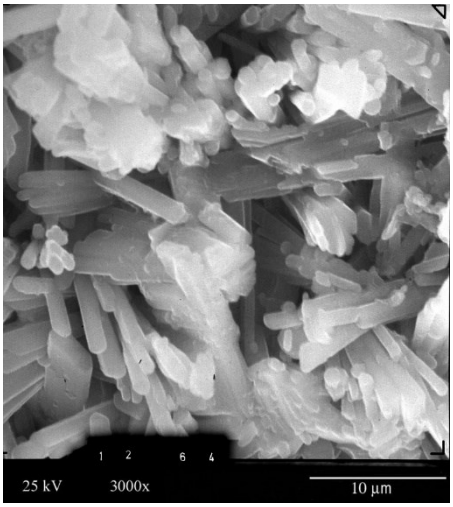
Degradace stavebních materiálů

Degradace, resp. koroze, je proces, při kterém dochází k nezáměrnému poškozování struktury látek v důsledku působení chemických, fyzikálních, fyzikálně-chemických a biologických vlivů:

- koroze **fyzikální** – mechanické vlivy, teplota, vlhkost, krystalizační tlaky solí a ledu,
- koroze **chemická** – plynné agresivní látky z ovzduší, roztoky kyselin, zásad a solí, organické látky,
- koroze **biologická** – mechanické působení kořenů rostlin, chemické působení produktů životních pochodů živočichů, působení mikroorganizmů.

Degradace sádry

- sádra obsahuje vodu chemicky vázanou – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a fyzikálně vázanou v pórech
- sádra obsahuje velké množství pórů
- zvýšení vlhkosti o 12 % → snížení pevností o 50 %
- rozpustnost 256 mg $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve 100 g vody při 20 °C
  - přítomnost Ca^{2+} a SO_4^{2-} rozpustnost snižuje
  - přítomnost jiných solí může rozpustnost zvýšit
    př: 10% roztok NaCl zvýší rozpustnost 3krát



- degradace při zvýšené teplotě
  - nad 60 °C → dehydratace $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
  - při 110 °C → sádra $CaSO_4 \cdot ½H_2O$

➢ korozní působení sádry
  – při RH > 60 % obsahuje roztok $CaSO_4$ (pH = 5) ⇒ koroze kovů (železo, hliník)
  – při styku s pojivy na bázi p-cementu nebo některých pucolánů → → síranová koroze → vznik ***sekundárního ettringitu***
    $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O$ ⇒ poruchy vlivem velkého objemu

Ochrana proti degradaci

➢ zvýšení odolnosti proti vodě použitím
  – hydrofobizátorů (vnitřní, vnější)
  – plastifikátorů ⇒ snížení vodního součinitele w/s – snížení porozity
  – polymerů ⇒ snížení rizika vzniku poruch (akryláty)

Degradace hořečnaté maltoviny

Při správném ošetřování – dlouhodobá životnost

- nízká odolnost proti vlhkosti (hydrolýza ztvrdlého produktu), $MgCl_2$ je pak nebezpečím pro kovové předměty – chloridy podporují korozi
- zvýšená teplota – uvolňování vody – ztráta soudržnosti pojiva
- omývání povrchu omítek zásaditým roztokem vede k odstranění hydrofobní ochrany – následná hydrolýza
- karbonatace – zvětšení objemu – vznik trhlin

Ochrana proti degradaci

➢ hydrofobizace povrchu, zabránění styku s vodou a CO_2
➢ zabránění kontaktu s kyselinami a zásadami

Degradace pojiv na bázi vzdušného vápna

➢ podstatou je $CaCO_3$
➢ rozpouštění v kyselinách → $CO_2\uparrow$

- působení agresivního CO_2
  $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$

- působení SO_2 – konečným produktem je sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – velký krystalizační tlak ⇒ rozpad malt
- **Schéma**:

  $2\ H_2O + SO_2 + O_2 + CaCO_3 \Rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$
- Reakce:

  $H_2O + SO_2 \longrightarrow H_2SO_3$

  $H_2O + SO_2 + ½O_2 \longrightarrow H_2SO_4$

  $H_2SO_3 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$

  $CaSO_3 + H_2SO_3 \longrightarrow Ca(HSO_3)_2$

  $Ca(HSO_3)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + H_2SO_4$

  $H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$
- působení NO_x (NO, NO_2) – průmyslové znečištění
- **Schéma**: $NO_x + CaCO_3 + H_2O \Rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2$
- Reakce:

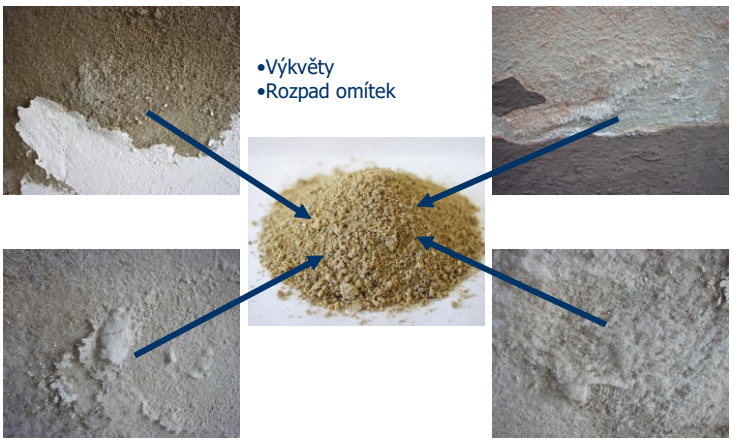
  $2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$

  $2\ NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3$

  $2\ HNO_3 + CaCO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

  – $Ca(NO_3)_2$ je dobře rozpustný, nemá pojivé vlastnosti, je hygroskopický, za vhodných podmínek krystalizuje – váže 4 molekuly vody ⇒$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Působení solí v omítkách



Ochrana omítek proti degradaci

- ➢ snížení vlivu působení škodlivých látek – ochranné fasádní nátěry na bázi vápna, silikátů, silikonů a akrylátových disperzí
- ➢ hydrofobizace omítek – zamezí průniku kapalné vody, ale umožňuje průchod vodní páry – odpařování vlhkosti z omítky
- ➢ vzlínání podzemní vody → vznik solných výkvětů

  opatření:
  - vytvoření dodatečné horizontální izolace – izolační pás nebo injektáž
  - aplikace malt o řízené porozitě – sanační omítky

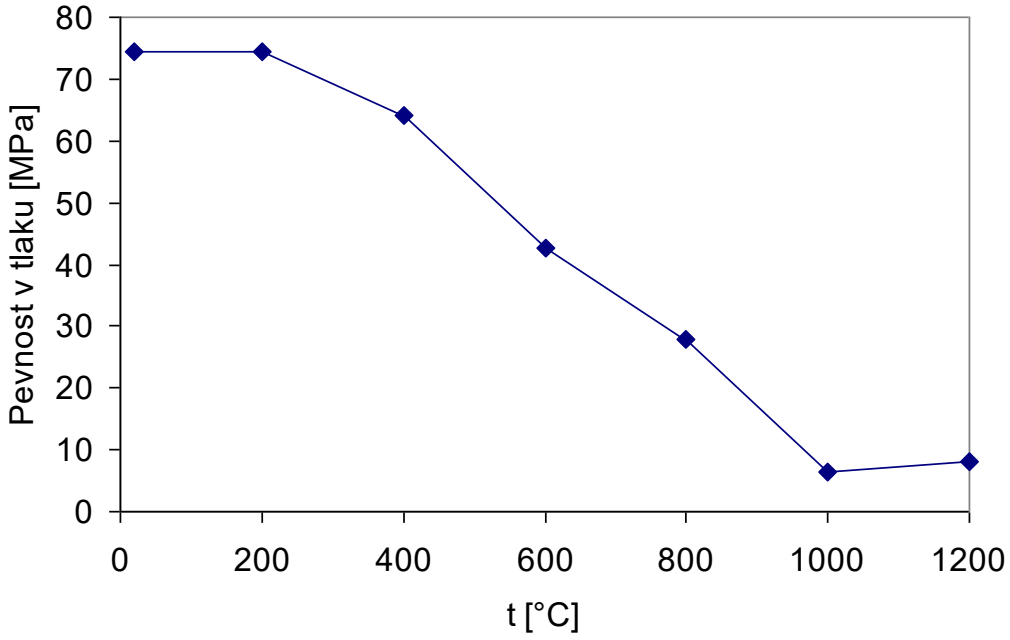
Degradace (koroze) betonu

Pro pochopení korozních procesů a preventivního zajištění odolnosti betonu je nutno se zaměřit na jednotlivé složky betonu:

- **cementový tmel** – produkty hydratace - $Ca(OH)_2$, hydratované křemičitany, hlinitany a železitany vápenaté, v/c, technologii zpracování
- **kamenivo** – reaktivní formy – amorfní SiO_2 (opály, chalcedony) ⇒
  - dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ a vápenec $CaCO_3$
  - pyrit FeS_2
  - živce

Korozi betonu způsobují:

- ➢ **vnější faktory**
  - fyzikální vlivy
    - mechanické (nárazy tření, proudící voda)
    - nízká teplota – tvorba ledu v kapilárních pórech ⇒ krystalizační tlak
    - vysoká teplota – dehydratace a rozklad CSH sloučenin nad 100 °C ⇒ snížení pevností, při 1000 °C na 10 % původních



- chemické vlivy
  - působení podzemních a povrchových vod
  - působení atmosféry
  - působení anorganických roztoků
  - působení organických látek
- biologické vlivy
  - mechanické působení kořenů rostlin
  - chemické působení produktů životních pochodů živočichů (holubí trus) a mikroorganismů

➢ **vnitřní faktory**

- návrh směsi pro výrobu betonu (obsah a druh cementu, w/c, druh kameniva)
- technologie výroby (zhutnění, ošetřování)
- použití chem. přísad (polymerní látky, plastifikátory, pucolánově aktivní látky)

Chemická koroze

- rychlost koroze je určena především koncentrací korozi způsobující látky v okolním prostředí a difúzí této látky do betonu

Koroze kapalným prostředím

Koroze I. druhu – vyluhování

- rozpouštění $Ca(OH)_2$ vodami s nízkou přechodnou tvrdostí (Ca^{2+})
- přítomnost Ca^{2+}, OH^- rozpustnost snižuje; ostatní soli rozpustnost zvyšují $\Rightarrow$ snížení hodnoty pH pórového roztoku
- závisí na velikosti a počtu pórů (velké póry $\rightarrow$ hloubková koroze)
- měření pH betonu – v terénu nanesením roztoku fenolftaleinu $\Rightarrow$ pH > 9,5 fialové zbarvení

Deep Purple Indicator: Color: pH:

Rainbow Indicator: Color: pH:

- přesné stanovení pH – odběr vzorků – výluh – potenciometrické stanovení

Koroze II. druhu – výměnné reakce

Kyseliny

- za vzniku rozpustných solí

$$Ca(OH)_2 + 2\ H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + 2\ H_2O$$

- při pH < 4 dochází k reakci i dalších silných kyselin → $SiO_2 \cdot nH_2O$ gel + Fe^{3+}a Al^{3+} soli
- organické kyseliny neutralizují $Ca(OH)_2$ za tvorby vápenatých solí; zemědělství a potravinářství – kyselina octová a máselná;

Agresivní CO_2

- ve vodě v molekulární formě – 1 % reaguje s vodou → H_2CO_3
- ve vodě s vysokým obsahem CO_2

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CaCO_3\ (s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$$

Alkálie

- koncentrované roztoku NaOH a KOH rozpouštějí silikátové a aluminátové složky cementového tmelu → rozp. křemičitany a hlinitany

Hořečnaté soli

- hydrolýza → $Mg(OH)_2$ (*brucit*) – nerozp., nemá pojivé vlastnosti

$$Mg(NO_3,Cl)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\ H^+ + 2\ (NO_3^-,Cl^-)$$

$$Ca(OH)_2 + 2\ H^+ + 2\ (NO_3^-,Cl^-) \longrightarrow Ca(NO_3,Cl)_2 + 2\ H_2O$$

Amonné soli

➢ ve styku s OH^- uvolňují plynný amoniak

$$Ca(OH)_2 + 2\ NH_4(NO_3^-,Cl^-) \longrightarrow Ca(NO_3,Cl)_2 + 2\ NH_4OH \downarrow$$

$$NH_3 + H_2O$$

Koroze III. druhu – tvorba objemných sloučenin

Síranová koroze

- sádrovcová
- sulfoaluminátová

➢ vznik ***sádrovce*** ⇒ nárůst objemu o 17%

$$Ca(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2\ H_2O \longrightarrow CaSO_4{\cdot}2\ H_2O + 2\ OH^-$$

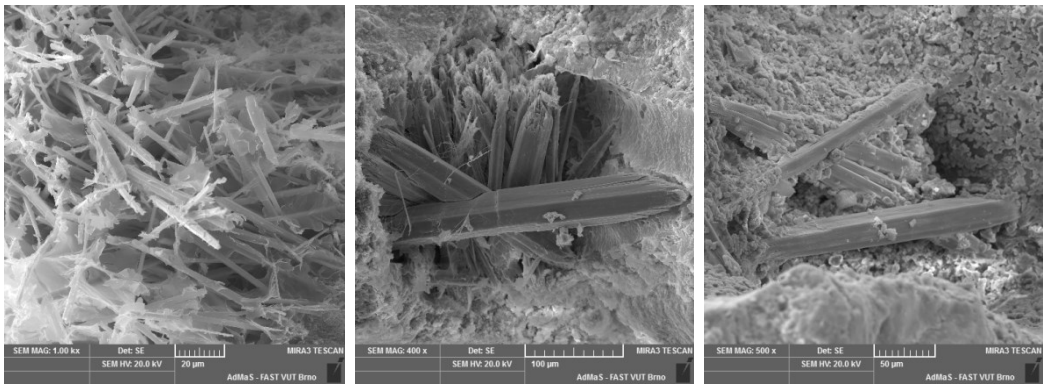
➢ vlhkost → možnost rekrystalizace

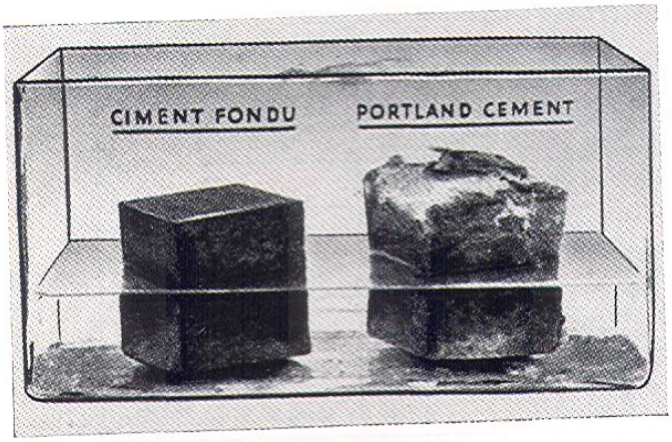
➢ reakce sádrovce s hydratovanými i nehydratovanými aluminátý vápenatými → ***sekundární ettringit***

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3\ CaSO_4{\cdot}2\ H_2O + 19\ H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O$$

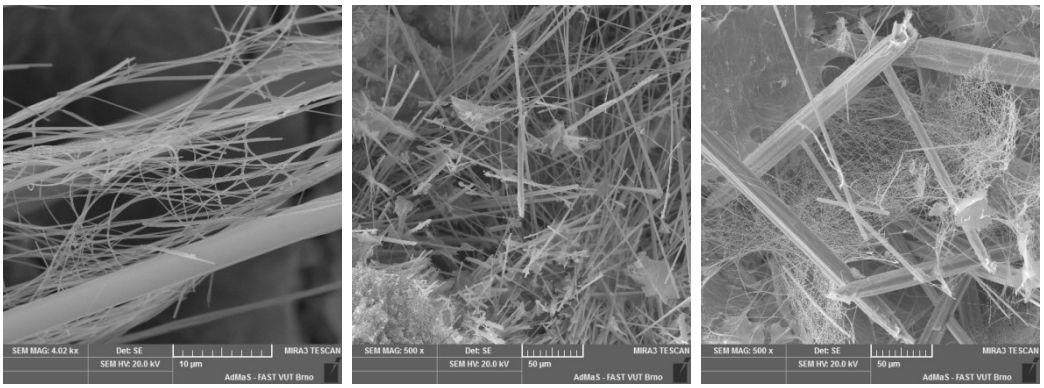
➢ molární objem 2,65× větší než u původních látek ⇒ poškození zatvrdlého betonu





➢ kombinace působení SO_4^{2-} a CO_2 → ***thaumasit***

$CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}CaSO_4{\cdot}CaCO_3{\cdot}15H_2O$ při teplotách pod 15°C



Atmosférická koroze

Působení plynných agresivních látek na beton

- kyselé plyny – CO_2, SO_2, NO_2, HCl, H_2S, HF
- ostatní plyny – NH_3, Cl_2

Oxid uhličitý

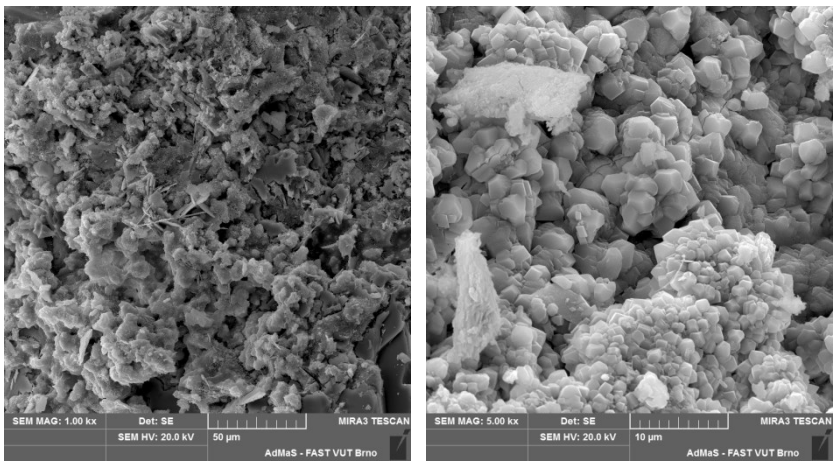
➢ karbonatace – reakce CO_2 se složkami cementového tmelu

➢ obsah CO_2 ve vzduchu – cca 800 mg/m^3 (0,04 obj.%) – je 1,53× těžší než vzduch

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

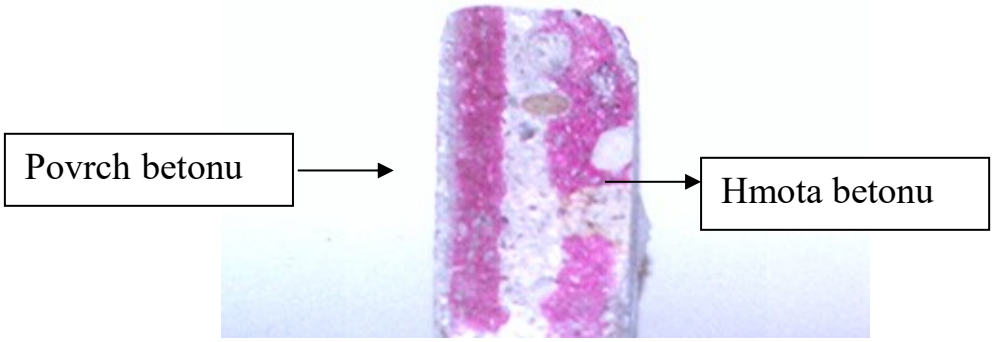
$$C_xS_yH_z + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 \text{ (kalcit, vaterit, aragonit} \rightarrow \text{kalcit)} + SiO_2{\cdot}H_2O$$

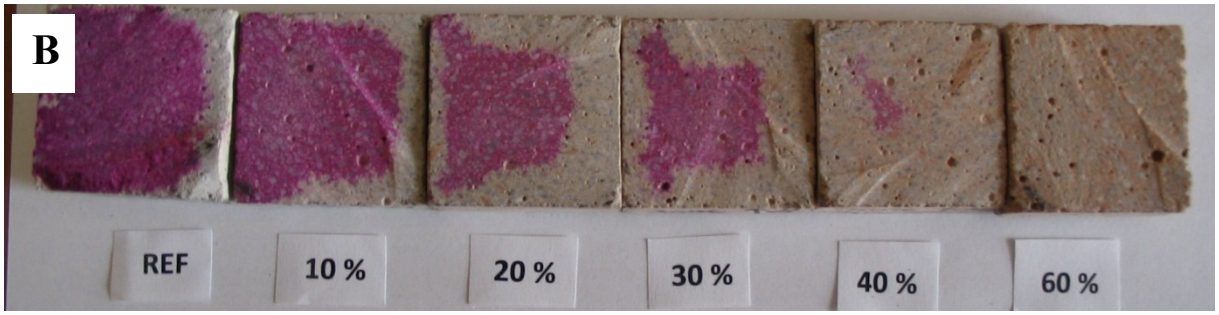
$C_xAH_z + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3$ (kalcit, vaterit, aragonit → kalcit) + $Al(OH)_3$ (gibbsit)



- způsobuje snížení pH až na 8,3 ⇒ iniciace koroze výztuže
- rychlost karbonatace závisí:
  - relativní vlhkost vzduchu
  - koncentrace CO_2
  - druh cementu + složení betonu

Karbonatace betonu a následná aplikace cementové omítky





Karbonatace betonu s částečnou náhradou cementu pucolánovou příměsí

➢ nejvyšší rychlost karbonatace je při RH mezi 70 až 95 %, při RH < 30 % a při RH > 95 % (kapilární kondenzace) je rychlost karbonatace zanedbatelná.

Oxid siřičitý

➢ sulfatace – reakce SO_2 se složkami cementového tmelu – pouze lokální děj v silně znečištěném ovzduší

$$Ca(OH)_2 + SO_2 + H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot ½H_2O + 1½\ H_2O$$

$$2\ CaSO_3 \cdot ½H_2O + 3\ H_2O + O_2 \longrightarrow 2\ CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

➢ snížení hodnoty pH

➢ možnost vzniku ettringitu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ a monosulfátu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$

Oxidy dusíku

➢ s vodou tvoří $HNO_3 \Rightarrow$ rozpouštění $Ca(OH)_2$ na rozp. $Ca(NO_3)_2$ a rozklad hydratačních produktů cementu $\rightarrow$ rozp. NO_3^- soli a $SiO_2 \cdot nH_2O$ gel

$$Ca(OH)_2 + 2\ HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O$$

Amoniak

➢ NH_3 vytváří s vodou $\Rightarrow$slabý hydroxid amonný NH_4OH

➢ není škodlivý pro beton, pokud v důsledku působení kyselin nedojde ke vzniku amonných solí.

Biologická koroze

➢ mechanické narušování kořeny rostlin

➢ vylučování organických kyselin ⇒ rozpouštění $Ca(OH)_2$

➢ bakteriální působení – biooxidační reakce

- nitrifikační bakterie – oxidace NH_4^+ na kyselinu dusičnou

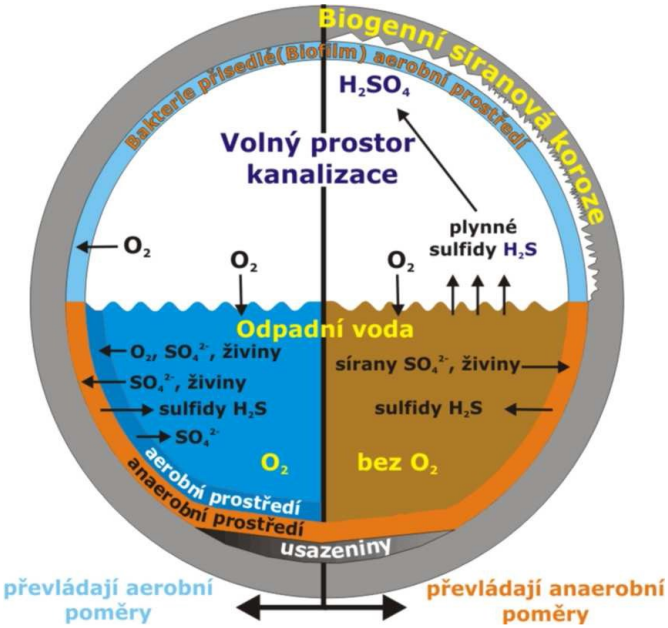
$$2\ NH_4^+ + 3\ O_2 + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ NO_2^- + 2\ H_2O + 4\ H^+$$

$$2\ NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2\ NO_3^-$$

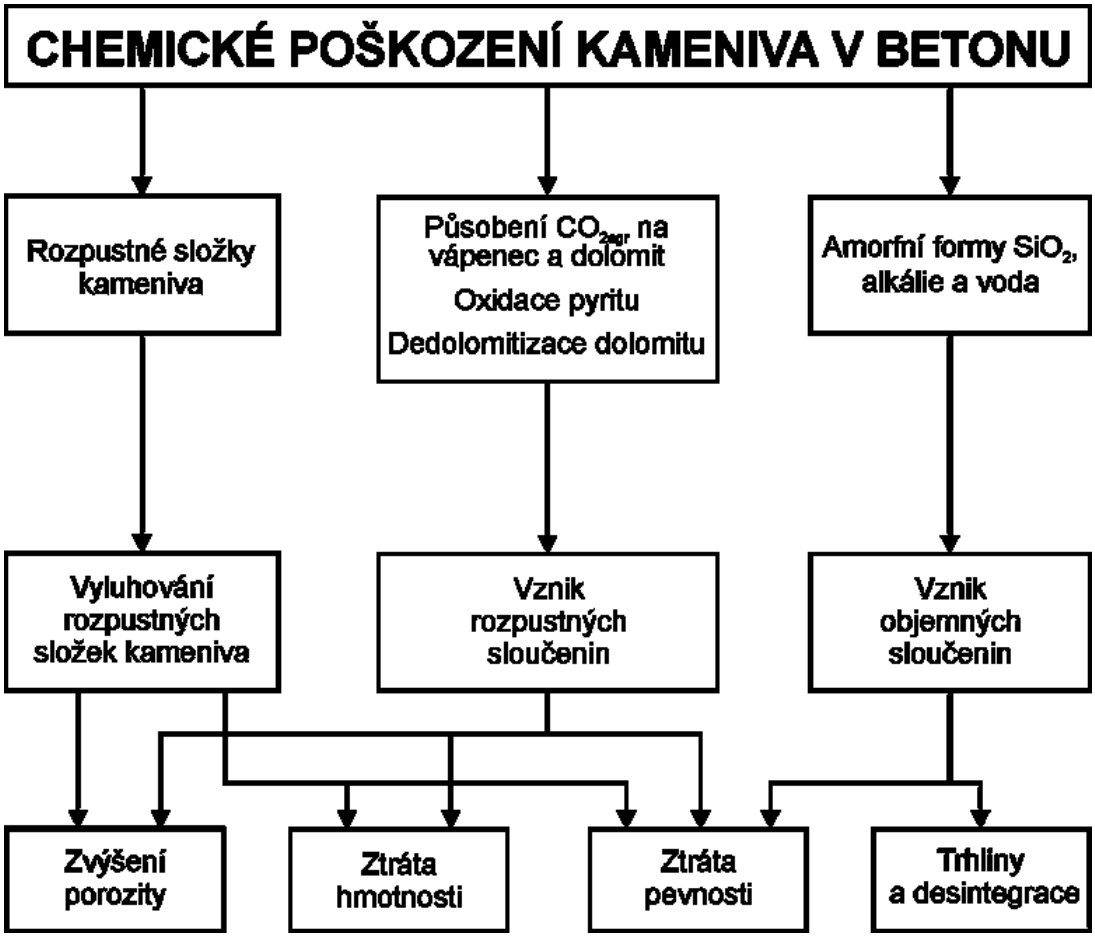
- sulfurikační bakterie – oxidace H_2S na kyselinu sírovou

$$H_2S + 2\ O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

$$2\ S + 3\ O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+$$



Degradace kameniva



Vznik sloučenin porušujících strukturu kameniva

- působení agresivního CO_2 na vápenec a dolomit

$$CaCO_3\,(s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

$$MgCO_3\,(s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

- oxidace pyritu $FeS_2 \Rightarrow$ oxidace S^{2-} na $SO_4^{2-} \rightarrow$ hydrolýza a vznik rezavě hnědého $Fe(OH)_3$

$$FeS_2 + H_2O + 3\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$

oxidace vzdušným kyslíkem na $Fe_2(SO_4)_3$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$

➢ dedolomitizace kameniva je způsobena reakcí alkalických hydroxidů s dolomitickým kamenivem. Při dedolomitizaci kameniva vznikají rozpustné i nerozpustné sloučeniny:

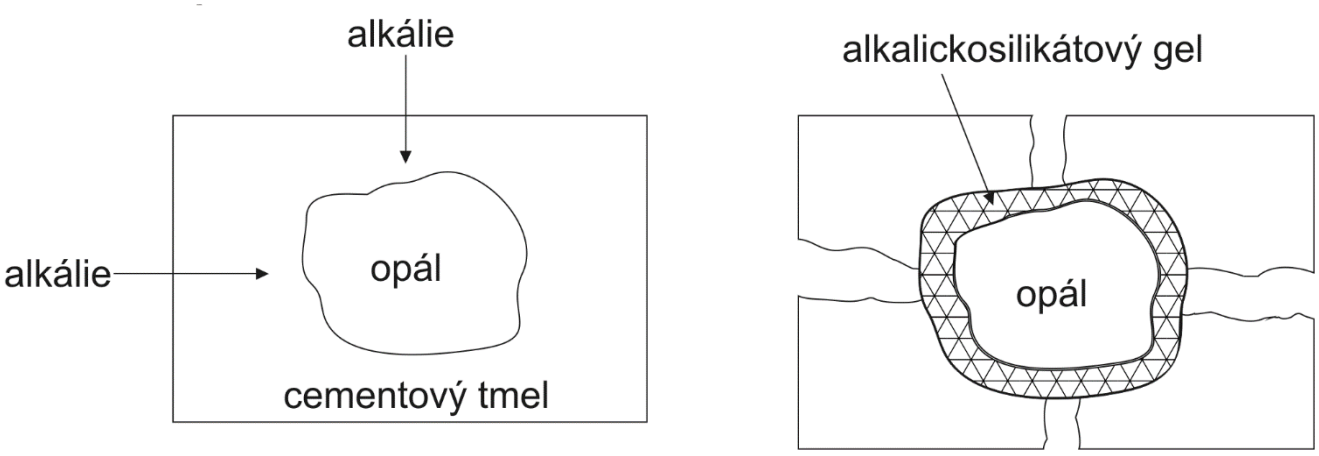
$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2\ NaOH \longrightarrow \underset{\text{nerozp.}}{CaCO_3} + \underset{\text{rozp.}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{nerozp.}}{Mg(OH)_2}$$

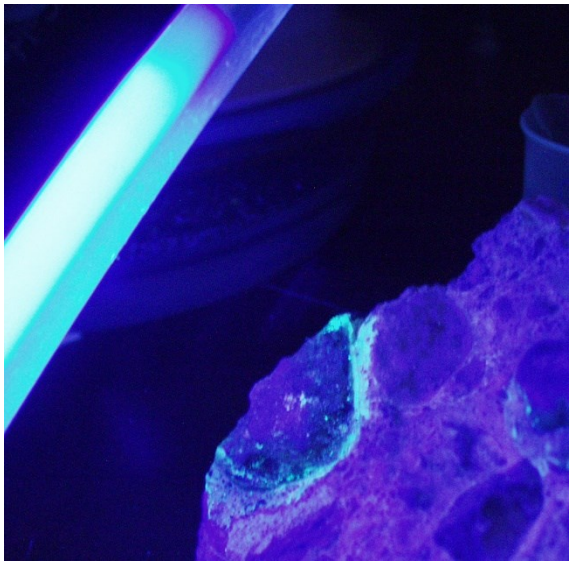
Vznik objemných sloučenin

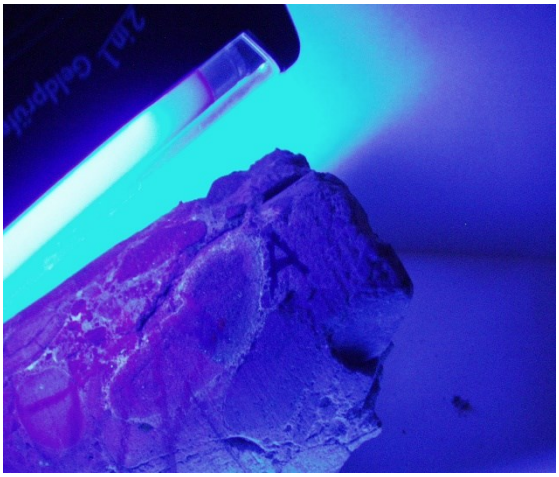
➢ **Alkáliové rozpínání kameniva -** tvorba alkalicko-silikátového gelu

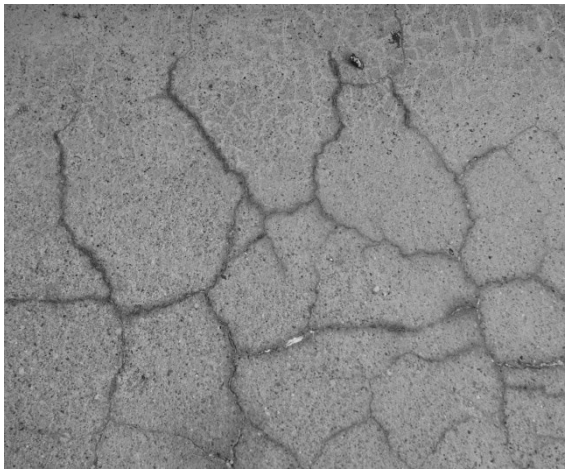
➢ při použití kameniva s amorfním SiO_2 (opál, chalcedony) →

→ alkalickosilikátový gel ⇒ snížení pevnosti betonu (až rozpad)









Ochrana betonu proti korozi

primární (především!)

- složení směsi
- technologie výroby a ošetřování betonu
- použití přísad a příměsí

sekundární – provádí se nátěry a stěrkami

- asfaltovými
- na bázi organokřemičitých sloučenin
- na bázi makromolekulárních látek
- olejových emulzí
- vrstvou omítky vápenocementové nebo cementové

Složení směsi pro výrobu cementu

- normativní dokument – EN 206
- návrh betonové směsi s ohledem na prostředí a požadovanou životnost
- záměsová voda nesmí obsahovat korozivní sloučeniny a soli

Technologie zpracování betonu

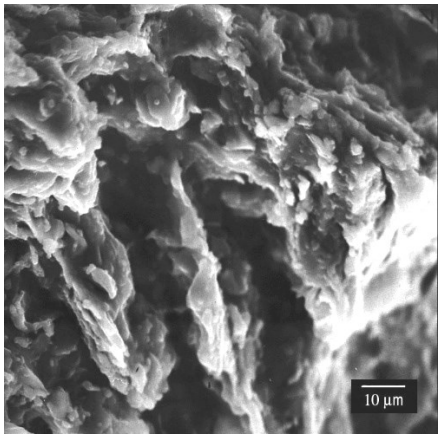
- způsob výroby, ukládání a hutnění betonu
- ošetřování betonu ⇒ dostatečné množství vody k hydrataci i v povrchové vrstvě ⇒ kropení betonu

Chemické přísady

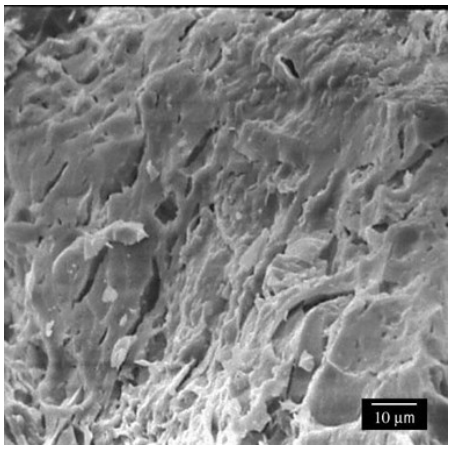
- přidávají se v malém množství (do ~ 5%)
- zvyšují hutnost, vodonepropustnost, mrazuvzdornost atd.
- plastifikátory – snížení w/c
- těsnící přísady a hydrofobizátory – snížení propustnosti betonu
- provzdušňovací přísady ("air entraining agent" AEA) – vznik kulových pórů ⇒ zvýšení mrazuvzdornosti

Degradace cihlářských výrobků

- suroviny - kaolinit, montmorillonit, halloysit a illit + ostřiva ⇒ zpracovaná směs ⇒ výpal 820 až 900 °C, klinker – 1 100 °C



SEM cihly



SEM klinkeru

➢ nasákavost – závisí na velikosti a otevřenosti pórů a ovlivňuje mrazuvzdornost a transport solí
- cihla – 25 až 35 %
- klinker – cca 6 %

⇒ klinker je mrazuvzdornější než cihla – lze ho použít pro exteriérové aplikace,
cihla se po několika zmrazovacích cyklech, je-li vystavena vlhkosti, rozpadne

Neomítnuté zdivo porušené mrazem

➢ poškození cihel a cihelného zdiva:
- krystalizací solí
- rekrystalizací solí

➢ zdroj solí v cihelném střepu
- ze suroviny
- z podzákladí
- z okolního ovzduší

➢ soli v surovině – kalcit ($CaCO_3$), sádrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), síran hořečnatý ($MgSO_4$), Glauberova sůl ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), vanadylové sloučeniny

→ vznik výkvětů – bílé (sírany), žluté (chromany), zelenožluté (vanadylové sloučeniny)

Bílé výkvěty Na_2SO_4 na povrchu cihelného zdiva

- sírany z cihel – pokud zdící malta obsahuje cement → ettringit
- zrna vápence → po vypálení CaO – *cicváry* – při zvlhčení → $Ca(OH)_2$ ⇒ větší objem, krystalizační tlak

Fyzikálně-chemické principy degradace

- transport a krystalizace solí v pórech ⇒ krystalizační tlak

Sloučenina	**Krystalizační tlak [MPa]**
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	28,2
$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	10,5
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	7,2

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	7,8
NaCl	55,4

- rekrystalizace, při níž vznikají sloučeniny s vyšším obsahem vody

Výchozí sloučenina	*Konečný produkt*	*Tlak [MPa]*
$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	160
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	64