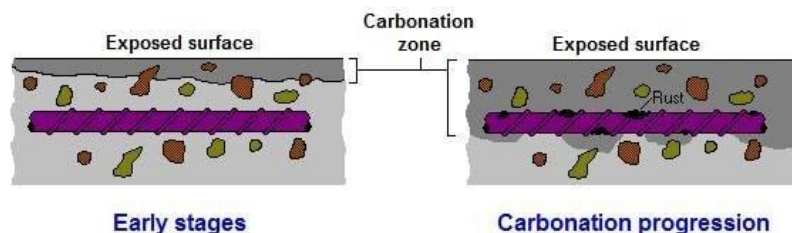




Degradační procesy v materiálech vyvolané oxidem uhličitým v prostředí

Motivace:



Phenolphthalein indicator solution applied to a fresh fracture surface through a concrete slab.



Pro zopakování:

Beton v kostce

Se zřetelem k jeho trvanlivosti



beton = cement + voda + kamenivo 0/8 mm a více (+...)

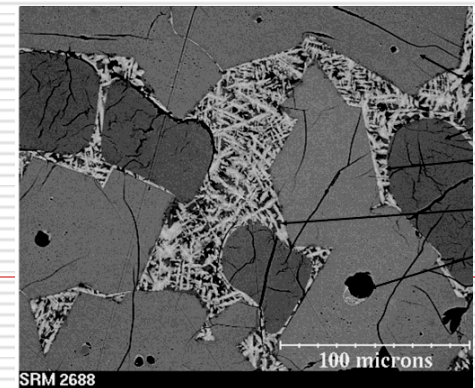
cement: obsahuje slídkové minerály – látky schopné reagovat s vodou za vzniku **hydratačních produktů** – způsobují ztuhnutí kaše

cementářská notace:

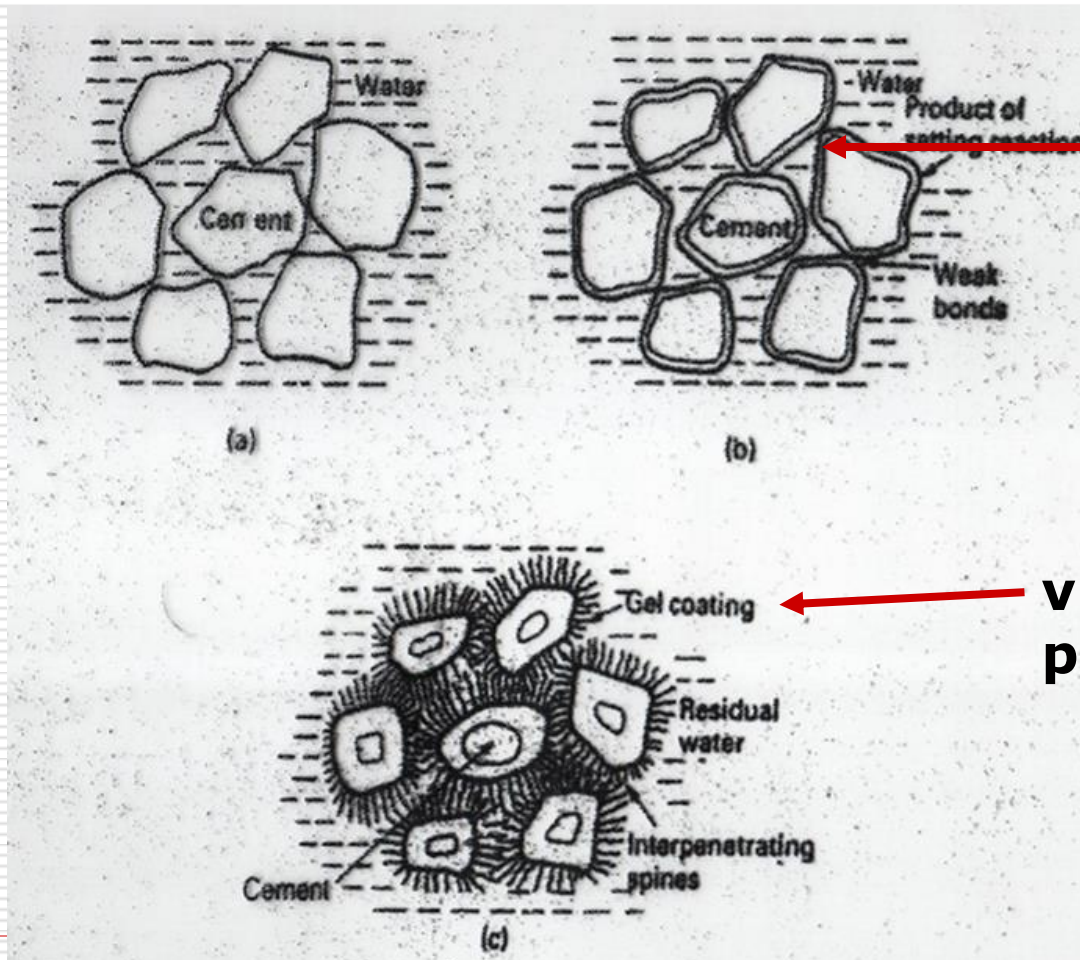
C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
H	H ₂ O

slídkové minerály:

C₃S nejvíce – rychle reaguje s vodou
C₂S pomalá reakce
C₄AF, C₃A minoritní složky – ale významné



hydratace slínkových minerálů:



vrstva
hydratačních
produktů

vlákná hydratačních
produktů → zpevnění

hydratace slínekových minerálů:

slínekové minerály reagují s vodou (sami od sebe):

křemičitany:



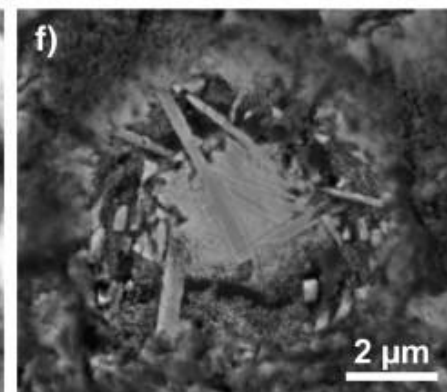
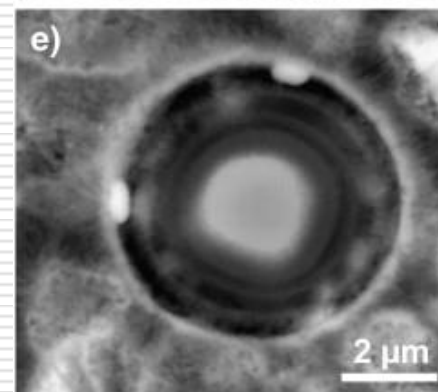
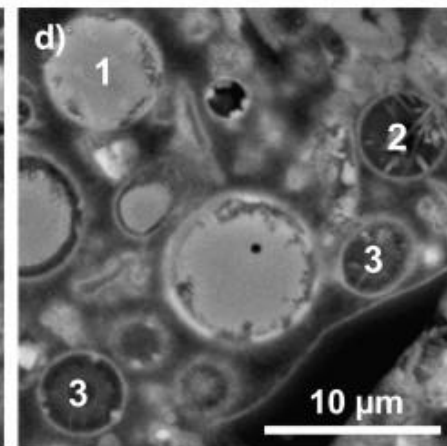
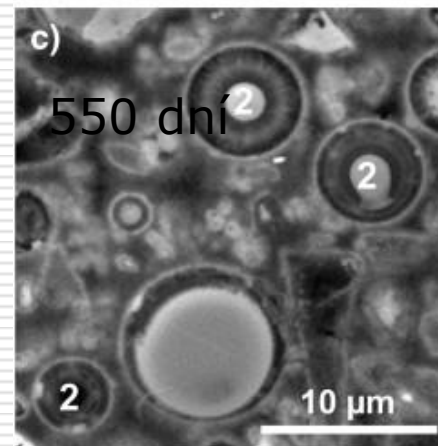
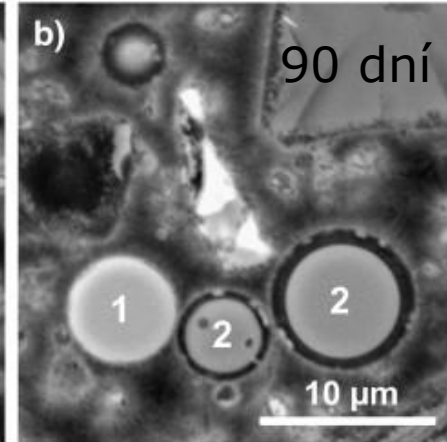
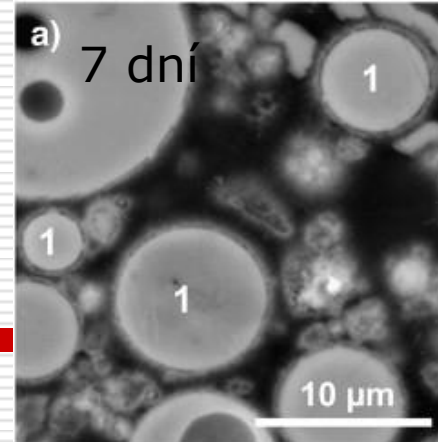
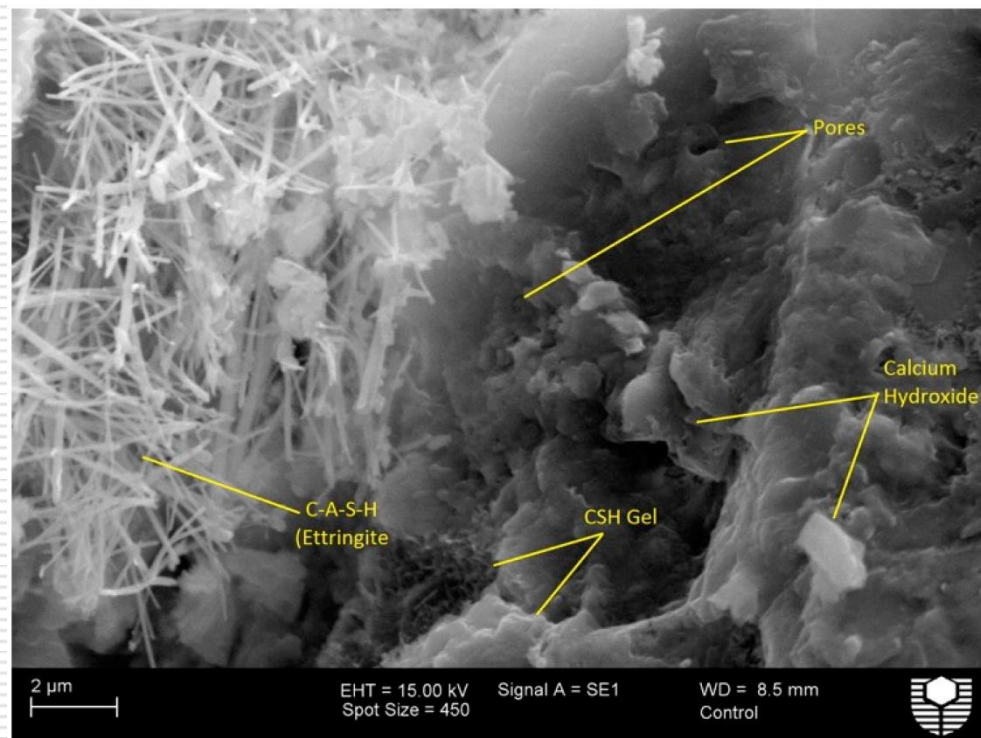
CSH gel

**hydroxid vápenatý
(portlandit)**

hlinitany, železitany: vzniká C_3AH_6 a C_3FH_6

směsné cementy (CEM II – CEM V): obsahují **reaktivní příměsi**
- látky, které jsou schopné hydratovat a pojit reakcí s **CH** – vznikajícím
při hydrataci slínekových minerálů
struska, popílek, přírodní pucolány – látky s reaktivním SiO_2

Hydratační produkty OPC



Sledování hydratace popílku pomocí SEM

zralý beton obsahuje:

kamenivo (v ČR obvykle vyvřelé horniny – stabilní složky)

CSH/CAH pojivý gel

CH hydroxid vápenatý – zajišťuje vysoké pH betonu (na počátku 12,5)

póry: gelové – mezi částicemi gelu – nevyhnutelné, neškodí

kapilární – vznikají v důsledku obsahu **záměsové vody**

více vody =

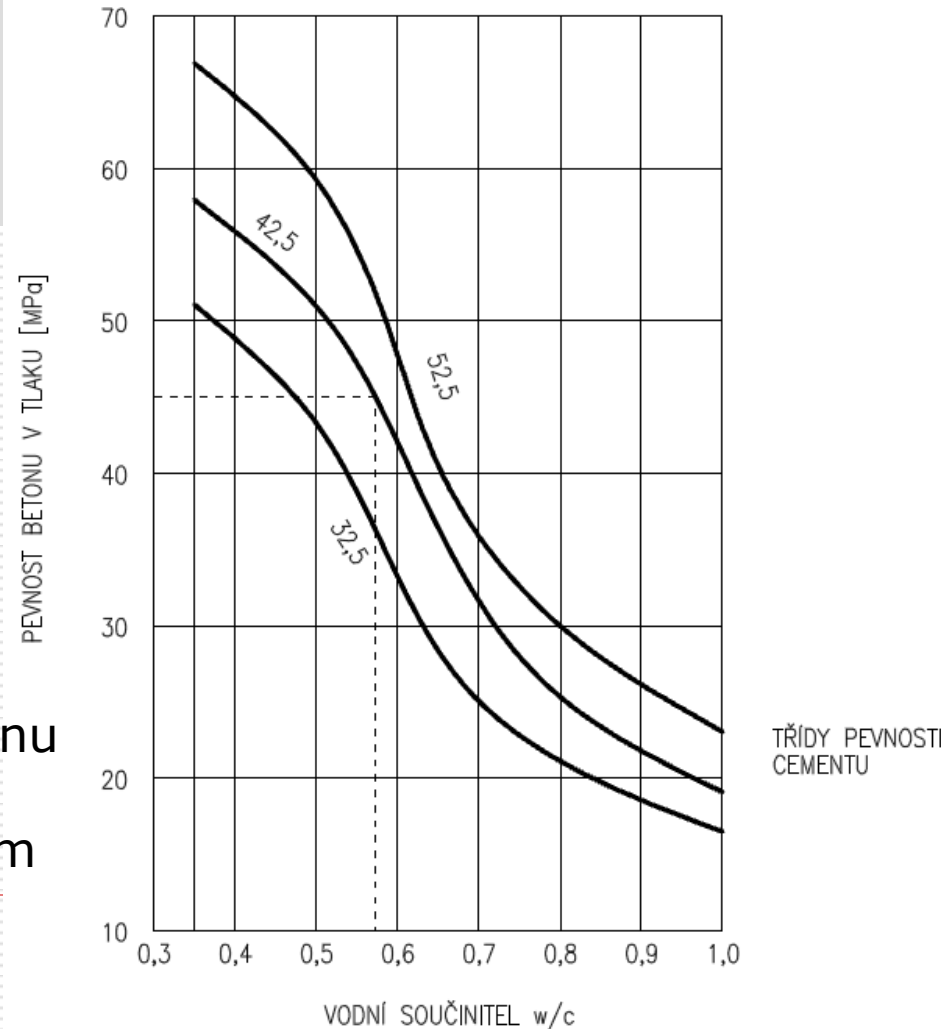
více kapilár =

menší pevnost, větší
propustnost betonu

cesta k vyšším pevnostem:

méně vody = méně kapilárních pórů
plastifikační přísady

provzdušňování betonu: zavedení
bublinek (100-300 mikronů) do betonu
- realizuje se v nich expanze ledu –
vyšší odolnost vůči poškození mrazem



1. krok stranou

Kyseliny a zásady

- Brønsted: nositelem kyselosti je H^+ (vodíkový kation, proton)
- kyselina: v (vodném) roztoku uvolňuje H^+



- zásada: v (vodném) roztoku přijímá H^+

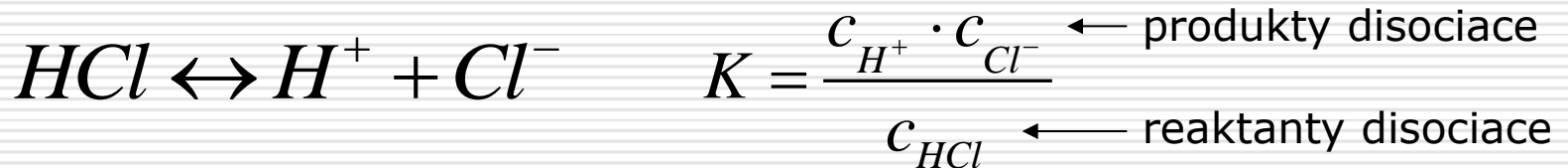


- $pH = -\log c_{H^+}$
- kyseliny 0-7, zásady 7-14

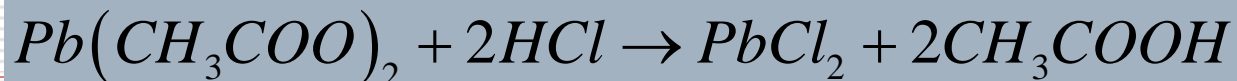
Concentration of Hydrogen Ions	pH	Examples
1/10,000,000	14	Liquid drain cleaner, Caustic soda
1/1,000,000	13	Bleach, Oven cleaner
1/100,000	12	Soapy water
1/10,000	11	Ammonia (11.9)
1/1,000	10	Milk of magnesium
1/100	9	Toothpaste
1/10	8	Baking soda, Sea water
0	7	"Pure" water
10	6	Milk
100	5	Acid rain, Black coffee
1,000	4	Tomato juice
10,000	3	Grapefruit & Orange juice
100,000	2	Lemon juice, Vinegar
1,000,000	1	Sulfuric acid
10,000,000	0	Battery acid

„Silné a slabé kyseliny“

- síla kyseliny se charakterizuje **disociační konstantou** – rovnovážnou konstantou disociační reakce



- **silná kyselina** – disociuje téměř úplně; hodnota K vysoká ($>0,01$)
anorganické kyseliny: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ...
- **středně silné a slabé kyseliny** – disociují pouze částečně; hodnota $K < 0,01$ (až k 10^{-11}) – koncentrace H^+ je mnohem nižší, než koncentrace nedisociované formy kyseliny
anorganické: **H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S**
organické: všechny – octová, mravenčí, šťavelová, jablečná...
- **sůl slabší kyseliny** je rozkládána působením silnější kyseliny („vytěsňování“)



Rozpouštění plynů ve vodě

parciální (částečný) tlak p_i : celkový tlak plyné směsi je součet „příspěvků“ tlaků jednotlivých složek: $p_{\text{atm}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{Ar}} + \dots$

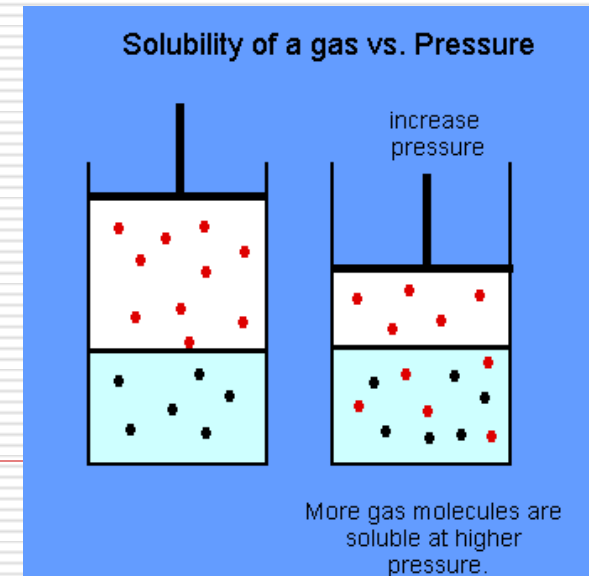
parciální tlaky složek

$$p_i = x_i \cdot p$$

celkový tlak

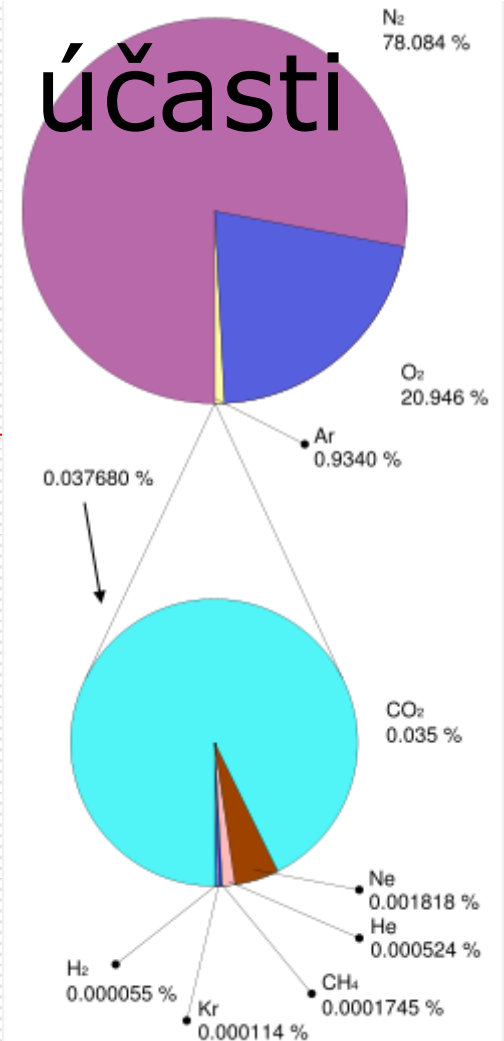
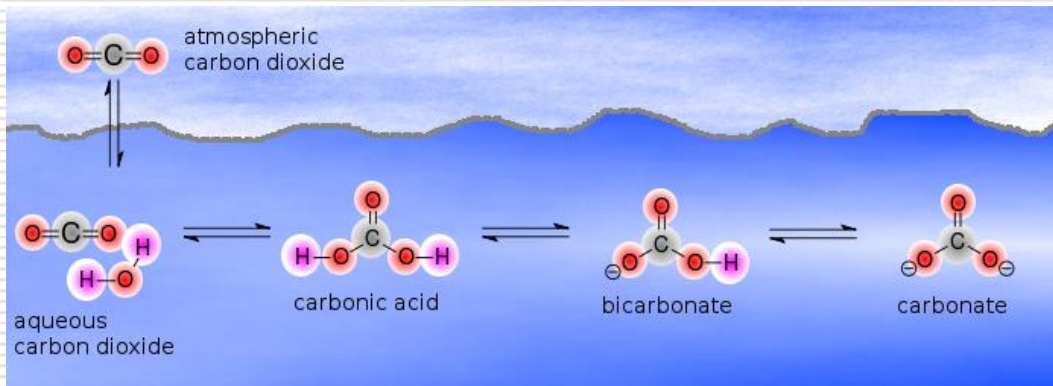
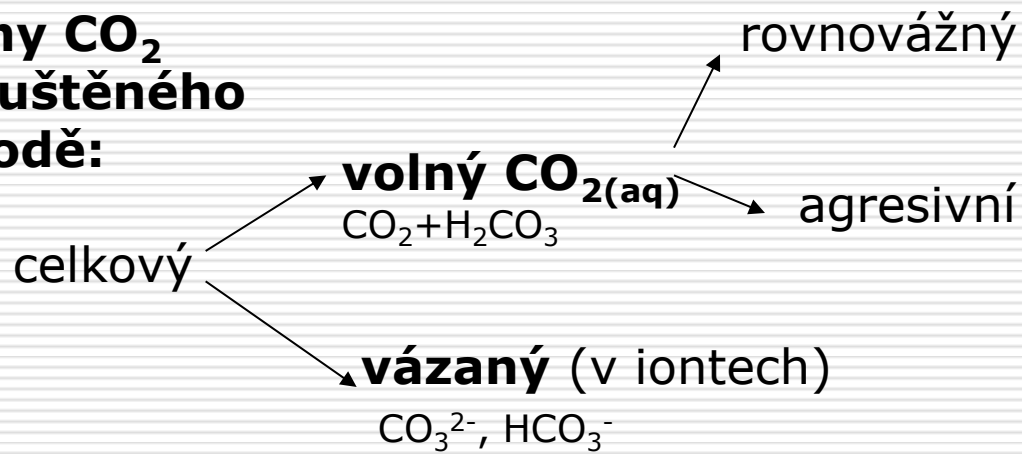
molární zlomek složky i

Henryho zákon: $c_{i,v \text{ roztoku}} = \frac{1}{K_{H,i}} \cdot p_i$



Degradační procesy za účasti CO_2

Formy CO_2 rozpuštěného ve vodě:



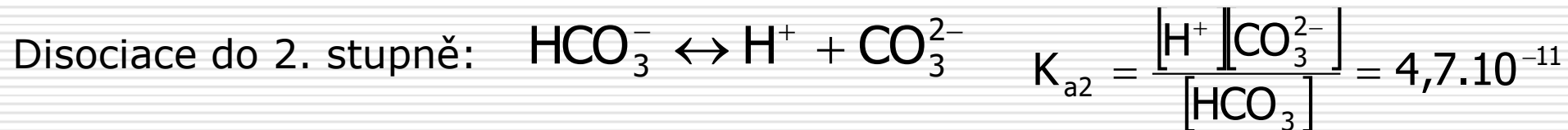
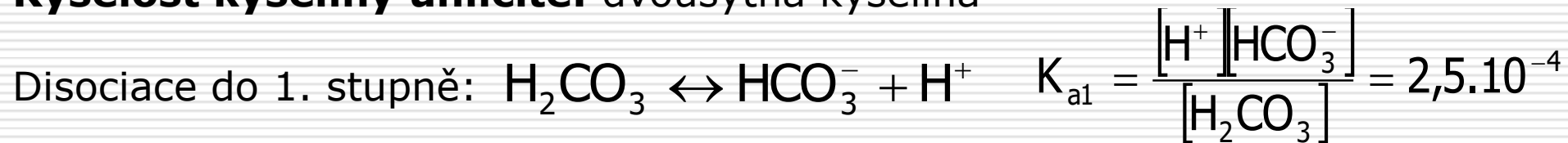
Formy výskytu CO₂ ve vodných roztocích

Hydrogenuhličitanová rovnováha: forma výskytu CO₂ v čisté vodě

Rozpouštění CO₂ ve vodě, vznik kyseliny uhličitě:



Kyselost kyseliny uhličitě: dvousytná kyselina



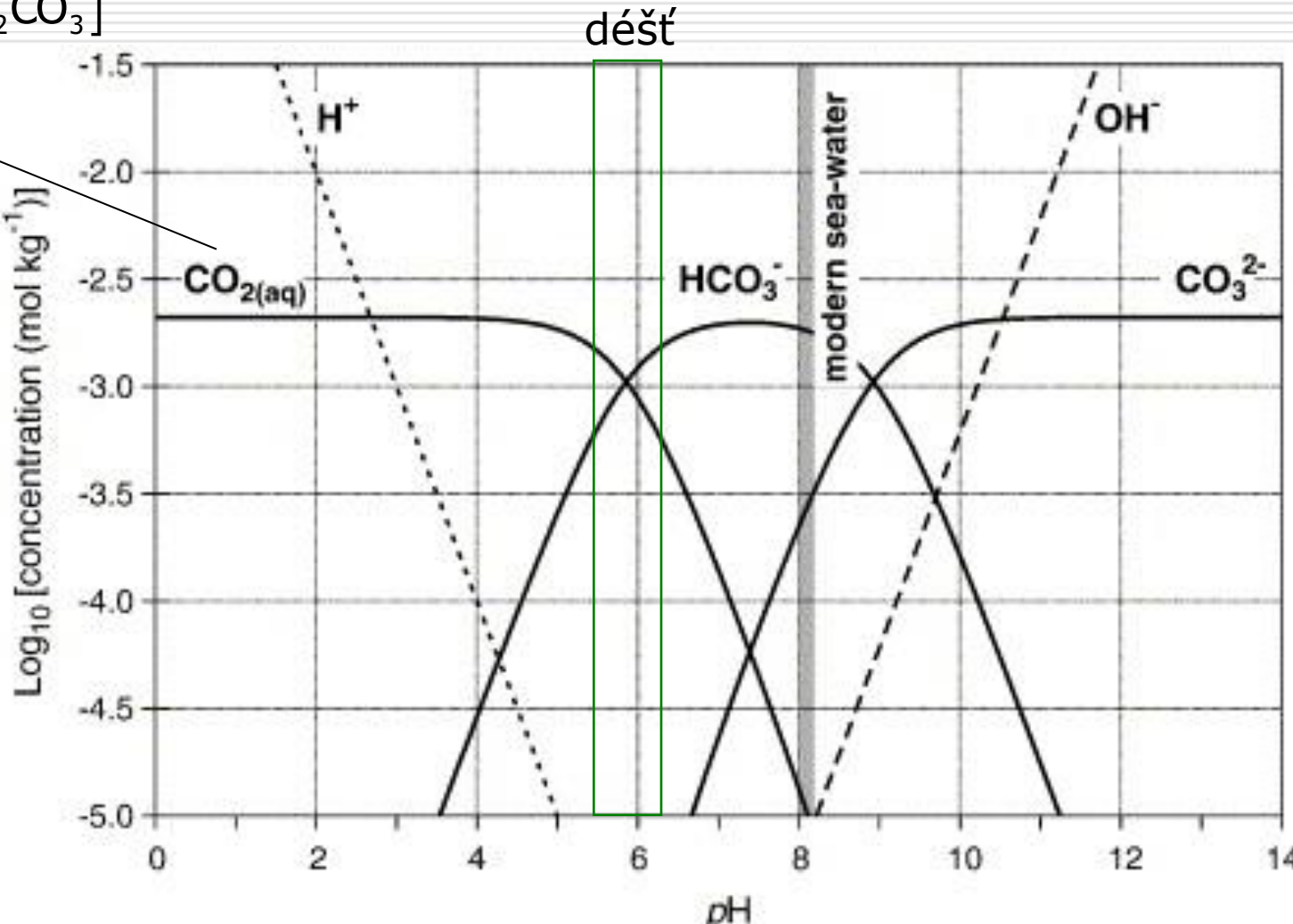
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Voda nasycená atmosférickým CO₂ (p_{CO₂}=0,035 kPa): pH = 5,65

Bjerrumův graf – nezahrnuje vliv Ca!

$$\text{CO}_{2,\text{aq}} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

...prakticky se velmi špatně rozlišuje – měří se suma: **volný CO₂**



Karbonatace (betonu)

Působení „plynného“ CO₂

- poměry v cementovém tmelu:

složka	obsah	rozpustnost (g/l)
CSH fáze	50-60%	0,05 g/l
C ₄ AH ₁₃ +C ₃ AH ₆	10-20 %	1,08+0,56 g/l
Ca(OH)₂ portlandit	20-30 %	1,6 g/l

všechny složky jsou v rovnováze – při jejím porušení (vyluhováním portlanditu) se ostatní složky rozkládají až na hydratované oxidy – pokles vazebných schopností

rozpuštění portlanditu řídí pH cementového tmelu – pórový roztok je nasycený roztok Ca(OH)₂ → pH = 12,5 (dále NaOH a KOH – minimální koncentrace)

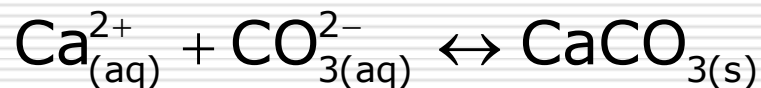
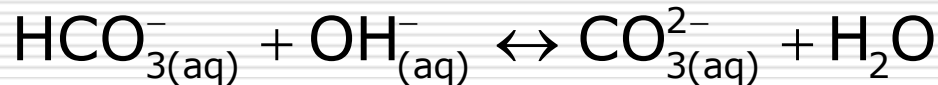
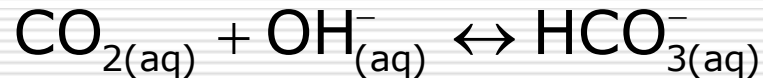


rozpuštění portlanditu podporuje nízká teplota a nízký obsah Ca²⁺ (měkká voda) – „koroze betonu prvního druhu“

Karbonatace betonu

Působení „plynného“ CO₂

- ❑ souhrnná reakce **1. fáze:** $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ❑ *neutralizují se i NaOH a KOH: na Na₂CO₃ a K₂CO₃*
- ❑ **mechanismus:**



rozpustnost CaCO₃
0,014 g/l

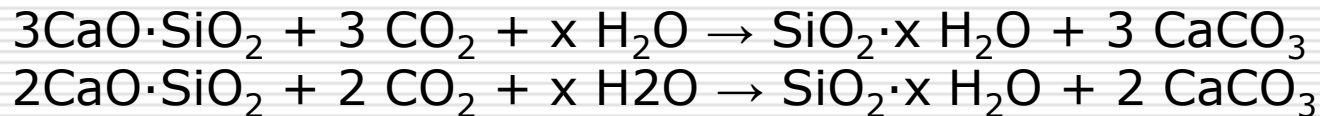
Probíhá pouze ve vlhkém prostředí – mechanismus „přes roztok“

Úplné zreagování veškerého Ca(OH)₂ → **pokles pH na 8,3**

2. fáze karbonatace – po lokálním vyčerpání $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 $\text{CSH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \dots$ *hydratované oxidy - amorfní*
 $\text{CAH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \dots$

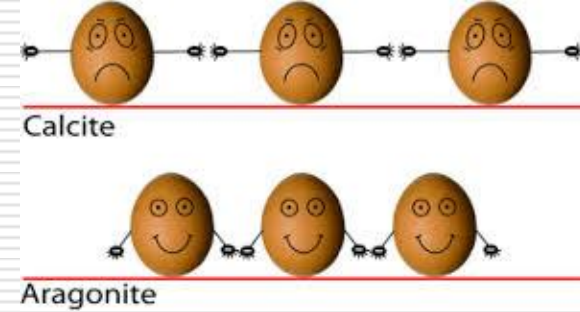
↑
Jemnozrnné – kalcit, aragonit, vatterit

nezhydratované slínkové minerály:



Už neklesá pH, ale klesá vazebná schopnost systému.

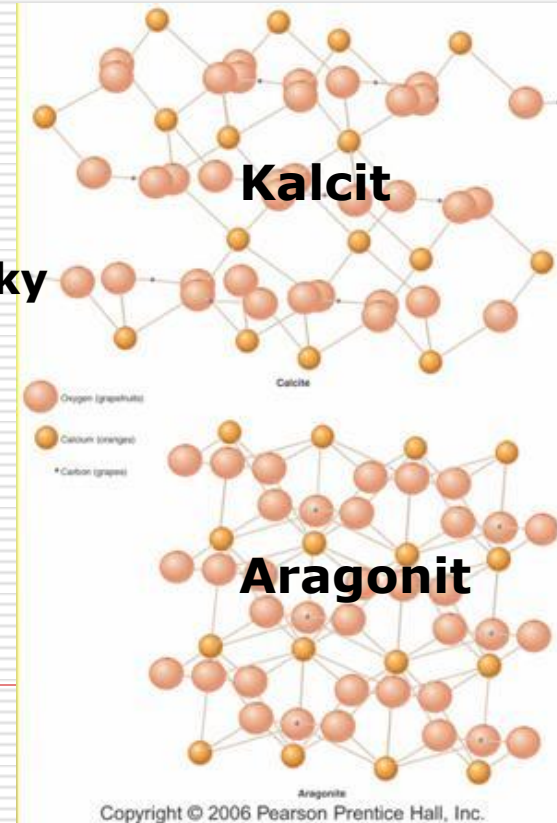
Průběh karbonatace



1. fáze: reaguje $\text{Ca}(\text{OH})_2$, krystalizující CaCO_3 (jako **kalcit**) **vyplňuje pórový prostor; pokles pH**; pokles propustnosti, vyšší pevnost
2. fáze: karbonatace CAH a CSH – vznikají amorfni nebo mikrokrytalické hydratované oxidy a jemnozrnný CaCO_3 (stabilní kalcit, metastabilní aragonit a vaterit)

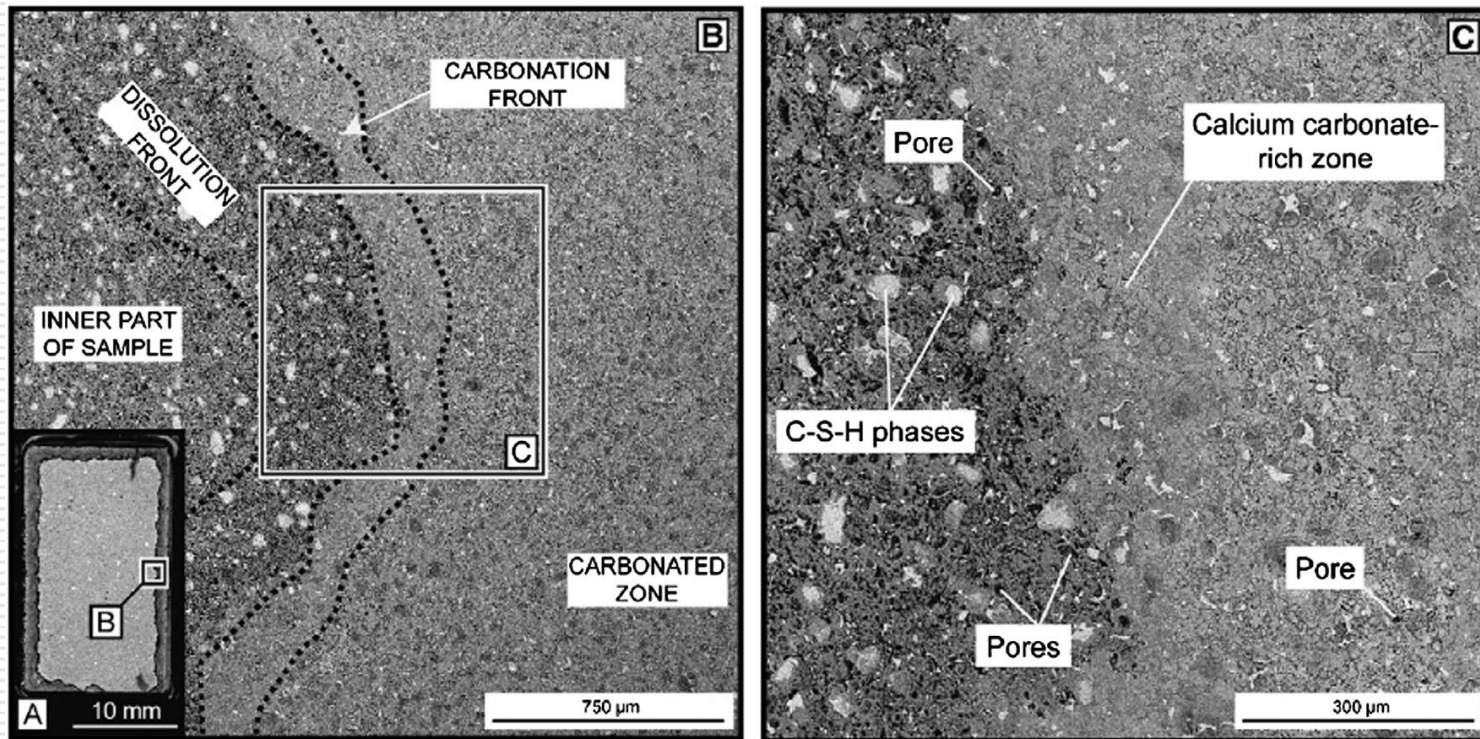
3. fáze: **při cyklických změnách vlhkosti** – rekrystalizace jemnozrnných forem kalcitu a aragonitu **na velké krystaly + metamorfóza aragonitu a vateritu na kalcit** → objemové změny, **krystalizační tlaky (kalcit má menší hustotu)**

4. fáze: kompletní rozpad tmelu na „hrubě krystalický“ kalcit a hydráty oxidů SiO_2 a Al_2O_3

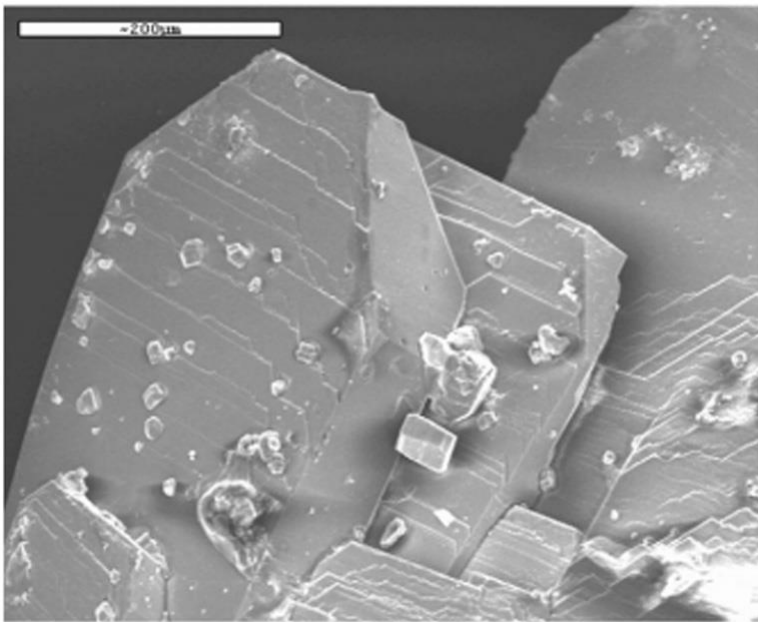


Sledování karbonatace pomocí mikroskopických technik

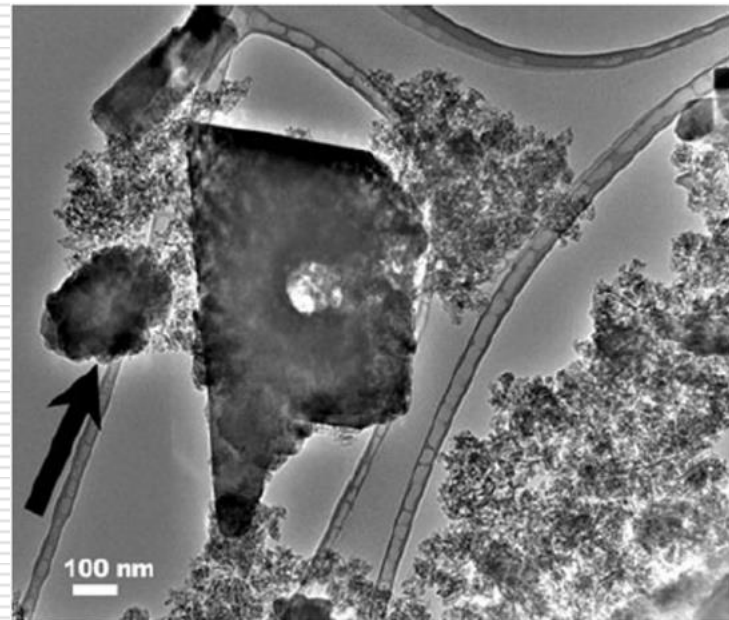
Postup karbonatace v OPC pastě uložené ve vodě nasycené CO_2



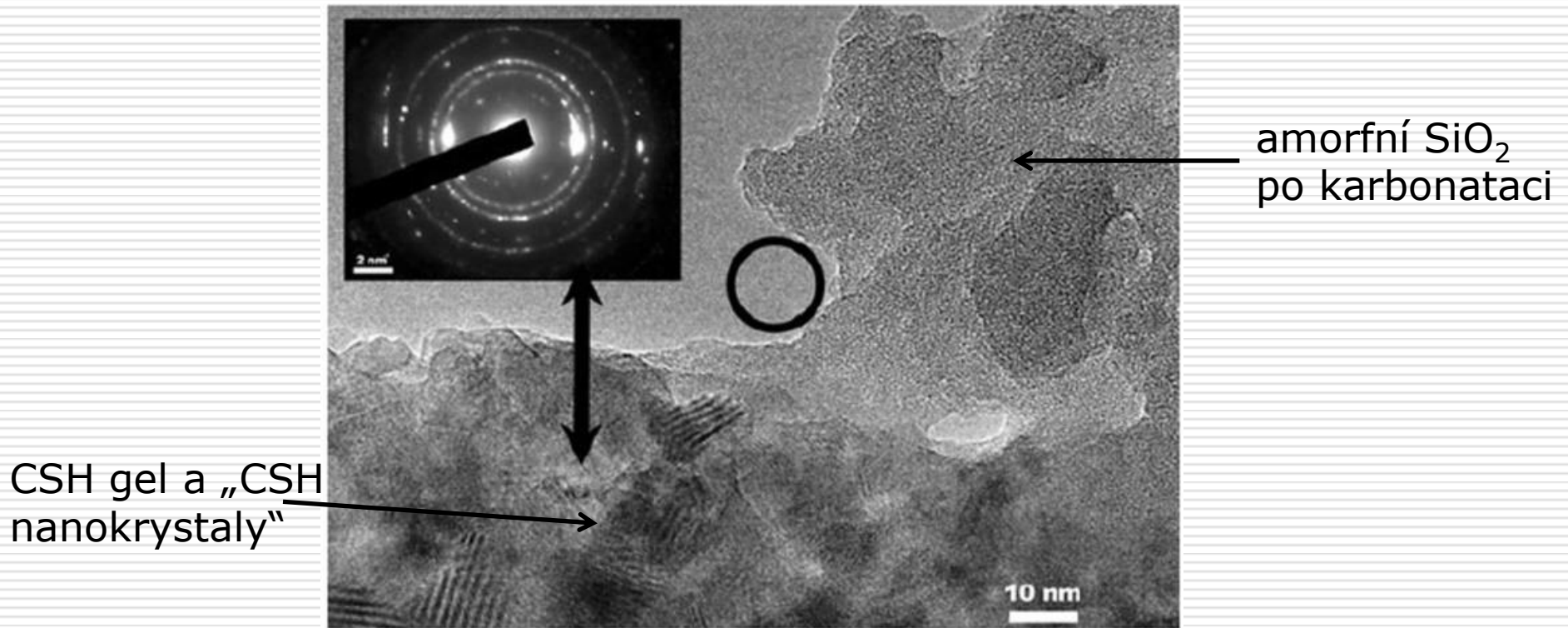
Růst CaCO_3 na $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Růst CaCO_3 na CSH (TEM)



Karbonatující CSH:



J. Mater. Sci. 47 (2) (2012) 764–771.

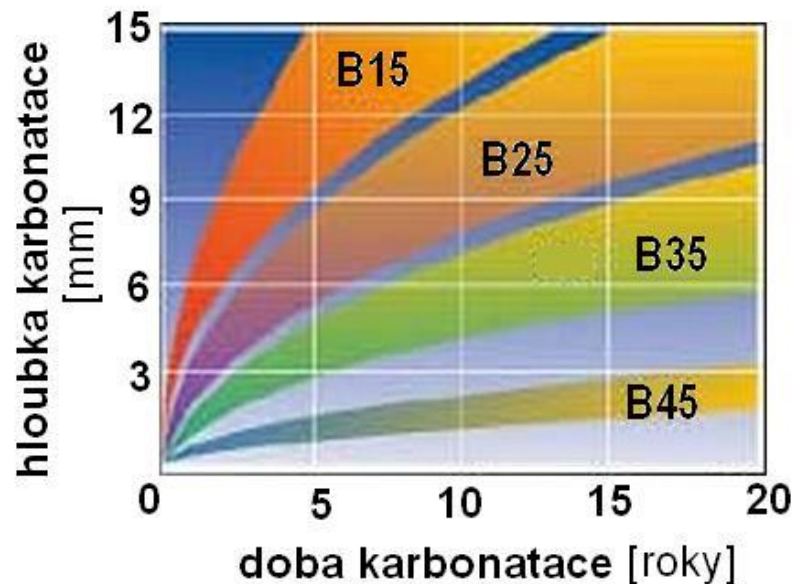
Rychlost karbonatace

- ❑ modelování pro potřeby návrhu/odhadu životnosti železobetonových kcí
- ❑ určení tloušťky betonové krycí vrstvy výztuže
- ❑ jednodušší modely – představa **řídícího kroku** – nejpomalejší krok, určující rychlost celého procesu – pro karbonataci to je **rychlost difúze CO₂ pórovým prostorem** (II. Fickův zákon)
- ❑ hloubka zkarbonatované vrstvy:

$$x = A\sqrt{t}$$

parametr A: dif. koeficient CO₂
obsah CO₂ v atmosféře
faktor difúzního odporu μ

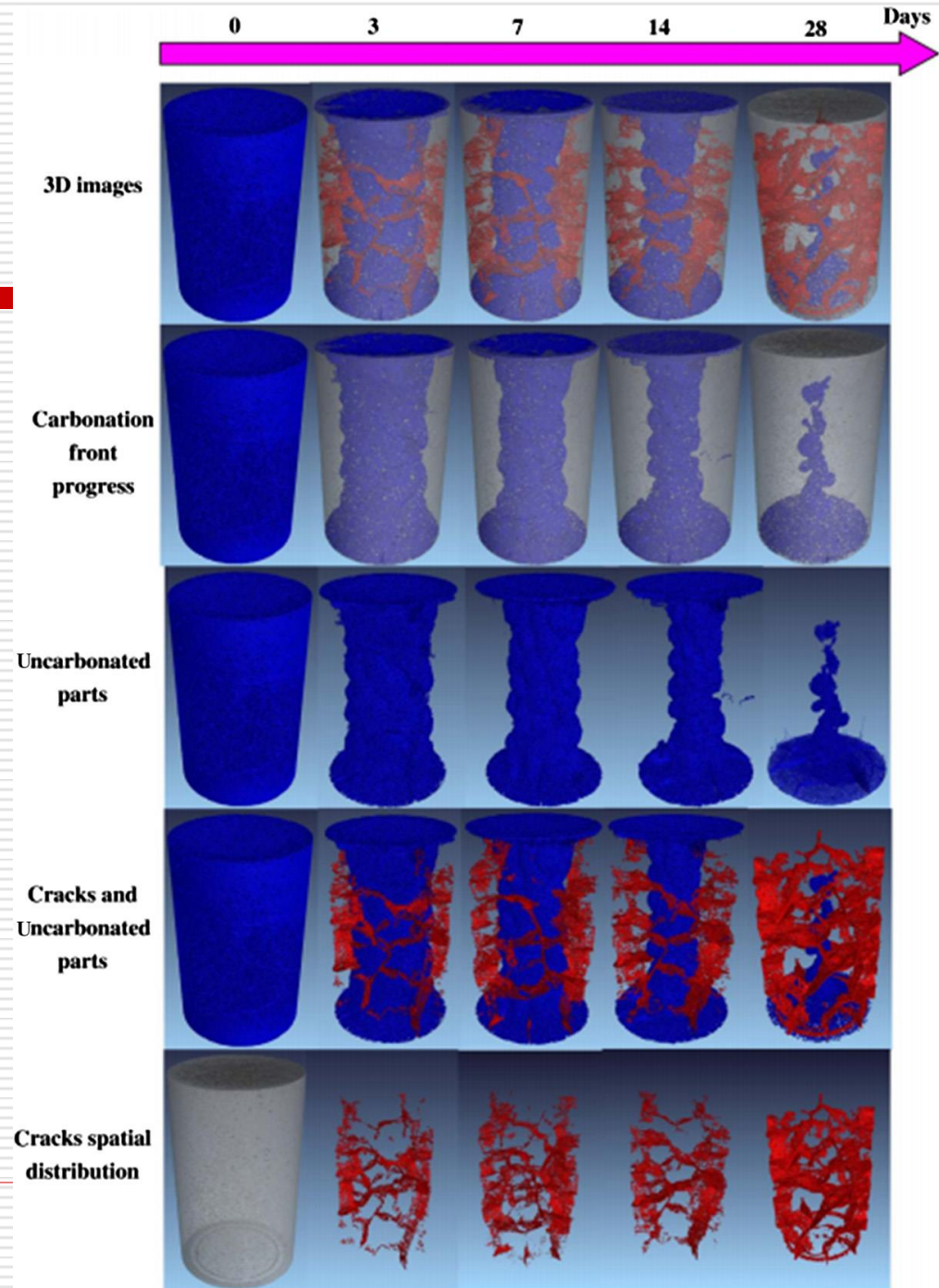
vliv vlhkosti na rychlost: nejrychlejší při
RH 75-90 %



B15 = C 12/15

B45 = C 35/45

Sledování zrychlené
karbonatační zkoušky
cementové pasty pomocí
X-ray tomografie



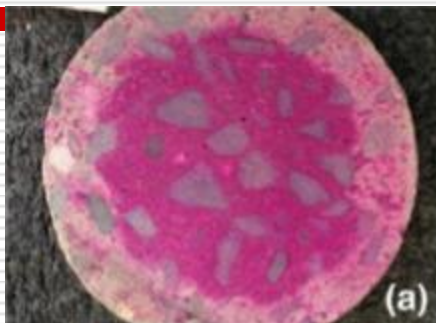
Vyšetřování průběhu karbonatace pomocí fenolftaleinu

OPC

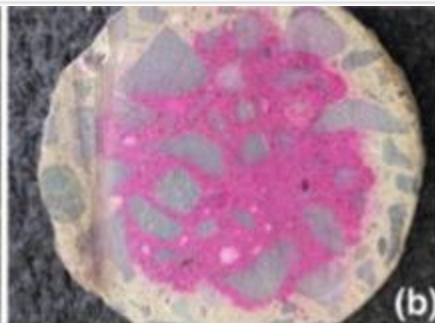
MK

SF

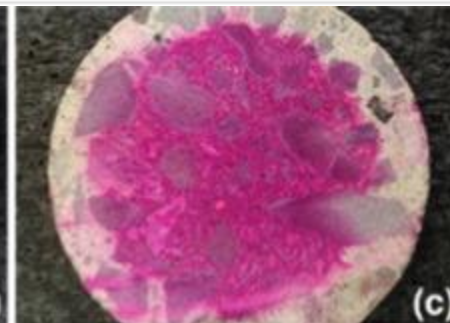
45 dní



(a)

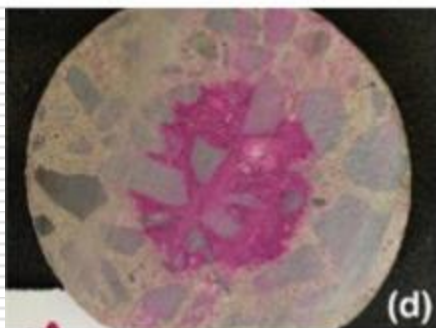


(b)

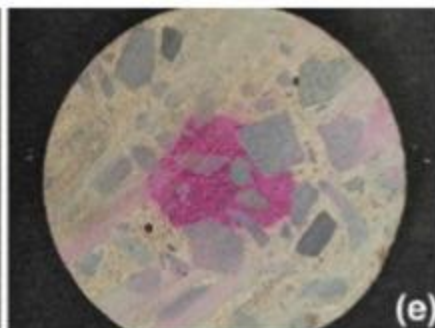


(c)

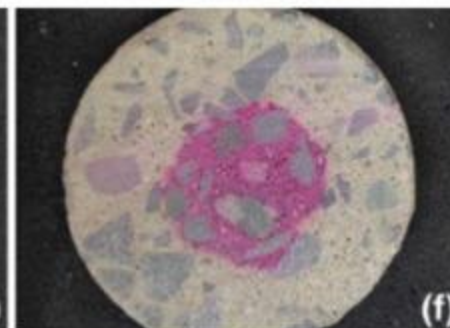
165 dní



(d)

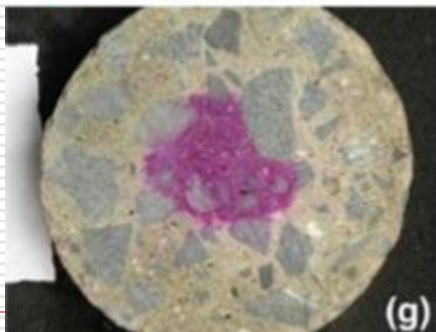


(e)

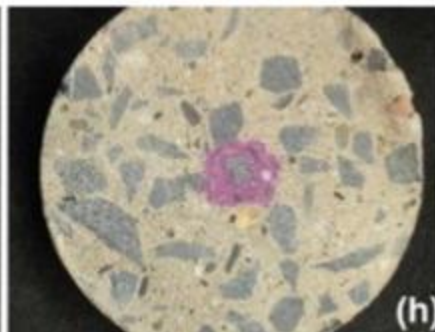


(f)

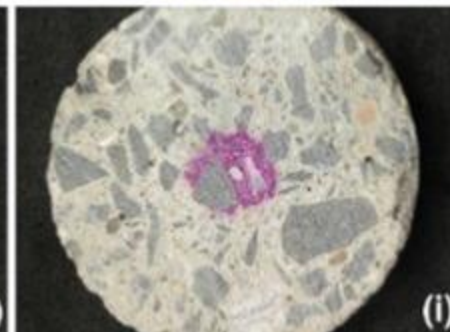
240 dní



(g)



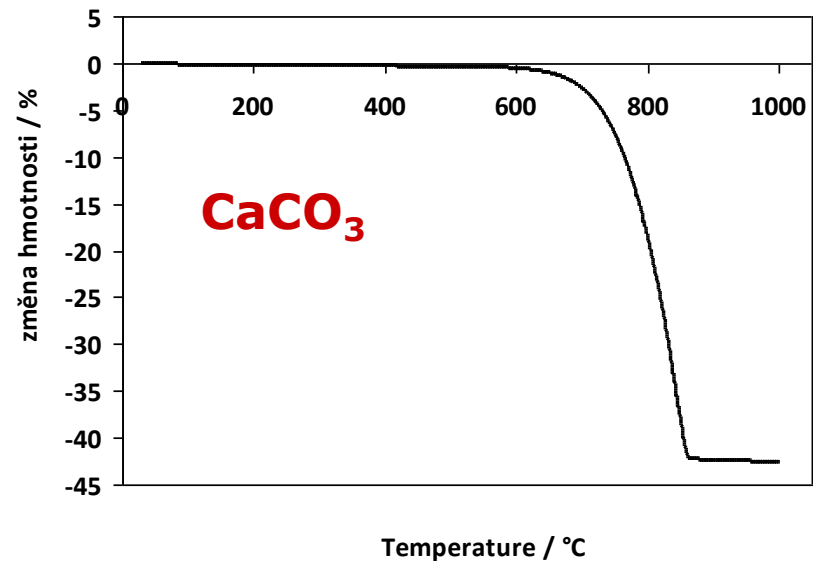
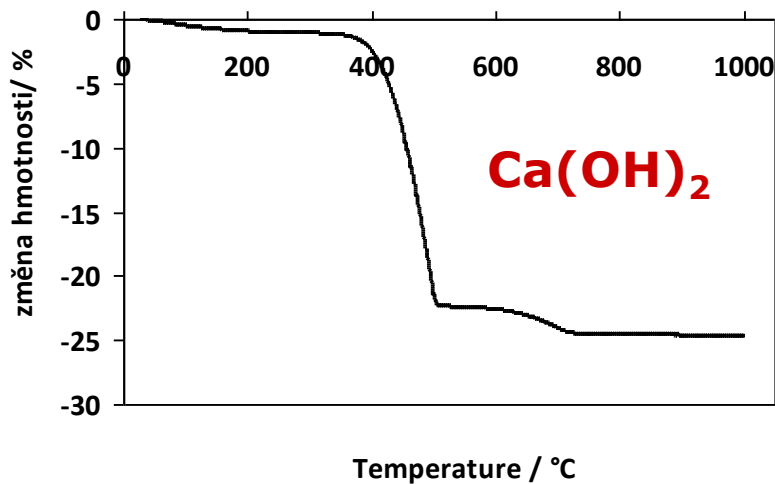
(h)



(i)

Vyšetřování průběhu karbonatace

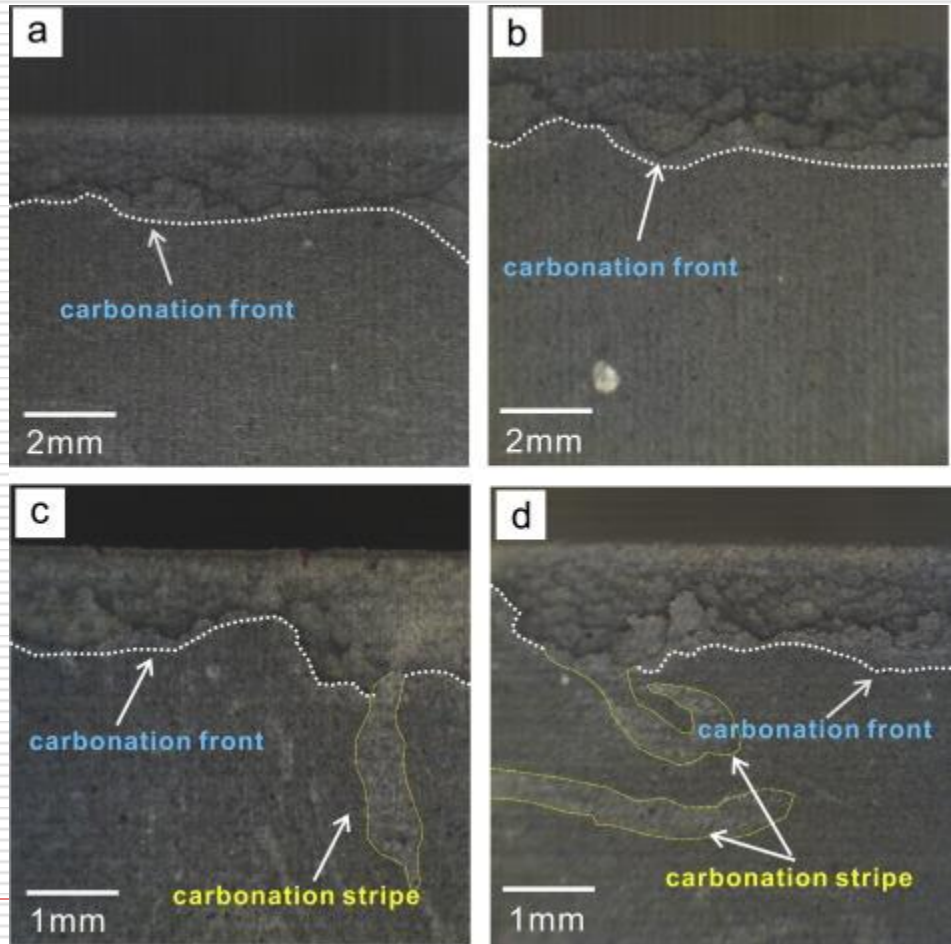
- ❑ zkouška pomocí fenolftaleinu
- ❑ stanovení obsahu Ca(OH)_2 titrací ve výluhu (sacharátová metoda)
- ❑ **termická analýza** – sledování průběhu rozkladu Ca(OH)_2 a CaCO_3



Vyšetřování průběhu karbonatace pomocí optické mikroskopie

a) vzorek bez mechanického zatížení

b-d) rostoucí zatížení

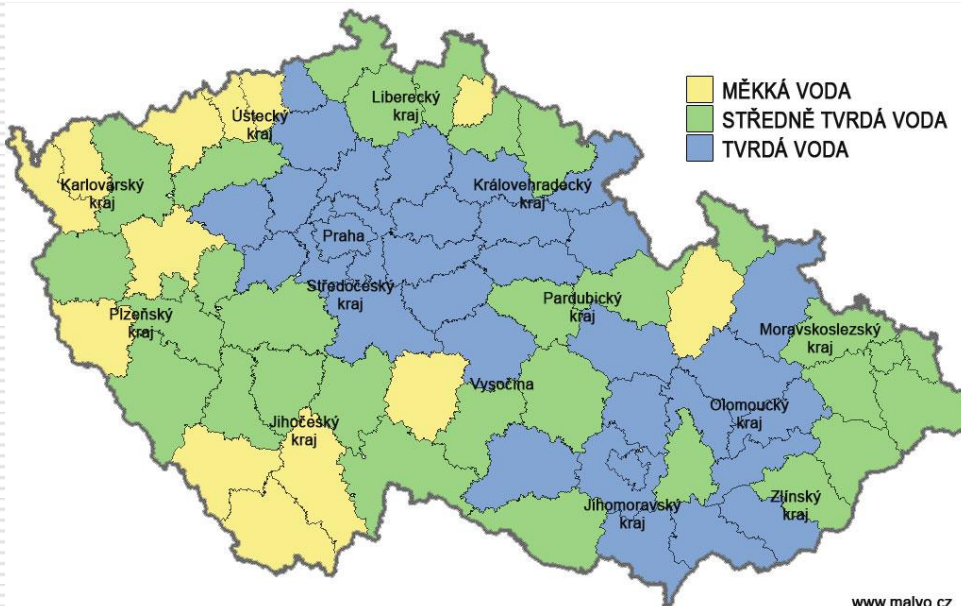


Krok stranou

„Tvrdość vody“



- zastaralý a pochybný koncept
- (součet) **koncentrace Ca^{2+} a Mg^{2+}** (obvyklý anion **HCO_3^-**)
- tvrdość podle převažujícího aniontu: chloridová, síranová...
- tvorba „vodního kamene“ – vylučování CaCO_3 (nejen na) teplosměnných plochách



- „změkčování vody“
 - v energetice, průmyslu
 - vysrážení $\text{Ca}+\text{Mg}$ pomocí jiné látky (soda, vápno, fosforečnany)
 - iontová výměna

Vápenatouhličitanová rovnováha

Koroze betonu agresivním CO₂

reálné prostředí – horniny na bázi CaCO₃, betony, malty...

K hydrogenuhličitanové rovnováze se přidává rozpouštění CaCO₃



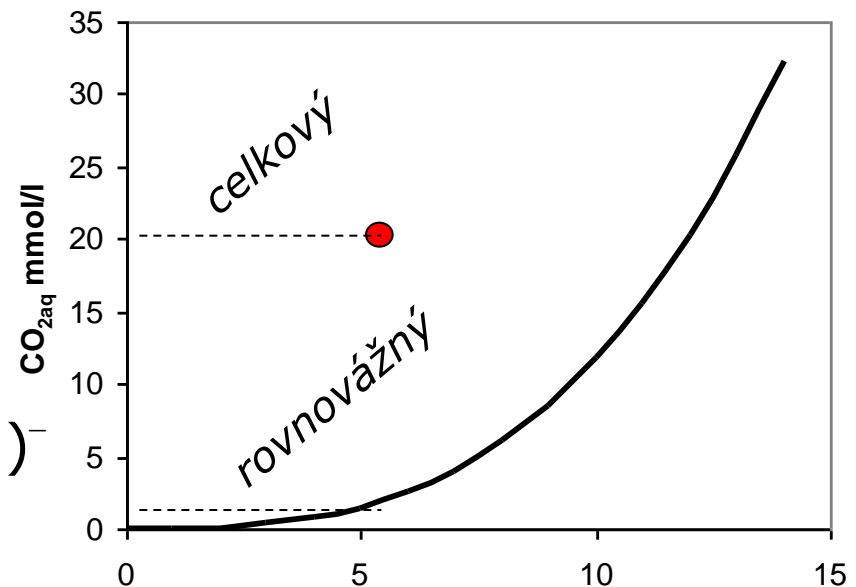
$$K_{S,\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-9}$$

velmi malá rozpustnost v čisté vodě

Agresivní voda

více volného CO₂ než odpovídá rovnováze → systém se snaží dosáhnout rovnováhy

uplatňuje se vratná reakce:



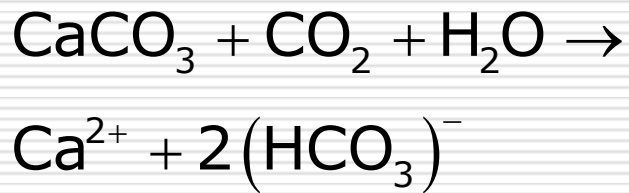
„tvrdost vody“ [HCO₃⁻] mmol/l

Agresivní voda

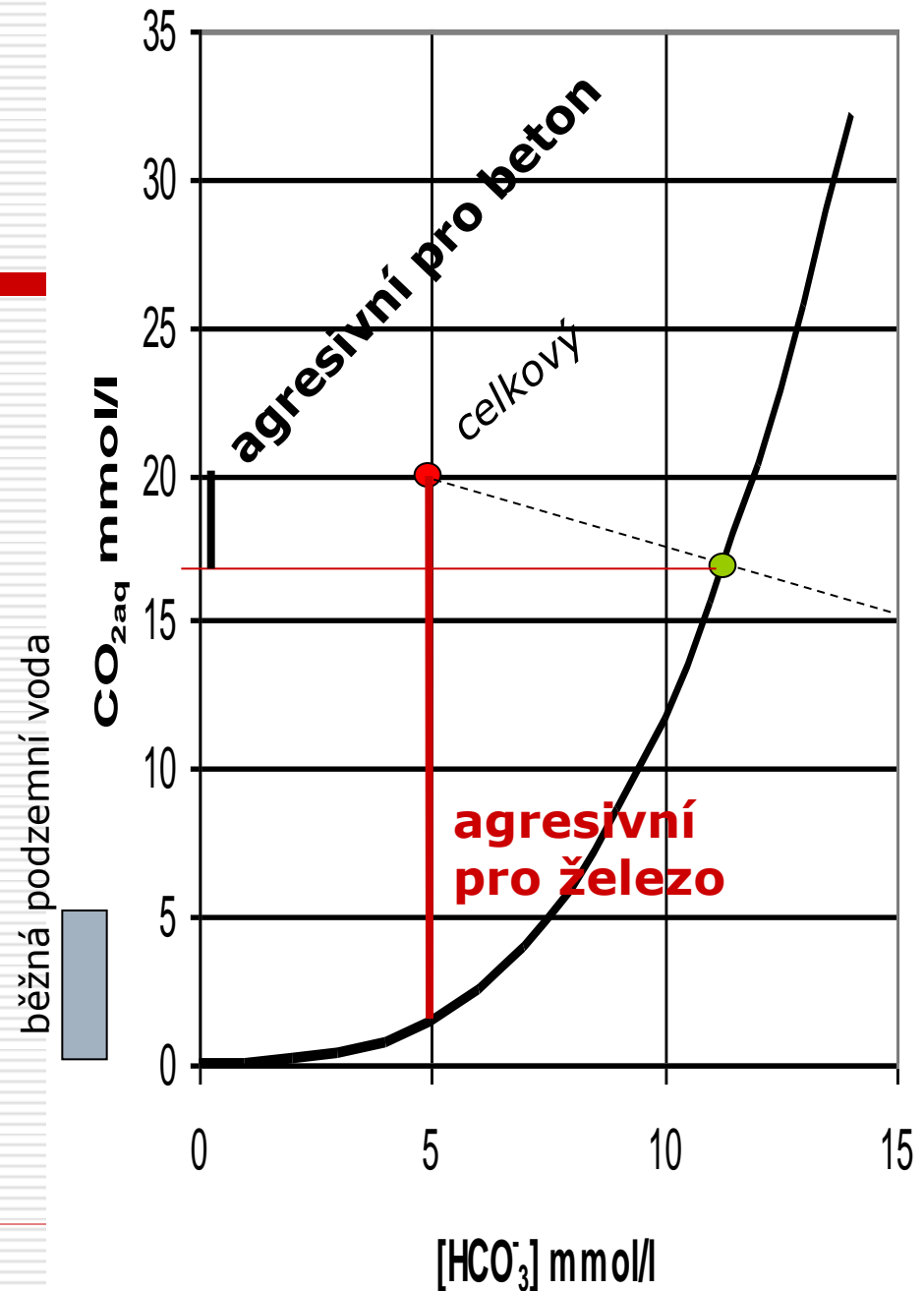
více volného CO_2 než odpovídá rovnováze \rightarrow systém se snaží dosáhnout rovnováhy

	pH	volný $\text{CO}_{2,\text{aq}}$
neagresivní	>6	<0,2 mmol/l
slabě agresivní	6-5,5	0,2-0,9
středně agresivní	5,5-5	0,2-2
silně agresivní	5-4	>2
velmi silně ag.	4-3	

agresivní voda („pro beton“)
rozpouští CaCO_3 :

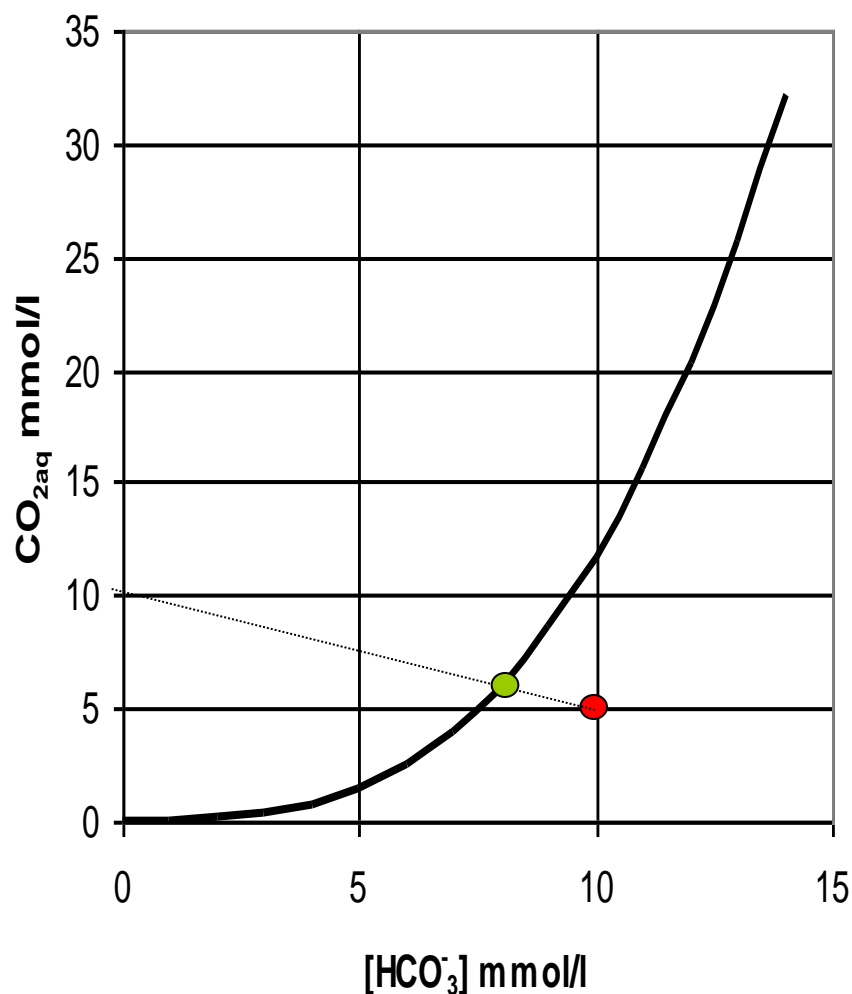


agresivní pro železo - karbonatace



Vápenatouhličitanová rovnováha

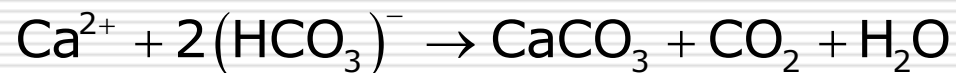
reálné prostředí – horniny na bázi CaCO_3 , betony, malty...



Inkrustující voda:

Nízká koncentrace CO_2 , vysoká HCO_3^- (přechodná tvrdost)

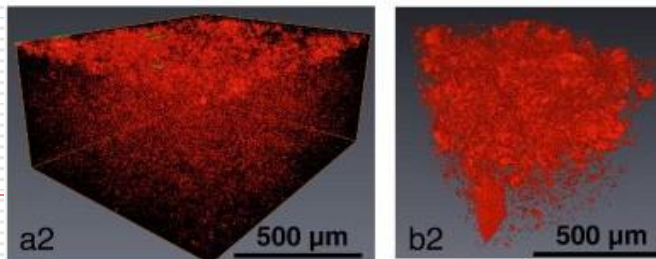
Vylučuje se CaCO_3



Vliv teploty – vodní kámen zejména na teplosměnných plochách

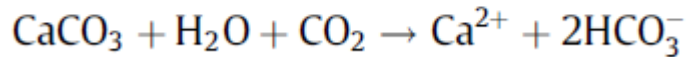
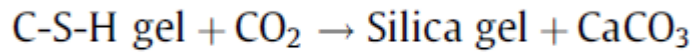
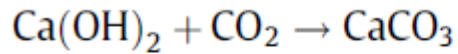
Působení agresivní vody na beton

- ❑ příležitostné - rozpouští zkarbonatovanou vrstvu (CaCO_3)
- ❑ „doplňování“ Ca^{2+} na povrchu difuzí Ca(OH)_2 z jádra betonu – pokles alkality, rozpad rovnováhy CSH a CAH
- ❑ beton trvale vystavený agresivní vodě – pokrývá se hutnou karbonatovanou vrstvou, která se následně rozpouští
- ❑ proudící voda – neustálý přísun CO_2 – rozklad cementového tmelu
- ❑ agresivní je zpravidla voda měkká – přidává se problém s **vyluhováním**



pórový systém vzniklý působením agresivního CO_2 na dva druhy cementu (tomografie)

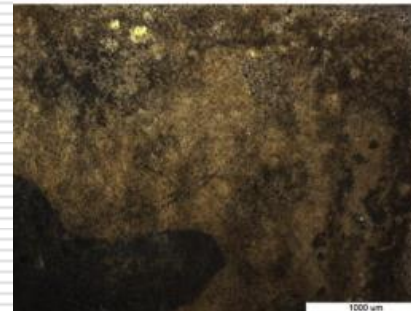
Atak CO₂ nasycené vody na beton:



(a) After 7 days corrosion



(b) Drying after 7 days corrosion



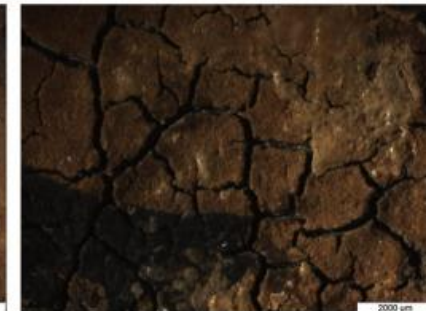
(c) After 28 days corrosion



(d) Drying after 28 days corrosion



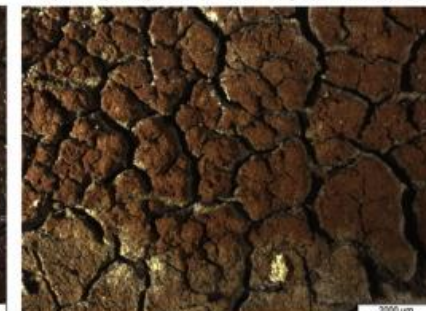
(e) After 90 days corrosion



(f) Drying after 90 days corrosion

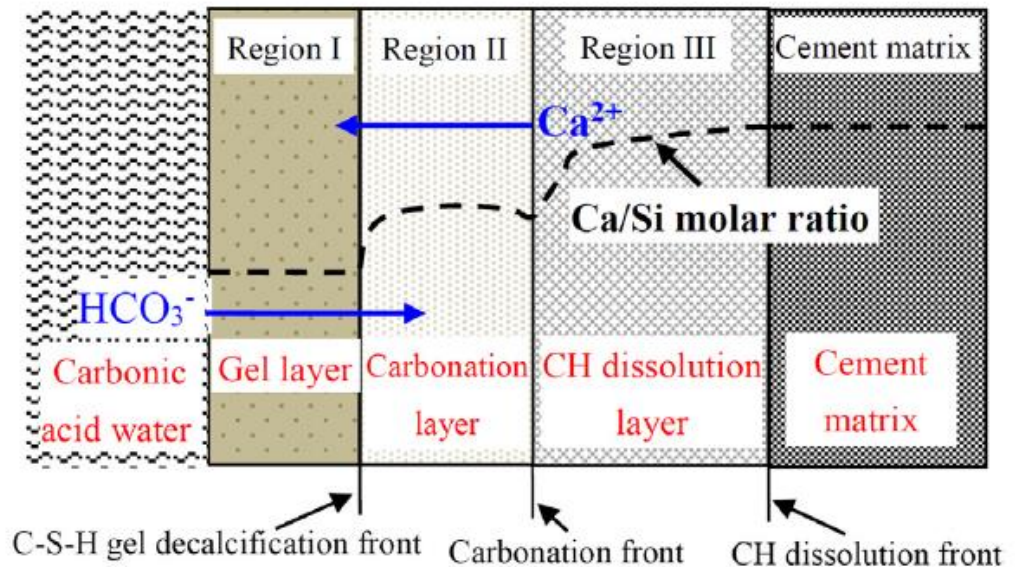
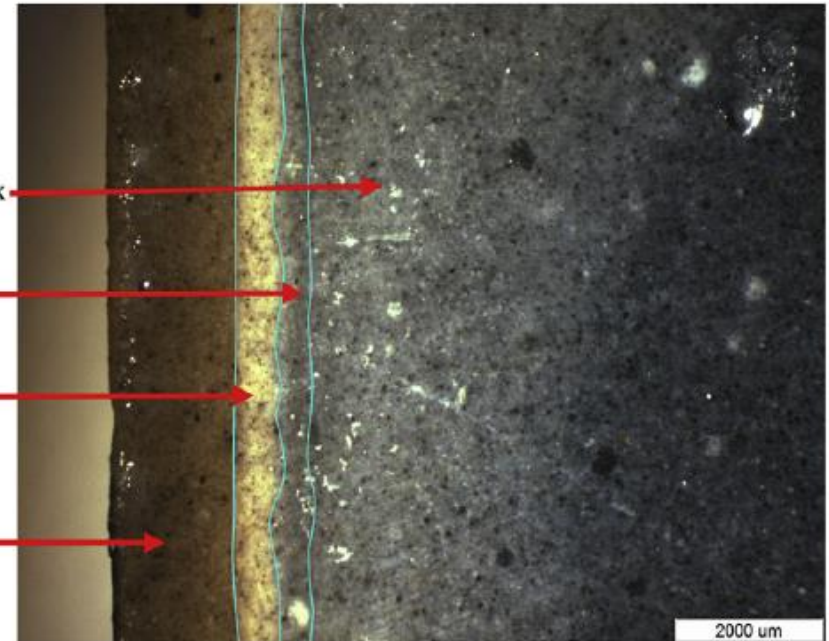
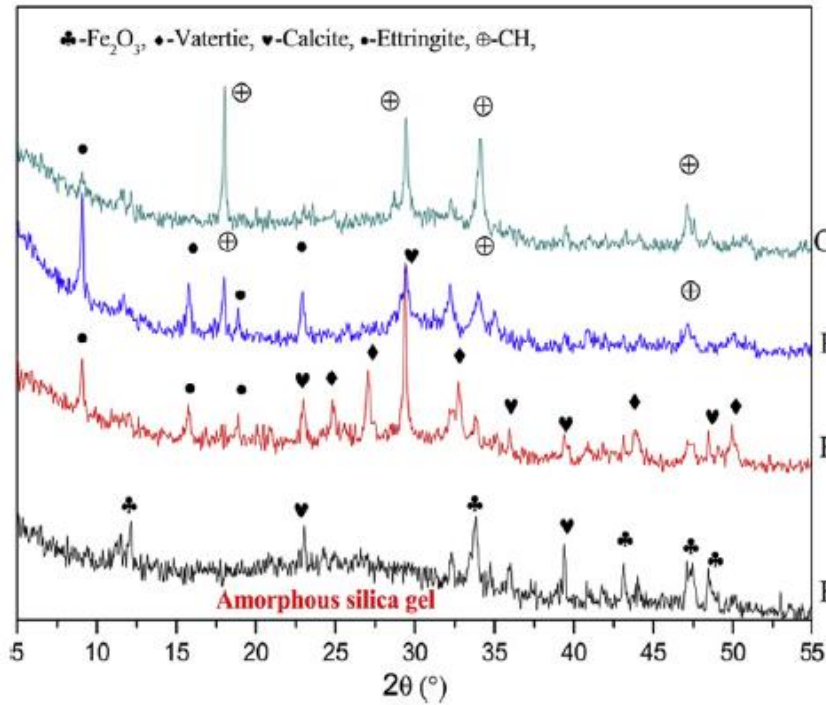


(g) After 180 days corrosion

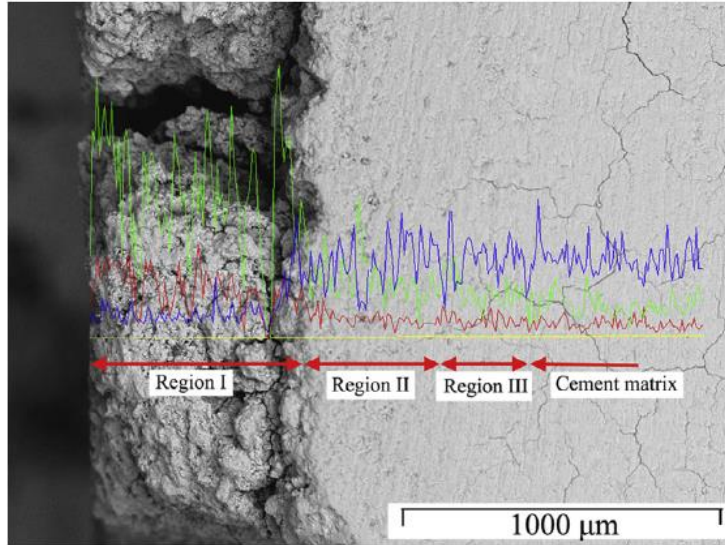


(h) Drying after 180 days corrosion

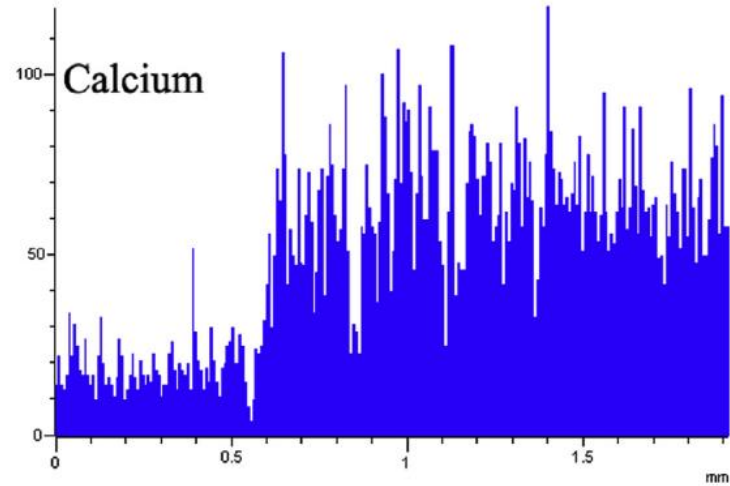
Fázová analýza:



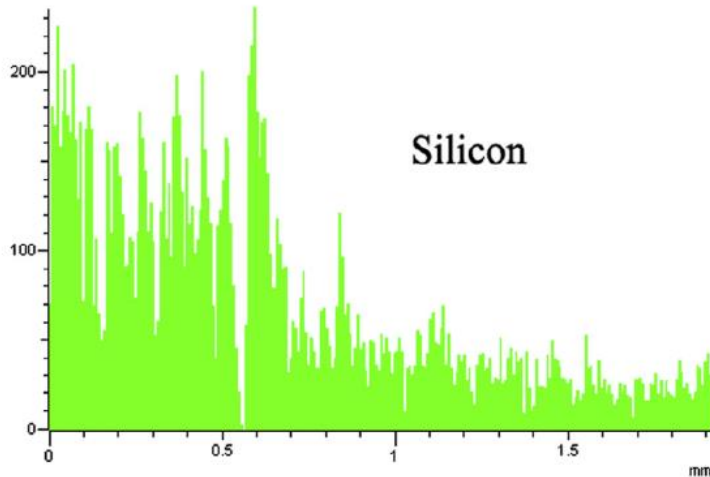
Distribuce prvků (SEM-EDX):



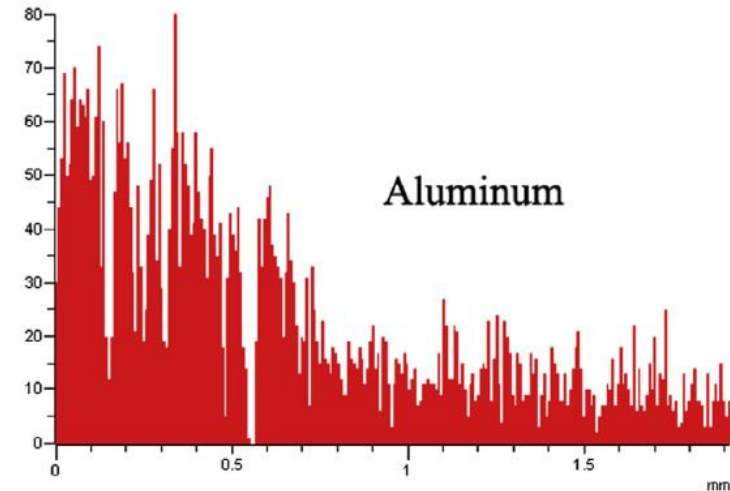
(a) SEM image



(b) Distribution of calcium



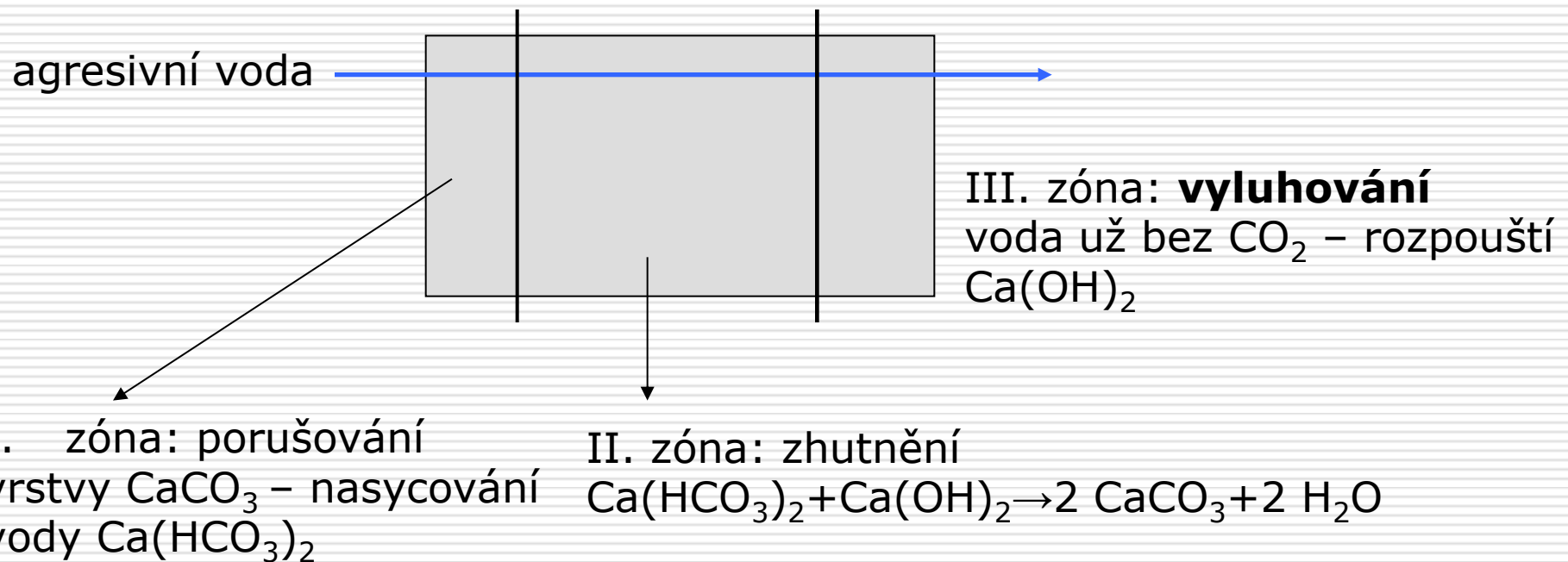
(c) Distribution of silicon



(d) Distribution of aluminum

Působení agresivní vody na beton

voda prosakující konstrukcí pod hydrostatickým tlakem (přehrady, tunely)



Ochrana betonu vůči agresivní vodě

- ❑ hydroizolace
- ❑ jílová vrstva kolem základů
- ❑ asfaltový nátěr
- ❑ hlinitanový cement
- ❑ **obsypání konstrukce vápencem**

dlouhodobá hladina vody v jeskyni

Srdcová chodba - Jeskyně na Špičáku (Jeseníky)

