

STALACTITIZATION OF CONCRETE STRUCTURES, THIN COATING FORMATION AND ITS REDUCTION

A. Kazragis , L. Valaitytė MSc & H. Kulinič MSc

To cite this article: A. Kazragis , L. Valaitytė MSc & H. Kulinič MSc (1999) STALACTITIZATION OF CONCRETE STRUCTURES, THIN COATING FORMATION AND ITS REDUCTION, Statyba, 5:3, 217-221, DOI: [10.1080/13921525.1999.10531465](https://doi.org/10.1080/13921525.1999.10531465)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/13921525.1999.10531465>



Published online: 26 Jul 2012.



Submit your article to this journal 



Article views: 47

BETONINIŲ KONSTRUKCIJŲ STALAKTITIZACIJA, APNAŠŲ SUSIDARYMAS IR JŲ MAŽINIMAS

A. Kazragis, L. Valaitytė, H. Kulinič

1. Įvadas

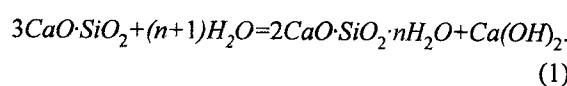
Betoninės bei gelžbetoninės pastatų ir tiltų konstrukcijos, betoninės plokštės keliamis ir gatvėmis tiesčiai, betoninės plytelės šaligatviams bei aikštėms kloti dažnai būna padengtos stalaktitais kiek primenančiomis apnašomis arba baltais pilkomis nuotekomis. Šis reiškinys, mūsų nuomone, gali būti vadintinas *betono stalaktitizacija*. Tai ne tik kenkia betono bei gelžbetonio gaminių išvaizdai, bet ir susilpnina šių medžiagų mechaninį atsparumą.

Straipsnyje apžvelgiamos betoninių bei gelžbetoninių konstrukcijų ir dirbinių stalaktitizacijos proceso atsiradimo priežastys ir rekomenduojamos priemonės šiam procesui susilpninti.

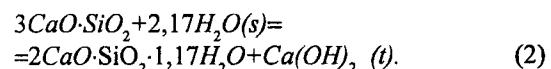
2. Betoninių konstrukcijų korozijos mechanizmas

Užmaišant vandeniu portlandcementi, jo sudėtinės dalys – trikalcio silikatas $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, dikalcio silikatas $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, trikalcio aluminatas $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ir tetrakalcio aliumoferatas $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – reaguoją su vandeniu. Dėl šios sąveikos susidaro hidratai – kalcio disilikato $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, trikalcio aluminato $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir kalcio ferito $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, kurie, perėję iš tikrujų tirpalų per koloidinių tirpalų fazę į kristalinę būseną, sudaro betono akmenį.

Tačiau užmaišius cemento ir užpildo mišinį vandeniu, be minėtų kietų produktų, susidaro ir jautrus aplinkos veiksniams kalcio hidroksidas (gesintos kalkės):



Šio proceso vyksmą standartinėmis sąlygomis lemia jo termodinamika. Traktuodami dikalcio silikato n -hidratą kaip *hilebranditą* $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$, (1) lygtį transformuojame taip:



Lytyje pateikiamos fizikinėje chemijoje įprastos išraiškos: s – skystoji fazė, t – tirpalas.

Realias proceso vyksmo sąlygas nustatome prietaikę (1) procesui klasikinę Gibso energijos pokyčio reakcijoje lygtį:

$$\Delta G^0_T \approx \Delta H^0_{298(r)} - T\Delta S^0_{298(r)}, \quad (3)$$

ΔG^0_T – Gibso energijos pokytis, *kcal* arba *kJ*, temperatūrai esant T , K ; $\Delta H^0_{298(r)}$ – standartinės entalpijos pokytis reakcijoje, *kcal/mol* arba *kJ/mol*; $\Delta S^0_{298(r)}$ – standartinės entropijos pokytis reakcijoje, *cal/mol·K* arba *J/mol·K*.

$\Delta H^0_{298(r)}$ bei $\Delta S^0_{298(r)}$ reikšmes randame taip:

$$\Delta H^0_{298(r)} = \Sigma \Delta H^0_{298(2)} - \Sigma \Delta H^0_{298(1)}, \quad (4)$$

$$\Delta S^0_{298(r)} = \Sigma \Delta S^0_{298(2)} - \Sigma \Delta S^0_{298(1)}. \quad (5)$$

Indeksas (1) atitinka pradines, indeksas (2) – galutines medžiagas.

Šiuose ir tolesniuose skaičiavimuose buvo panaužoti termodinaminiai duomenys iš [1–6].

(1) proceso atveju gauta:

$$\Delta G^0_T = -16310 + 20,864T, \text{ kcal}, \quad (6)$$

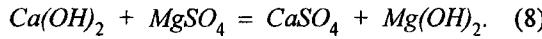
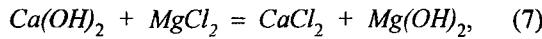
$0 < T < 782K$ ($509^\circ C$); $\Delta G^0_{298} = -10,093 \text{ kcal/mol}$, čia ΔG^0_{298} – Gibso energijos reikšmė, *kcal/mol*, esant $T = 298K$.

Taigi aptariamasis procesas vyksta visu temperatūriniu skysto vandens egzistavimo intervalu.

Kalcio hidroksidas – medžiaga, tirpstanti vandenynje, jo tirpalo koncentracija $20^\circ C$ temperatūroje sudaro 0,16%. Todėl ši sudėtinė betono dalis, veikiant

lietui bei drėgmei, tirpstant sniegui ar ledui, lėtai išsipluna iš paviršinio betono sluoksnio, tuo sumažindama jo mechaninį atsparumą.

Be to, kalcio hidroksidas reaguoja su magnio druskomis, nežymiais kiekiuose pasitaikančiomis vandenye, skirtame betonui užmaišyti, taip pat grūtiniam vandenye, kuris drékina betoną:



$CaCl_2$ puikiai tirpsta vandenye, $CaSO_4$ – kad ir nedaug, tačiau tirpsta ($20^{\circ}C - 0,2\%$), išsiplaudami iš betono. $Mg(OH)_2$ neturi rišančių savybių, todėl jo susidarymas susilpnina betoną.

Kai kalcio hidroksidą veikia ore esantis CO_2 , susidaro daug patvaresnis kalcio karbonatas (kalcitas):

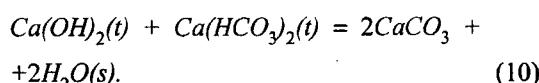


Kaip matyti iš (9) lygties, šios reakcijos greitis proporcingas CO_2 kiekiui ore. Kadangi CO_2 daugiau gamyklu rajone, pro kurį praeina autotransporto magistralės, betoninių konstrukcijų, laikomų gamyklos aikštélése, atsparumas dėl karbonizacijos šiek tiek padidėja.

Karbonizacijos sluoksnio storį betone galima nustatyti, indikatoriais – *fenolftaleinu* (avietinė spalva) arba *timolftaleinu* (mėlyna spalva).

Betone esanti, taip pat ir susidaranči pagal (9) lygtį kalcio karbonatą intensyviai veikia rūgštūs lietus. Švarios atmosferos kritulių, kai CO_2 koncentracija ore $0,033\%$, $pH=5,65$ [7]. Tačiau kai kur lietaus lašuose esančių rūgščių koncentracija, kaip rašoma literatūroje, kartais prilygsta citrinos sultims (mūsų tyrimai parodė, kad kartais pH siekia 2,4). Tokie lietus skatina tiltų, architektūros paminklų ir kitų statinių koroziją. Rūko vandens pH siekia 1,1 [7].

Kalcio hidroksidą gali surasti užmaišymo bei grūtiniam vandenye pasitaikantis kalcio hidrokarbonatas:

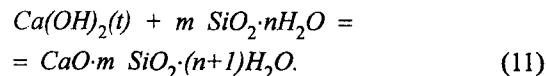


Termodinaminiai metodais gauta:

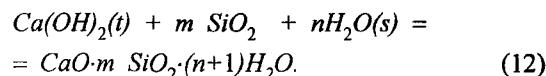
$$\Delta G^0_T = -13625 - 63,762T, \text{ kcal}; T>0K, \\ 0 < t < 100^{\circ}C; \Delta G^0_{298} = -32,626 \text{ kcal/mol.}$$

Taigi šis procesas vyksta visu skysto vandens egzistavimo temperatūriniu intervalu.

Kalcio hidroksidui betono mišinyje užmaišymo metu surasti neretai būna naudojami *reaktyvieji užpildai* – titnagas SiO_2 , silicitai $SiO_2 \cdot nH_2O$ – opoka, trepelis, diatomitas, taip pat įvairūs pucolanų tipo produktai, pvz., skalūnų bei kiti technogeniniai pelenai, Norvegijos firmos „Fesil“ supersmulkaus SiO_2 produktas „Microsilica“ ir kt. šiuo atveju susidaro netirpūs cementuojantys kalcio hidrosilikatai:



Analogiškai $Ca(OH)_2$ reaguoja ir su smulkuoju užpildu – SiO_2 (β -kvarcu):



Mūsų atliktais termodinaminiais apskaičiavimais gautos šios reakcijos metu vykstančio Gibso energijos pokyčio reikšmės, esant įvairioms (12) lygties koeficientų m ir n reikšmėms.

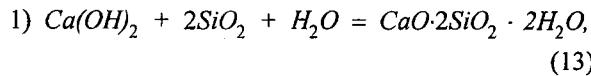
Pastaba. Silikatų, aliumosilikatų bei hidrosilikatų formulės būna išreiškiamos dvejopai: 1) mineralogijoje [8, 9], taip pat ir žodyne [10] – struktūriniu-kompleksiniu pavidalu, pvz., volastonitas $Ca_3[Si_3O_9]$, rankinitas $Ca_3[Si_2O_7]$, analcimas $[AlSi_2O_6]Na(H_2O)$ arba $Na[Al-Si_2O_6]H_2O$, afvilitas $Ca_3[SiO_3 \cdot OH]_2 \cdot 2H_2O$, girolitas $Ca_2[Si_4O_10] \cdot 4H_2O$, ksonotlitas $Ca_6[(OH)_2Si_6O_17]$, okenitas $Ca[(OH)_2Si_2O_4] \cdot H_2O$; 2) statybinių medžiagų chemijoje – oksidiniu pavidalu, pvz., volastonitas $CaO \cdot SiO_2$, rankinitas $3CaO \cdot 2SiO_2$, analcimas $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$, afvilitas $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, girolitas $2CaO \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$, ksonotlitas $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$, okenitas $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Pateiktose lygtyste ir skaičiavimuose patogumo dėlei taikomos oksidinės hidrosilikatų formulės.

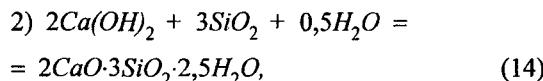
Mineraloginiai hidrosilikatų pavadinimai lygtyste nenurodomi, kadangi skirtinguose šaltiniuose, pvz., žinyne [1] ir žodyne [9], taip pat įvairiuose straipsniuose greta kai kurių junginių pavadinimų pateikiama skirtinges jų formulės. Lygtyste pateikiama produkto formulės, kurių atveju yra žinomi termodinaminiai dydžiai. Lygtys išdėstyotos CaO/SiO_2 savykio didėjimo susidarančių junginių formulėse tvarka.

Kadangi visos toliau nurodytos reakcijos gali vykti reaguojant $Ca(OH)_2$ su SiO_2 , kai vanduo yra skystos

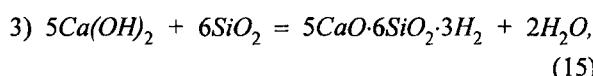
būklės, visų šių reakcijų vyksmo intensyvumui palyginti nurodytas Gibso energijos pokytis vienam kalcio molui, kcal/mol.



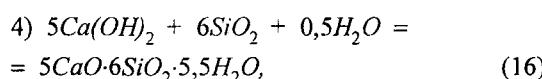
$$\Delta G^0_T = -26629 - 96,501T, \quad T>0K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -55,252;$$



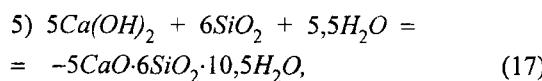
$$\Delta G^0_T = -37244 - 268,68T, \quad T>0K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -58,656;$$



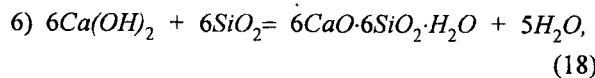
$$\Delta G^0_T = -16015 - 795,545T, \quad T>0K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -50,617;$$



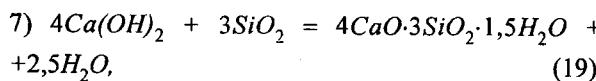
$$\Delta G^0_T = -59581 - 718,994T, \quad T>0K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -54,768;$$



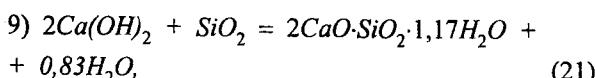
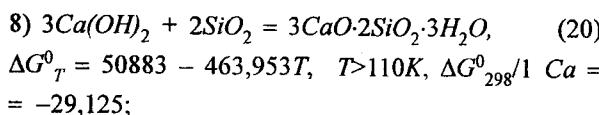
$$\Delta G^0_T = -123282 - 565,892T, \quad T>0K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -58,384;$$



$$\Delta G^0_T = -34090 - 1077,997T, \quad T>32K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -47,859;$$



$$\Delta G^0_T = 12528 - 693,817T, \quad T>18K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -48,557;$$



$$\Delta G^0_T = 15111 - 333,997T, \\ T>45K, \quad \Delta G^0_{298}/1 \text{ Ca} = -42,21.$$

Taigi visi šie procesai vyksta aplinkos temperatūroje (pvz., 10–20°C). Kaip matome iš pateiktų lygių, nagrinėjamos reakcijos vyksta, esant T>0K (iš ši intervalą įeina ir T>32K, T>18K, T>110K, T>45K).

Beje, portlandcementyje esant šarminiu natrio junginių, šie junginiai reaguoja su reaktyviuoju užpildu SiO₂, dėl to vyksta šarminė betono korozija. Todėl minėtų užpildų naudojimas Ca(OH)₂ surišti turi būti iš anksto modeliuojamas [11].

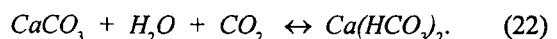
Betoną taip pat ardo augalų šaknys, kerpės, gyvūnai, moliuskai (Stagnaria granda, dreisenos, balanusai), mikroorganizmai. Bioardymai paveikė ir Egipto piramides bei marmurinių Luji Pastero paminklų. Vieinalaščiai dumbliai jau spėjo pakenkti kromanjono epochos piešiniams Lasko urve netoli Dordoni [12].

Viena iš cheminių betono korozijos atmainų yra betono stalaktitizacija.

3. Betoninių konstrukcijų stalaktitizacijos ir apnašų susidarymo mechanizmas

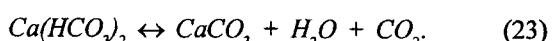
Kalcio karbonatas gamtoje būna dviejų kristalinių formų – kalcito (klintis, kreida, korai, klinčių bei kreidos tufai, marmuras) ir aragonito (stalaktitai, stalagmitai, perlmutras, perlai) ir sudaro 175 kristalų atmainas bei 2544 jų kombinacijas [8].

Visos kalcio karbonato atmainos iš lėto tirpsta vandenye, turinčiame iš oro patenkančio CO₂:



Susidaręs kalcio hidrokarbonatas egzistuoja tik tirpalo pavidalu. Šiuo atveju reakcijos greitis proporcingas CO₂ koncentracijai. Todėl CaCO₃ lengviau tirpsta vandenye, esant didesniams CO₂ slėgiui, o tai būna gruntu vandeniu, turinčiam CO₂, sunkiantis pro gruntu su tame esančiomis CaCO₃ dalelėmis.

Kalcio hidrokarbonato tirpalui prasisunkus iš išorė, susidaro stalaktitai bei stalagmitai:



Užterštį gruntu ir dažnai tuščiaviduriai stalaktitai aptinkami tunelių skliautuose (Aukštujų Panerių tunelis Vilniuje). Nedideli stalaktitai susiformuoja lietaus

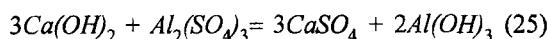
veikiamų gelžbetoninių plokščių apačioje (Lietuvos geologijos institutas, Vilniaus gelžbetoninių konstrukcijų gamyklos aikštėlė).

Betoninių dirbinių korozijos produktai ne visada būna stalaktitai – dažnai susiformuoja tik apnašos ant dirbinių horizontalių paviršių bei jų sankupos ant vertikalių paviršių. Mūsų atlkti bandymai (5 dienas po 8 h silpna vandens srovelė leista ant „Lithun“ firmos „Vilniaus asfaltbetonis“ pagamintų betoninių grindinio trinkelių, vėliau jos džiovintos 60°C temperatūroje) parodė, kad tokiomis sąlygomis ant trinkelių paviršiaus susidaro baltos apnašos, ypač jos ryškios ant trinkelių vertikalių paviršių. Cheminė apnašų analizė parodė, kad jose yra 30% CaCO₃ ir 20% Ca(OH)₂. Šis faktas patvirtina stalaktitizacijos proceso mechanizmo realumą.

Modeliuojant procesą, buvo pagaminti betoniniai bandiniai, kurių užpilde nebuvo kalcito (smėlis buvo praplautas druskos rūgštimi). Vandens srovelė drėkinant šiuos bandinius ir paskui juos išdžiovinant, apnašų susidarymo nepastebėta.

Vadinasi, norint išvengti apnašų susidarymo betoninių dirbinių paviršiuje, būtina kaip užpildą naudoti smėlių, turintį minimalų kalcito kiekį.

Apnašos betoninių dirbinių paviršiuje gali susidurti ir gamybai naudojant pasyvuotą portlandcementą, turintį FeSO₄ ir Al₂(SO₄)₃. Mūsų nuomone, apnašos šiuo atveju susiformuoja, reagujant pasyvatoriams – FeSO₄ ir Al₂(SO₄)₃ – su betone esančiu Ca(OH)₂:



Apnašos išsiskiria ir spalvotų betoninių dirbinių paviršiuje. Jų susidarymo priežastis yra vandens perteklius betono mišinyje, todėl betone esančios druskos lėtai, bet gausiai pereina į betono paviršių ir ten išsiskiria. Gamyboje žinoma ši atsparaus spalvotojo betono komponentų proporcija, masės %: spalvotas cementas 25–43, kvarcinis smėlis 48–70, vanduo 5–9. Tokiame betono mišinyje tarp komponentų grūdelių nėra vandens tarpsluoksnio, todėl jie yra geriau sukię.

Straipsnio tema 1997 m. rugsėjo 19-23 d. Prancūzijoje Sergy-Pontoise mieste antrajame vasaros universitete (Deuxième Université d'été) autoriu buvo per-

skaitytas pranešimas „Les mesures contre stalaktitisation at formation des taches des seles sur les structures en beton“ („Stalaktitacijos proceso ir apnašų bei nuotékų susidarymo betone tyrimai“).

4. Išvados

Betoninių konstrukcijų stalaktitacijos bei apnašų susidarymo procesą galima *sulėtinti* tokiais būdais:

1. Gamyboje naudojant užpildą, turintį kuo mažiau kalcito bei klinčių ir kontroliuojant jų kiekį cheminės analizės metodais.

2. Portlandcementyje esančiam CaO (0,5%) bei betone susidarančiam Ca(OH)₂ neutralizuoti gali būti naudojamos SiO₂ bei SiO₂·nH₂O turinčios medžiagos, tačiau, norint išvengti betono šarminės korozijos, jos gali būti naudojamos tik, kai portlandcementyje yra labai mažai Na₂O bei K₂O.

3. Jei įmanoma, nenaudoti pasyvuoto portlandcemento, turinčio FeSO₄ ir Al₂(SO₄)₃.

4. Sudarant betono mišinį, vengti vandens pertekliaus tame.

5. Spalvotus arba kitokius betoninius dirbinius laikyti arba po stogu, arba nors uždengus, kad jie nebūtų veikiami kritulių.

Literatūra

- Ihsan Barin. Thermochemical data of pure substances. Part I, 1989. 325 p.
- Lange's Handbook of Chemistry / Ed. J. A. Dean. Eleventh Edition. Mc Graw - Hill Book Company. N.Y., 1973. 246 p.
- Термические константы веществ /АН СССР. Вып. IX. М., 1979. 67 с.
- Справочник химика. Т. И. Л.-М.: ГХИ, 1963. 837 с.
- М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 735 с.
- И. К. Карпов, С. А. Кащик, В. Д. Пампуря. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 562 с.
- M. Vaičys. Rūgštieji lietūs ir jų poveikis įvairiems gamtos komponentams. Vilnius: Liet. inf. inst., 1991. 47 p.
- А. Г. Бетехтин. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 165 с.
- А. А. Годовиков. Минералогия. М.: Недра, 1983. 185 с.
- Chemijos terminų aiškinamasis žodynas. Vilnius, 1997. 671 p.
- A. A. Navickas. Užpildų užterštumas reaktyviosiomis uolienomis ir jo poveikio šarminei betono korozijai prognozavimas: Daktaro disertacijos santrauka. Kaunas, 1997. 36 p.

12. B. A. Войтович, Л. Н. Мокеева. Биологическая коррозия // Новое в жизни, науке, технике. Серия: Химия. № 10. М.: Знание, 1980. 67 с.

Iteikta 1999 07 05

STALACTITIZATION OF CONCRETE STRUCTURES, THIN COATING FORMATION AND ITS REDUCTION

A. Kazragis, L. Valaitytė, H. Kulinič

Summary

Concrete and reinforced concrete construction of buildings and bridges, concrete slabs for laying streets, concrete tiles for laying pavements and squares are often covered with thin coating reminding of stalactites or white-grey flows. This phenomenon can be called stalactitization of concrete. It does not just worsen the decorative properties of concrete and reinforced concrete, but also weakens the mechanical strength of these materials.

We discuss the reasons of stalactitization of concrete and reinforced concrete constructions and articles and recommend means to weaken this process.

The processes of concrete structure stalactitization and formation of thin coating can be delayed in the following ways:

1. Using a filler in production, which has calcite and limestone as little as possible, and controlling their amount by methods of chemical analysis.

2. For CaO (0,5%), present in Portland cement, and for forming $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in concrete neutralization substances containing SiO_2 and $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ can be used but, to prevent alkaline corrosion of concrete, they can be applied only when Portland cement contains very little Na_2O and K_2O .

3. If there is a possibility, do not use passivated Portland cement containing FeSO_4 and $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$.
4. Avoid an excess of water when making concrete mixtures.
5. Coloured or other concrete articles should be stored under a roof or at least be covered.

Algimantas KAZRAGIS. Doctor Habil, Professor and Head of Dept of Chemistry and Bioengineering. Vilnius Gediminas Technical University (VGTU), Saulėtekio al. 11, 2040 Vilnius, Lithuania.

Doctor Habil (natural sciences, chemistry, 1990). Doctor (chemical sciences, 1963). Silicate technology engineer, Akmenės Building Materials factory, 1955. Author of 5 textbooks and 130 scientific articles, co-author of some publications. Research interests: thermodynamics and kinetics of inorganic and building materials.

Loreta VALAITYTĖ. MSc, Doctoral student. Vilnius Gediminas Technical University (VGTU), Saulėtekio al. 11, 2040 Vilnius, Lithuania.

Research interests: materials science, influence of physico-chemical factors on the structure and properties of building materials, thermodynamics and kinetics of inorganic and building materials.

Halina KULINIČ. MSc, Doctoral student. Vilnius Gediminas Technical University (VGTU), Saulėtekio al. 11, 2040 Vilnius, Lithuania.

MSc (building materials and articles, 1995). Doctoral student (1993). Research interests: materials science, technology of building materials from local raw materials, influence of physico-chemical factors on the structure and properties of building materials.