KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
ARCHITEKTŪROS IR STATYBOS INSTITUTAS

Bronius Vektaris, Vytis Vilkas

BETONO TVARUMAS

Betono sulfatinė ir šarminė korozija, atsparumas šalčiui ir karbonizacijai. Tyrimai ir prevencinės priemonės

Monografija

TECHNOLOGIJA
KAUNAS • 2006

UDK 691.3:666.9
Ve81

BETONO TVARUMAS
Monografija

STABILITY OF CONCRETE
Monograph

Monografijoje nagrinėjamos cementinio betono ilgaamžiškumo problemos – atsparumas sulfatinei ir šarminei korozijai bei šalčiui. Taip pat nagrinėjama karbonizacijos įtaka. Čia išdėstyti autorių atliktų tyrimų rezultatai ir metodai. Nustatyta, kad, naudojant Lietuvoje gaminamus portlandcemenčius, galima padidinti betonų atsparumą minėtiems poveikiams, taikant vietinės karbonatinės opokos priedą bei kitas lengvai prieinamas medžiagas.

Ši knyga bus naudinga statybos studijų doktorantams ir mokslininkams, projektuotojams, statybos specialybes studijuojantiems studentams, statybos įmonių darbuotojams bei statinių savininkams.

Autoriai dėkoja Architektūros ir statybos instituto Vadovybei, Statybinių medžiagų ir konstrukcijų laboratorijos darbuotojams, ypač dr. A.Kaziliūnui už paramą parengiant šią monografiją.

Recenzavo: doc. dr. Gintautas Skripkiūnas,
dr. Jūratė Čėsnienė

© B. Vektaris, V. Vilkas,
2006

ISBN 9955-25-158-1

TURINYS

ĮVADAS……...…….…… 5

1 skyrius SULFATINIŲ VANDENŲ POVEIKIAI BETONUI ……. 8
1.1 Sulfatinės korozijos esmė ……..……. 8
1.2 Šlakinio cemento ypatumai .....…. 14

2 skyrius APLINKOS AGRESYVUMO ĮVERTINIMO KRITERIJAI .....……..……... 21

3 skyrius REIKALAVIMAI CEMENTUI …… 27

4 skyrius BETONO ARBA CEMENTINIO AKMENS ATSPARUMO SULFATINEI KOROZIJAI NUSTATYMO METODAI .....……. 33

5 skyrius BETONO ATSPARUMAS ŠALČIUI …….. 37
5.1 Atsparumo šalčiui nustatymas tūriniu metodu..... 39
5.2 Atsparumo šalčiui nustatymas vienpusiu šaldymu 43

6 skyrius HIDRAULINIŲ PRIEDŲ ĮTAKA BETONO ATSPARUMUI SULFATINEI KOROZIJAI IR ŠALČIUI .....…… 51
6.1 SiO_2 mikrodulkių priedo įtaka 51
6.2 SiO_2 mikrodulkių ir kitų hidraulinių priedų aktyvumo nustatymo pagreitintas metodas …… 59
6.3 SiO_2 mikrodulkių įtaka smulkiagrūdžiui betonui .. 66
6.3.1 Išvados…… 73
6.4 Karbonatinių ir hidraulinių priedų įtaka betono atsparumui sulfatinei korozijai ..…….. 74
6.4.1 Priedų įtaka betono stipriui……... 78

6.4.2 Betono deformacijos ir masės pokyčiai sulfatinėje aplinkoje..... 80
6.4.3 Atsparumo šalčiui tyrimas…….. 84
6.4.4 Struktūriniai ir cheminiai tyrimai……... 88
6.5 Išvados……..... 94

7 skyrius BETONO ŠARMINĖ KOROZIJA .....…... 96
7.1 Išvados……..…….. 108
7.2 Betono šarminės korozijos tyrimo metodai…..... 108

8 skyrius BETONO ATSPARUMO SULFATINEI KOROZIJAI IR ŠALČIUI TYRIMO PAGREITINIMAS .....……. 116
8.1 Išvados……. 123

9 skyrius OPOKOS PRIEDO KIEKIO ĮTAKA ……. 124
9.1 Išvados……. 130

10 skyrius BETONO KARBONIZACIJA……. 131

11 skyrius BENDROSIOS IŠVADOS IR PREVENCINĖS PRIEMONĖS …...…… 137
11.1 Bendrosios išvados……. 137
11.2 Prevencinės priemonės……... 139

LITERATŪRA .....……. 141

Summary…..... 150

Резюме..... 156

ĮVADAS

Betonas yra ilgaamžiška ir tvari medžiaga. Tačiau dažnai pasitaiko sunkiai paaiškinami eksploatuojamų betono ir gelžbetonio konstrukcijų suirimo ir dėl to įvykstančių avarijų atvejai: suyra gelžbetoninės užtvankos, tuneliai, tiltai, viadukai, aikščių grindinys, pastatų pamatai ir sienos bei perdengimai. Betonas suyra dėl betono gamybai panaudotų netinkamų medžiagų, kurios sukelia betono šarminę koroziją, technologinių pažeidimų ir dėl klimato poveikio, išryškinančio nepakankamą atsparumą šalčiui ir cheminiams poveikiams.

Eksploatacijos metu betono ir gelžbetonio konstrukcijas veikia įvairūs fizikiniai- mechaniniai ir fizikiniai–cheminiai veiksniai. Ypatingai aktyviai betoną ardo cheminė agresyvi aplinka, dėl kurios kinta betono struktūra ir jo savybės, mažėja betono stiprumas. Betono atsparumas agresyvios aplinkos poveikiams lemia iš jo pagamintų konstrukcijų ilgaamžiškumą.

Viena iš labai dažnai sutinkamų vandens agresyvumo betonui priežasčių yra sulfatų poveikiai.

Sulfatų jonų kiekis upių vandenyje gali svyruoti nuo 50 mg/l iki 4000-5000 mg/l mineraliniame vandenyje. Pramonės įmonių nutekamuosiuose vandenyse sulfatų jonų gali būti 5000 – 10000 mg/l. Betoną veikia rūgštūs lietūs, jūros vandenyje esantys sulfatai bei natūraliai dirvoje esantys arba gruntiniame vandenyje ištirpę natrio, kalio, kalcio arba magnio sulfatai. Garuojant nuo betono paviršiaus vandeniui, sulfatai gali akumuliuotis. Jų koncentracija didėja, ir sulfatai gali sukelti betono koroziją. Betono sulfatinė korozija gali vykti ir pramoninės paskirties pastatuose bei nutekamųjų vandenų valymo įrenginiuose, kuriuose vandenų mineralizacijos lygis aukštas.

Statant gelžbetoninius vandenvalos arba jūrų uostų įrenginius, paprastai rekomenduojama naudoti cementą, atsparų sulfatams. Tokio cemento klinkeryje yra ribojami trikalcio silikato (C_3S), trikalcio aliuminato (C_3A) ir taip pat trikalcio aliuminato +

tetrakalcio aliumoferito (C_4AF) mineralų kiekiai. Tačiau naudojant tinkamos sudėties granuliuotų šlakų arba aktyviuosius mineralinius priedus, reikalavimai cemento sudėčiai yra ne tokie griežti: C_3S ir $C_3A + C_4AF$ kiekiai nenormuojami, o C_3A kiekis klinkeryje gali kartais siekti 8% ir daugiau [1].

Aktyviųjų betono priedų teigiama įtaka yra žinoma. Priedai gali ne tik sujungti betone laisvąsias kalkes, kurios susidaro cementui kietėjant, bet ir gerina betono savybes. Panašiai veikia ir Stoniškio karbonatinė opoka, kurioje yra apie 40-50% opalinės kilmės SiO_2 ir maždaug tiek pat smulkiadispersinio $CaCO_3$. Rekomenduojami ir SiO_2 mikrodulkių bei klinties priedai. Tačiau įvairių autorių duomenys apie šių priedų įtaką betono savybėms yra gana prieštaringi. Be to, kai kurie priedai gali mažinti betono atsparumą šalčiui.

Šiame darbe išnagrinėta norvegiškų ir ukrainietiškų SiO_2 mikrodulkių ir karbonatinės opokos bei aukštakrosnių granuliuoto šlako priedų įtaka betono sulfatinei korozijai ir atsparumui šalčiui, naudojant įprastinius 1-osios ir 2-osios grupės Lietuvoje gaminamus portlandcemenčius, kurie paprastai yra neatsparūs sulfatų poveikiui. Taip pat nagrinėjama betono šarminė korozija ir karbonizacija. Betono irimas dėl armatūros korozijos nenagrinėjamas, nes tai yra kitos temos objektas. Taip pat nenagrinėjamas betono irimas dėl rūgščių poveikio, nes betonai su įprastiniais cementais yra rūgštims neatsparūs ir be išorinės apsaugos negali būti naudojami rūgščioje aplinkoje.

Betono destrukcijos pobūdis dėl sulfatinės ir šarminės korozijos bei šalčio poveikių yra panašus. Betonas suyra dėl didelių įtempių, kurie pasireiškia dėl neleistinų betono deformacijų, kai kinta jo tūris. Todėl praktikoje dažnai būna nelengva nustatyti gelžbetoninių konstrukcijų irimo priežastis. Suirusio betono bei sukorodavusios armatūros atvejai dažniausiai priskiriami šalčio arba cheminiams poveikiams. Bet ar tai visada teisinga? Šios monografijos autoriai tikisi, kad leidinys prisidės prie gilesnio betono destrukcijos reiškinių pažinimo ir, siekiant

pagaminti tvarų betoną, leis tikslingai taikyti prevencijos priemones.

Santrumpos ir simboliai

A – aliuminio oksidas Al_2O_3;
C – kalcio oksidas CaO;
CH – kalcio hidroksidas $Ca(OH)_2$;
C_3S – trikalcio silikatas $3CaO{\cdot}SiO_2$;
C_2S – dikalcio silikatas $2CaO{\cdot}SiO_2$;
C_3A – trikalcio aliuminatas $3CaO{\cdot}Al_2O_3$;
C_4AF – tetrakalcio aliuminio feritas $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$;
aq – vanduo;
CSH – kalcio hidrosilikatas $nCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}mH_2O$;
C/S – kalcio oksido ir silicio dioksido molių santykis (CaO/SiO_2);
F – geležies oksidas Fe_2O_3;
Ms – smėlio stambumo modulis;
NMS – norvegiška mikrosilika;
ppm – promilės;
UMS – ukrainietiška mikrosilika;
V/C – vandens ir cemento masių santykis;
SH – silicio dioksido gelis.

Standartai:
LST EN – Europinis Lietuvos standartas;
LST – Lietuvos standartas;
LSTL – Lietuvos laikinasis standartas;
ASTM – JAV standartas;
GOST – Rusijos standartas.

1 skyrius. SULFATINIŲ VANDENŲ POVEIKIAI BETONUI

1.1 Sulfatinės korozijos esmė

Sulfatinė korozija yra destruktyvus procesas, kurio metu labai didėja kietosios medžiagos tūris. Nurodoma [2, 3, 4], kad betono gamybai naudojant įprastinės sudėties cementą, nuo sulfatų poveikio betono eksploatacijos metu jame gali susidaryti gipsas, etringitas ir kiti plėtrieji junginiai, kurie betoną ardo.

1) Vandenyje esantys sulfato jonai skverbiasi į betoną ir sukietėjusio betono porose reaguoja su laisvosiomis kalkėmis, sudarydami gipsą, kuriam kristalizuojantis, betono porose kietosios fazės tūris didėja 2,34 karto [1].

Jei agresyvus tirpalas yra Na_2SO_4:

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH \quad (1.1)$$

Jei $MgSO_4$:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Mg(OH)_2 \quad (1.2)$$

2) Sulfato jonai reaguoja su trikalcio aliuminio hidratu, susidaro etringitas ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), tūris padidėja 4,8 karto [1].

T.Torvaldsonas [5] nurodo, kad sulfato jonai reaguoja su kietosios fazės paviršiuje esančiu hidroaliuminatu ir sudaro trisulfatinį kalcio hidroaliuminatą. Tokiu atveju kietosios medžiagos tūris, lyginant su pradinės kietosios medžiagos tūriu, padidėja 5,1 karto. Todėl betone dėl vidinių įtempių susidaro mikroplyšiai, dėl kurių betonas gali suirti.

Pagal A.Mituzo [6] pasiūlytą portlandcemenčio hidratacijos schemą hidratacijos procesas vyksta taip:

$$C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF + CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{aq} [nCaO \cdot SiO_2 \cdot aq]\ (\text{T-gelis}) +$$

$$+ \{Ca_3[Ca_3Al_2(SiO_3)_3(OH)_{12}] \cdot aq\}\ (\textit{Kompleksas } X_1) + \{Ca_3[Ca_3(Al,Fe)_2(SiO_3)_3(OH)_{12}] \cdot aq\}\ (\textit{Kompleksas } X_2) +$$

$$+ C_3A \cdot 3(1)CaSO_4 \cdot aq + C_3(A,F) \cdot 3(1)\, CaSO_4 \cdot aq + C_4A \cdot aq + C_4AF \cdot aq +$$

$$+ CH + mCaO(SiO_2)_{kond} \cdot aq \qquad (1.3)$$

Kompleksas X_1 susidaro reakcijoje 1.3, dalyvaujant C_3A, o X_2 – dalyvaujant C_4AF. Kompleksas X_2 sulfatams atsparus, o X_1 visiškai suyra:

$$Ca_3[Ca_3(Al,Fe)_2(SiO_3)_3(OH)_{12}] \cdot aq \xrightarrow[Ca^{2+}]{SO_4^{2-}} C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot aq + xCaO \cdot ySiO_2 \cdot aq \qquad (1.4)$$

Vykstant reakcijai 1.4, sukietėjusiame betone susidaro antrinis etringitas, kuris dėl tūrio padidėjimo sukelia vidinius įtempius. Be to, reakcijos produktai neturi rišamųjų savybių, todėl betono stipris mažėja, ir betonas gali suirti.

Kaip nurodoma [6], į kompleksą X_1 įeina 60 % cemente esančio C_3A. Kita dalis yra $C_{4(2)}AH_x$ sudėtyje. Sukietėjusiame betone gali būti ir kubinio C_3AH_6. Šie junginiai taip pat gali reaguoti su SO_4^{2-} ir ardyti betoną.

Kad šios reakcijos vyktų, reikia laisvųjų kalkių. Kaip teigiama [6], sukietėjusiame cemento akmenyje CaO yra (18–20)% klinkerio masės, o anot [7], atsižvelgiant į cemento hidratacijos laipsnį (α = 0,5–1,0), gali būti nuo 11% iki 22 % $Ca(OH)_2$. Pagal [8, 9] nustatytas laisvų kalkių kiekis nuo 14% iki 17%.

Autoriai [10] teigia, kad betone gali susiformuoti dviejų rūšių etringitas: pirminis kristalinės prigimties, susidarantis ankstyvose cemento hidratacijos stadijose, ir antrinis kitokios morfologijos, susiformavęs vėlesnėse stadijose (po 6 arba daugiau

mėnesių), persikristalizuojant pradiniams komponentams (SO_4^{2-}, Al^{3+} ir Ca^{2+}), kurie yra betono porose esančiame tirpale dėl drėkinimo ir džiovinimo procesų kaitos, veikiant aplinkai ir be sulfatų jonų.

Tačiau autorių nuomonės skiriasi ir dėl etringito susidarymo sąlygų, ir su tuo susijusių cementą ardančių įtempių atsiradimo. Egzistuoja dvi pagrindinės etringito susidarymo teorijos: 1) etringitas susidaro vykstant topocheminei reakcijai, ir kristalų augimas sukelia osmosinį slėgį; 2) kieti produktai (tarp jų ir etringitas) formuojasi iš skystos fazės, kai tirpalas persotinimas [3, 7].

Yra duomenų [1, 18], kad etringito susidarymas nėra pagrindinė sulfatinės korozijos priežastis, nes, tiriant $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ir $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2$ tešlų bandinius, plėtėsi tik antroji, kalkių turinti sistema.

Laisvųjų kalkių vaidmuo reiškiasi susidarant C_4AH_{13}:

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \qquad (1.5)$$

$$C_4AF + 4CH + 22H \rightarrow C_4AH_{13} + C_4FH_{13} \qquad (1.6)$$

C_4AH_{13} susidarant kietojoje fazėje, ji plečiasi. Be to, plėtimasis vyksta, kaip minėta, ir susidarant gipsui.

Betono porose susidaręs (pagal 1.I lygtį) natrio šarmas mažina $Ca(OH)_2$ koncentraciją ir padidina tirpumą C_4AH_{13}, kuris gali reaguoti su SO_4^{2-}:

$$C_4AH_{13} + SO_4^{2-} + aq \rightarrow C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12} + 2OH^- + aq \qquad (1.7)$$

Dėl susidarusio monosulfato tūris didėja 14%, todėl kietojoje fazėje atsiranda įtempių.

Autorius [11] tyrimuose, paveikęs 1 ir 2 grupių cementinės tešlos bandinius 5% koncentracijos Na_2SO_4 tirpalu, palaikydamas pastovų pH = 6, pagrindiniais produktais rado gipsą ir etringitą.

Anot autoriaus, gipso kiekis buvo daug didesnis negu etringito, pastarasis negalėjo būti bandinių suirimo priežastis.

Autoriai [2, 12] nurodo, kad etringitas gali arba negali būti bandinio supleišėjimo priežastis, tai labai priklauso nuo fizikinių-cheminių šių aplinkos sąlygų etringito formavimosi metu: temperatūros ir drėgmės, sistemos sudėties ir koncentracijos, bendro poringumo ir t.t. Etringitas yra nestabilus aplinkoje, kurioje yra mažai laisvųjų kalkių ir kai pH yra mažesnis negu 11,5 – 12. Esant žemam pH, etringitas suskyla į gipsą. Nors gipso susidarymas yra svarbus, bet taip pat nėra aiškių įrodymų, kad vien dėl jo betonas pradeda irti [13].

Anot William G. Hime ir Bryant Mather [4], etringito ir gipso susidarymas gali būti ne vienintelė betono destrukcijos priežastis, nes jų tūris gali būti ne didesnis negu reakcijoje dalyvaujančių komponentų tūris. Tai priklauso nuo jų susiformavimo sąlygų. Betono supleišėjimą gali sukelti ir kiti junginiai, susidarantys veikiant sulfatams. Žinoma, kad betono sulfatinės korozijos mechanizmui ir betono destrukcijos tipui didelę reikšmę turi katijonas [1, 4, 14, 15]. Nurodoma tokia sulfatų tirpalų, priklausanti nuo jų katijonų, pasiskirstymo pagal agresyvumą eilė: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+.

Anot [4], kai agresyvus tirpalas yra natrio sulfatas, betone gali vykti tokia reakcija :

$$Na^+ + SO_4^{2-} \text{ (vandeninis)} \rightarrow Na_2SO_4 \text{ (kietas)} \qquad (1.8)$$

Šis ardymo mechanizmas kartais vadinamas ,,druskų kristalizacija” ir paprastai apima pakartotinį kieto natrio sulfato ištirpimą ir, vandeniui išgaravus, persikristalizavimą betono porose ant betono komponentų paviršiaus. Kietas Na_2SO_4 gali būti absorbuotas betono paviršiuje, kristalizuotis ir, kai vanduo išgaruoja, gali būti osmosinio slėgio priežastis.

Keičiantis temperatūrai ir santykiniam drėgniui, gali vykti tokia reakcija:

$$Na_2SO_4 + 10\ H_2O \leftrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O \qquad (1.9)$$
tenarditas *mirabilitas*

Dėl šios reakcijos atsiranda didelės deformacijos, ardančios betoną.

Kai betoną veikia magnio sulfato tirpalai, magnio hidroksido ir gipso susidarymo reakciją (lygtis 1.2) lydi etringito susidarymas. Analogiškai natrio sulfatui, vykstant "druskų kristalizacijos" procesui, magnio sulfatas gali taip pat būti betono korozijos priežastis:

$$Mg^{2+} + SO_4^{2-}\ \text{(vandeninis)} \rightarrow MgSO_4\ \text{(kietas)} \qquad (1.10)$$

Vykstant hidratacijai, galimos plėtimosi deformacijos:

$$MgSO_4 + H_2O \leftrightarrow \underset{kizeritas}{MgSO_4 \cdot H_2O} + 5\ H_2O \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow \underset{heksahidratas}{MgSO_4 \cdot 6H_2O} + H_2O \leftrightarrow \underset{epsomitas}{MgSO_4 \cdot 7H_2O} \qquad (1.11)$$

Tačiau epsomito dehidratacija vyksta tik esant >70°C temperatūrai, taigi reversijos reakcija neturėtų vykti. Magnio sulfato agresyvumą autoriai [1, 4] aiškina ne tik reakcijos metu gipso susidarymu, bet ir mažu magnio hidroksido–brusito tirpumu. Brusitas sudaro netirpią plėvelę, kuri, jeigu ji būtų vientisa ir nepažeista, galėtų apsaugoti betoną nuo tolesnės sulfatų agresijos. Tačiau jeigu reakcijos metu sureaguoja visos laisvosios kalkės, mažėja tirpalo pH. Pusiausvyros (pH) atstatymui vyksta kalcio hidrosilikatų ir hidroaliuminatų hidrolizė, išsiskiria kalcio hidroksidas, kuris reaguoja su magnio sulfatu, ir susidaro gipsas. Dėl to mažėja pH, vystosi tolesnė kalcio hidrosilikatų hidrolizė [1]. Kalcio hidroaliuminatas reaguoja su magnio hidroksidu. Reakcijos metu susidaro nepastovus kalcio hidroaliuminatas, kuris

skyla magnio sulfato aplinkoje [1]. Taip pat gali susidaryti ir rišamųjų savybių neturintys magnio hidrosilikatai [13]:

$$xMg(OH)_2 + ySi(OH)_2 \rightarrow xMgO{\cdot}ySiO_2{\cdot}nH_2O \qquad (1.12)$$

Amonio sulfato agresyvumą autoriai [1, 2, 15] aiškina taip: jam sureagavus su kalcio hidroksidu, susidaręs amoniakas pasišalina, ir reakcija tampa negrįžtama.

Didelę reikšmę betonų korozijai turi sulfatų koncentracija [16, 17]. Autoriai [17] cituoja J.Biczok [19], kuris teigia, kad sulfatų ir betono komponentų reakcija kinta, keičiantis tirpalo koncentracijai. Kai betoną veikia nedidelės koncentracijos (<1000 ppm SO_4^{2-}) Na_2SO_4 tirpalai, pirminis reakcijos produktas yra etringitas, kai didesnės koncentracijos (> 8000 ppm SO_4^{2-}) tirpalai, pagrindinis reakcijos produktas yra gipsas. Tarpinės koncentracijos (1000-8000 ppm SO_4^{2-}) tirpalų poveikyje betone randamas ir etringitas, ir gipsas. Dėl magnio sulfato tirpalų poveikio betone randamas etringitas, kai tirpalo koncentracija yra nedidelė (< 4000 ppm SO_4^{2-}), dėl tarpinės koncentracijos (4000-7500 ppm SO_4^{2-}) tirpalų poveikio betone pastebimas etringito ir gipso formavimasis, o magnezinė korozija pastebima, kai veikia didelės koncentracijos (> 7500 ppm SO_4^{2-}) tirpalai.

Autoriai [1, 20] nurodo, kad sulfatinei korozijai turi reikšmės ir kiti elektrolitai tirpale. Sulfatinių gamtinių vandenų agresyvumui turi įtakos vandens kietumas (bikarbonatų kiekis), kuris lėtina korozijos intensyvumą [1]. Autoriai aiškina, kad dėl šio reiškinio betono paviršiuje susidaro brusito ir kalcito plėvelė. Be to, [20] CO_2 didina sulfatų difuziją iš sulfatų-chloridų tirpalo. Sulfatų difuzija apibrėžiama tokiomis lygtimis:

be CO_2 $\log (D_{\text{effective sulfate}}) = 6{,}6543 - 0{,}7626 \log t$; (1.13)

su CO_2 $\log (D_{\text{effective sulfate}}) = 6{,}2873 - 0{,}8559 \log t;$ (1.14)

čia:

t – laikas (mėnesiais),

$D_{\text{effective sulfate}}$ – sulfatų difuzijos koeficientas.

Esant žemai temperatūrai nuo 0 iki +5°C, dėl natrio sulfatų tirpalų poveikio ir esant CO_3^{2-} jonams, gali susiformuoti taumazitas ($CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaSiO_3 \cdot 15H_2O$). Taumazitas susidaro vykstant reakcijai tarp CSH, SO_4^{2-}, CO_2 arba CO_3^{2-} ir vandens [21, 86]. Be to, jis gali susidaryti ir iš etringito, su kuriuo gali sudaryti kietus tirpalus. Po taumazito susidarymo gali susidaryti brusitas ir antrinis gipsas, dėl kurio suyra CSH ir hidratuotos pastos struktūra [22, 101-103].

1.2. Šlakinio cemento ypatumai

Portlandcemenčio atsparumą sulfatinei taip pat ir šarminei korozijai didina aukštakrosnių granuliuoti šlakai, kurie gaunami staigiai atvėsinant ketaus arba kitų metalų aukštakrosnių šlakus. Pagal Europos cemento standartą LST EN 197-1 naudojamame šlake turi būti ne mažiau kaip du trečdaliai stiklo būvio medžiagos. CaO, MgO ir SiO_2 kiekių suma turi sudaryti ne mažiau kaip 2/3 šlako masės, o (CaO + MgO)/SiO_2 masių santykis turi būti didesnis negu 1,0.

ASTM C989 šlakų aktyvumo indeksą procentais apibrėžia kaip vidutinio šlakinio cemento (50% šlakų ir 50% portlandcemenčio) skiedinio stiprio gniuždant santykį su vidutiniu portlandcemenčio skiedinio stipriu gniuždant, sukietėjus bandiniams tomis pačiomis sąlygomis. Pagal tai šlakai skirstomi į tris klases: 80, 100 ir 120 klases. R.D.Hooton ir J.J.Emery [73] stebėjo, kaip šlakinio cemento aktyvumui turi įtakos stiklo fazės

kiekis šlakuose, jų cheminė ir mineraloginė sudėtis, sumalimo smulkumas, numatomas aktyvacijos tipas.

Konsta-Gdoutos ir Shah [80] nustatė, kad net tokias atliekas, kaip, pavyzdžiui, cemento degimo krosnies dulkes galima sėkmingai utilizuoti, aktyvuojant granuliuotą šlaką. Cemento degimo krosnių dulkių-šlako betonas turėjo tinkamą rišimosi laiką, stabilią temperatūros kilimo dinamiką ir pasiekė projektines fizikines mechanines charakteristikas [23, 24].

GOST'e 3476 nurodoma, kad aukštakrosnių šlako kokybės rodiklis nustatomas taip:

Kai MgO kiekis mažesnis kaip 10%:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2} \qquad (1.15)$$

o kai MgO ≥ 10 %:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10)} \qquad (1.16)$$

Šio kokybės rodiklio skaitmeninė reikšmė turi būti ne mažesnė kaip 1,65 pirmos, 1,45 antros ir 1,20 trečios rūšies šlakui. Al_2O_3 turi būti ne mažiau kaip (7,5-8,0)%, MgO ne daugiau kaip 15%, TiO_2 ne daugiau kaip 4%, ir MnO ne daugiau kaip 2% pirmos, 3% antros ir 4% trečios rūšies šlakui.

Taip pat nurodoma, kad elektrotermofosforinių granuliuotų šlakų sudėtyje SiO_2 turi būti ne mažiau 38%, CaO + MgO ne mažiau 43% ir P_2O_5 ne daugiau kaip 2,5%.

Granuliuojant šlakus, jie išlydyti veikiami vandeniu ir šaltu oru. Šlakams sustingus, juose esantis beveik visas CaO, MgO, Al_2O_3 ir SiO_2 būna stiklo būklės. Šlakai išdžiovinami ir malami

kartu su portlandcementiniu klinkeriu. Šarmų bei sulfatų tirpalų sužadinti tokie šlakai hidratuojasi ir kietėja.

Pagal daugelio autorių duomenis granuliuotų šlakų veikimas cementinėse sistemose yra toks pat kaip pucolaninių priedų. Tačiau šlakai skiriasi nuo kitų pucolanų, nes jie patys savaime gali kietėti. Nustatyta, kad aukštakrosnių šlako, sumaišyto su portlandcemenčiu ir užpiltu vandeniu, hidratacijos pagrindinis produktas iš esmės lygiai toks pat kaip ir portlandcemenčio, t. y. kalcio hidrosilikatas (CSH).

Granuliuoto aukštakrosnių šlako hidratacijos produktai paprastai yra gelio pavidalo, priešingai negu portlandcemenčio. Tai irgi didina granuliuoto aukštakrosnių šlako cementinės tešlos tankumą.

Granuliuoto aukštakrosnių šlako hidratacija portlandcemenčio aplinkoje didžiąja dalimi priklauso nuo stikliškos šlako struktūros išskaidymo ir ištirpdymo hidroksilo jonais, išlaisvintais portlandcemenčio hidratacijos metu.

Hidrolizuojantis granuliuotam aukštakrosnių šlakui, jis reaguoja su šarmais ir kalcio hidroksidu, sudarydamas papildomą kalcio hidrosilikatą (CSH).

Aukštakrosnių šlakuose CaO, SiO_2, Al_2O_3 ir MgO suma sudaro nuo 90% iki 95% visos masės. Be to, juose šiek tiek yra MnO, FeO, CaS, FeS ir kitų oksidų bei sulfidų. Taigi didelę šlakų dalį sudaro tie patys oksidai, kurie yra ir portlandcemenčio sudėtyje, tik čia yra kitoks jų kiekių santykis.

Cheminę šlakų sudėtį apibūdina bazingumo modulis, kuris šiuo atveju išreiškiamas taip:

$$M_b = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \qquad (1.17)$$

Pagal bazingumo modulį šlakai skirstomi į bazinius ($M_b \geq 1$) ir rūgštinius ($M_b < 1$). Vienas iš aktyviausių šlakų komponentų yra

Al_2O_3, todėl jo pirmos rūšies šlakuose turi būti ne mažiau kaip 8%.

Aukštakrosnių šlakų fazinė sudėtis ir savybės labai priklauso nuo jų aušinimo greičio. Iš lėto aušinti baziniai šlakai išsikristalina. Šiuose šlakuose susidaro dikalcio silikatas (β ir γ $2CaO{\cdot}SiO_2$), rankinitas ($3CaO{\cdot}2SiO_2$), pseudovolastonitas ($\alpha CaO{\cdot}SiO_2$), melilitas (gelenito $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ ir okermanito $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ kietasis tirpalas) ir kiti kristalai, tai priklauso nuo jų cheminės sudėties. Dauguma jų, būdami normalios temperatūros, su vandeniu nereaguoja, todėl neturi rišamųjų savybių. Rūgštiniai šlakai ir lėtai aušinami mažai išsikristalina, įgaudami stiklo būseną. Greitai aušinami šlakai peršaldomi, todėl nespėja išsikristalinti, ir pagrindinė sustingusi jų dalis būna stiklo būsenos. Tokiuose šlakuose stiklo fazė sudaro nuo 90% iki 96% visos masės. Kitą dalį sudaro melilito, gelenito, anortito, volastonito ir kitų junginių kristaliukai. Bet koks stiklas yra metastabilus ir tam tikromis sąlygomis yra linkęs pereiti į stabilesnę – į kristalo būseną. Greitai ataušintiems šlakams rišamąsias savybes galima sužadinti šiais aktyvatoriais: kalkėmis, klinkeriu (jam kietėjant atsiranda kalcio hidroksido), sulfatais (gipsu, anhidritu).

Atskirų šlako komponentų įtaka ir vaidmuo šlakinio cemento savybėms yra skirtingas. Al_2O_3 didina šlako hidraulinį aktyvumą, tačiau sulfatams atspariam šlakiniam cementui šio oksido kiekis yra ribojamas. Pagal GOST'ą 22266 šlake, kuris skirtas šlako portlandcemenčiui, Al_2O_3 kiekis neturi būti didesnis kaip 8%, o skirtas šlakiniam cementui Al_2O_3 kiekis neturi būti didesnis kaip 12%.

Įvairiai vertinamas MgO vaidmuo. Kai MgO kiekis šlake yra nuo 8% iki 10%, jis iš dalies pakeičia CaO ir cemento savybių neblogina. Kai MgO kiekis pasiekia 15% ir daugiau, šlako aktyvumas mažėja. Taip pat yra duomenų, kad, didėjant MgO kiekiui, mažėja cemento atsparumas $MgSO_4$ tirpalo veikimui.

MnO yra kenksmingas šlakų hidrauliniam aktyvumui, nes jis iš dalies užima CaO vietą ir sudaro mažiau aktyvius junginius. Panašiai elgiasi ir TiO_2, tik jis užima SiO_2 vietą. Todėl pagal rusiškąjį standartą MnO kiekis neturi būti didesnis kaip 2-4%, o TiO_2 kiekis ne didesnis kaip 4%.

CaS, jeigu jo kiekis šlake ne didenis kaip 5%, nekenkia šlako kokybei. Jis reaguoja su vandeniu pagal lygtį:

$$2CaS + 2H_2O \rightarrow Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2 \qquad (1.18)$$

Geležies ir mangano sulfatų būna nedaug. Jie taip pat reaguoja su vandeniu, sudarydami H_2S dujas ir $Mn(OH)_2$, tačiau reakcijos produktų savitasis tankis yra mažesnis negu pradinių medžiagų, todėl didesni FeS arba MnS kiekiai gali sukelti šlako irimą.

Fosforo junginių šlakuose taip pat būna nedaug. Nedideli fosforo junginių kiekiai stabilizuoja $\beta - C_2S$ ir yra naudingi. Tačiau jie lėtina šlakinio cemento rišimąsi. Todėl P_2O_5 kiekis šlake neturi būti didesnis kaip 2,5%. Tokiu būdu, naudojant Rusijos arba Ukrainos metalurgijos kombinatų šlakus, reikia atsižvelgti į tai, kad būtų kaip galima aukštesnis minėtas kokybės rodiklis $K \geq 1{,}2–1{,}65$, $Al_2O_3 \leq 12\%$, $MgO \leq 15\%$, $TiO_2 \leq 4\%$, $MnO \leq 2–4\%$, $P_2O_5 \leq 2{,}5\%$.

Šlakiniam cementui gaminti naudojamas tik toks granuliuotas aukštakrosnių šlakas, kuriame išsikristalinusių dalelių yra ne daugiau 5-30% (kita dalis – stiklišką medžiaga). Šiam produktui keliami ir kiti reikalavimai, pavyzdžiui, svarbus šlako sumalimo smulkumas ir kt. Sumalus granuliuotą aukštakrosnių šlaką, gaunami šviesiai pilki milteliai, kurių tankis 2700-3000 kg/m^3, nedaug mažesnis už portlandcementinio klinkerio tankį 3100-3300 kg/m^3.

Reikia skirti šlako portladcemenčius ir šlakinius cementus. Pagal LST EN 197-1 šlako portlandcemenčiai yra dviejų tipų: CEM II/A-S, kuris susideda iš 80-94% cementinio klinkerio ir

6-20% šlako, taip pat CEM II/B-S, kuris susideda iš 65-79% cementinio klinkerio ir 21-35% šlako. Šlakinis cementas yra trijų tipų: CEM III/A, kuris susideda iš 35-64% cementinio klinkerio ir 36-65% šlako, CEM III/B, kuris susideda iš 20-34% klinkerio ir 36-80% šlako ir CEM III/C, kuris susideda iš 5-19% klinkerio ir 81-95% šlako.

Atspariais sulfatinei korozijai laikomi šlakiniai cementai CEM III/B ir CEM III/C.

Šlakiniam cementui yra būdingos šios, toliau išvardintos savybės.

1. Mažiau išsiskiria hidratacijos šilumos. Hidratuojantis šlakiniam cementui, šilumos išsiskiria mažiau ir per ilgesnį laiko tarpą negu hidratuojantis portlandcemenčiui.

2. Lėtesnė hidratacija ir lėčiau didėja stiprumas. Šlakinis cementas vadinamas latentine hidrauline rišamąja medžiaga, nes jos hidratacijos periodas ir kietėjimo trukmė ištęsti. Jo stipruminės charakteristikos priklauso nuo kietėjimo parų skaičiaus ir kinta kitaip negu portlandcemenčio.

3. Atsparus sulfatų ir chloridų tirpalų poveikiui. Šlakiniame cemente beveik nėra trikalcio aliuminato. Šiam cementui hidratuojantis, susidaro palyginti nedaug kalcio hidroksido, kuris dar reaguoja su šlaku. Dėl to šlakinio cemento akmenyje, veikiamame sulfatų ir chloridų tirpalų (jūros, druskingo gruntinio vandens, nuotekų ir pan.), nesusidaro jį ardančių junginių.

4. Didesnis vandens nepralaidumas. Cementinis akmuo, susidaręs hidratuojantis tinkamai sumaltam šlakiniam cementui, yra tankus ir, laikui bėgant, dar tankėja, jame dominuoja smulkiausios poros, kuriose nesusidaro kapiliarinių jėgų. Dėl to skiediniai ir betonai su šlakiniu cementu yra nepralaidūs vandeniui ir įvairiems druskų tirpalams.

5. Efektyvus apdorojant termiškai. Šlakinis cementas yra ypatingai efektyvi rišamoji medžiaga, kai betoniniai gaminiai su juo kietinami šutinimo kamerose arba net autoklavuose. Garu apdorojamo šlakinio cemento akmens deformacijos apie 3-5

kartus mažesnės negu portlandcementinio akmens, todėl mažesnė tikimybė, kad sukietintuose gaminiuose su šlakiniu cementu susidarys plyšiai.

Šlakinio portlandcemenčio vandens sąnaudos ir rišimosi pradžios bei pabaigos reikalavimai yra tokie patys kaip ir portlandcemenčio. Tačiau šlakinis portlandcementis rišasi kiek lėčiau. Rišimosi trukmė priklauso nuo šlakų cheminės sudėties ir šlakų bei gipso kiekio. Pradiniu laikotarpiu šlakinis portlancementis kietėja lėčiau ir yra jautresnis aplinkos temperatūrai. Pradžioje, esant neaukštai teigiamai temperatūrai, jo rišimasis ir kietėjimas labai lėtėja, o hidroterminėmis sąlygomis – greitėja. Kietėjant šlakiniam portlandcemenčiui, išsiskiria mažiau šilumos. Šlakinis portlandcementis atsparesnis gėlam ir sulfatiniam vandeniui, nes sukietėjusiame šlakiniame portlandcementyje $Ca(OH)_2$ yra mažiau. Šlakinis portlandcementis paprastai vartojamas ten pat, kur ir portlandcementis. Dėl mažesnio šilumos išsiskyrimo bei didesnio atsparumo gėlam ir mineralizuotam vandeniui jis geriau tinka masyviems statiniams ir hidrotechninei statybai. Jo gaminiai gali būti kietinami hidrotermiškai. Jei iš šlakinio portlandcemenčio paruoštas betonas turi kietėti, kai temperatūra žemesnė kaip +10°C, jį reikia apšiltinti.

2 skyrius. APLINKOS AGRESYVUMO VERTINIMO KRITERIJAI

Daugelyje šalių agresyvi aplinka, atsižvelgiant į jos ardantį poveikį, klasifikuojama skirtingai. Europos Sąjungoje betono eksploatavimo aplinka pagal LSTEN 206-1/A1/A2 yra suskirstyta poveikio klasėmis. Jų apibendrintas aprašymas pateiktas 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. *Aplinkos poveikio betonui klasės*

Klasių žymėjimas	Aplinkos agresyvumas	Aplinkos aprašymas	Aplinkos būdingi požymiai ir pavyzdžiai
1	2	3	4
1. Neagresyvi aplinka			
XO	A Nulinis	Labai sausa	Betonas arba gelžbetonis viduje pastatų, kuriuose labai mažas oro drėgnis ir nėra agresyvių agentų
2. Karbonizacijos poveikio klasės			
XC1	C1 Žemas	Sausa arba pastoviai šlapia	Betonas arba gelžbetonis viduje pastatų, kuriuose mažas oro drėgnis, arba vandenyje, kuriame nėra agresyvių agentų
XC2	C2 Vidutinis	Drėgna, retai sausa	Betoninių gaminių paviršiai ilgai mirksta vandenyje, pvz., daugelis pamatų
XC3	C3 Vidutinis	Vidutiniškai drėgna	Betono gaminiai viduje pastato, kuriame vidutinis arba aukštas oro drėgnis, arba iš išorės pridengti nuo lietaus
XC4	C4 Normalus	Cikliškai šlapia ir sausa	

1	2	3	4
3. Chloridų (ne jūros vandens) poveikio klasės			
XD1	D1 Aukštas	Vidutinio drėgnumo	Atviras betono paviršius aptaškomas chloringo (bet ne jūros) vandens purslais
XD2	D2 Labai aukštas	Drėgna, retai sausa	Atviras betono paviršius, veikiamas pramoninio chloringo vandens, plaukymo baseinai
XS3	S3 Ekstremalus	Potvynio, jūros purslų taškymo zonos	Jūrinių konstrukcijų dalys
4. Jūros vandens chloridų poveikio klasės			
XS1	S1 Aukštas	Veikia jūros purslų druska, bet ne jūros vanduo	Konstrukcijos arti kranto arba ant kranto
XS2	S2 Labai aukštas	Pastoviai mirksta jūros vandenyje	Jūrinių konstrukcijų dalys
XS3	S3 Ekstremalus	Potvynio, jūros purslų ir taškymo zonos	Jūrinių konstrukcijų dalys
5. Šalčio poveikio klasės			
XF1	F1 Aukštas	Vidutinis įmirkis be druskos	Vertikalūs betono paviršiai, veikiami lietaus ir vėjo
XF2	F2 Aukštas	Vidutinis įmirkis su ledą tirpinančiomis druskomis	Kelių konstrukcijų vertikalūs betono paviršiai, veikiami lietaus ir šalčio
XF3	F3 Aukštas	Aukštas įmirkis be druskos	Horizontalūs betono paviršiai, veikiami lietaus ir šalčio
XF4	F4 Aukštas	Aukštas įmirkis su ledą tirpinančiomis druskomis arba jūros vandeniu	Kelių ir tiltų dangos, veikiamos druskų, paviršiai, tiesiogiai veikiami druskų ir šalčio

Cheminio poveikio ribinių rodiklių vertės pagal aplinkos poveikio klases nurodytos 2.2 lentelėje.

***2.2 lentelė**. Gamtinio grunto ir gruntinio vandens cheminio poveikio ribinių rodiklių vertės pagal aplinkos poveikio klases*

Cheminė charakteristika	Standartinis nustatymo metodas	Cheminio poveikio klasės		
		XA1 Silpno agresyvumo aplinka	XA2 Vidutinio agresyvumo aplinka	XA3 Didelio cheminio agresyvumo aplinka
1	2	3	4	5
Gruntinis vanduo				
SO_4^{2-} mg/l vandens	LST EN 196-2	≥200 ir ≤600	>600 ir ≤3000	>3000 ir ≤6000
pH	ISO 4316	≤6,5 ir ≥5,5	<5,5 ir ≥4,5	<4,5 ir ≥4
Agresyvusis CO_2 mg/l	LST EN 13577	≥15 ir ≤40	>40 ir ≤100	>100 persotintas
NH_4^+ mg/l	ISO 7150-1 arba ISO 7150-2	≥15 ir ≤30	>30 ir ≤60	>60 ir ≤100
Mg^{2+} mg/l	ISO 7980	≥300 ir ≤1000	≥1000 ir ≤3000	>3000 persotintas
Gruntas				
SO_4^{2-} mg/kg[a] (bendras)	LST EN 196-2[b]	≥2000 ir ≤3000[c]	>3000 ir ≤12000	>12000 ir ≤ 24000
Rūgštys ml/kg	DIN 4030-2	>200	Praktiškai nepasitaiko	

[a] Molingas gruntas, kurio laidumas pastoviai mažesnis negu 10^{-5} m/s, gali būti perkeltas į žemesnę klasę.

[b] Nurodytu metodu SO_4^{2-} ekstrahuojamas hipochlorine rūgštimi; kaip alternatyvų metodą galima taikyti ekstrahavimą vandeniu, jei yra tokia patirtis.

[c] 3000 mg/kg ribą galima sumažinti iki 2000 mg/kg, jei sulfato jonų susikaupimo betone rizika atsiranda tik dėl ciklišk ai pasikartojančio išdžiūvimo ir sudrėkimo arba dėl kapiliarinio įsiurbimo.

Pagal standartą klasė nustatoma pagal blogiausią bet kurios vienos charakteristikos vertę. Kai dvi arba daugiau agresyvumo charakteristikų nurodo tą pačią klasę, aplinka priskiriama artimiausiai aukštesnei klasei.

Rusijoje agresyvi aplinka klasifikuojama pagal atitinkamas normas ir taisykles, kuriose yra nurodomi agresyvumo rodikliai. Aplinkos agresyvumas įvertinamas skirtingo vandens pralaidumo betonams, pagamintiems su skirtingais cementais. Aplinkos agresyvumas įvertinamas laipsniais: silpnas, vidutinis, stiprus. Taip pat nurodomas agresyvaus agento aplinkoje kiekis, pagal kurį aplinka yra priskiriama prie vienokio arba kitokio agresyvumo laipsnio. Jei betonas yra skystyje, įvertinamas taip pat kontaktas su betonu. Rekomenduojamo cemento atmaina ir sulfatinės aplinkos agresyvumo įvertinimas pateikti 2.3 lentelėje [27].

2.3 lentelė. *Sulfatinės aplinkos agresyvumo įvertinimas*

Cementas	Pagal SO_4^{2-} apskaičiuotas sulfatų kiekis mg/l gruntų skystoje fazėje[1], kai K_f >0 per parą ir HCO_3^- jonų kiekis mg-ekv./l			Skystos aplinkos poveikio betonui agresyvumo laipsnis, kai markė W4
	nuo 0,0 iki 3,0	nuo 3,0 iki 6,0	>6,0	
1	2	3	4	5
Portlandcementis	250-500	500-1000	1000-1200	silpnai agresyvi
	500-1000	1000-1200	1200-1500	vidutiniškai agresyvi
	>1000	>1200	>1500	labai agresyvi
Portlandcementis, kurio klinkeryje $C_3S \leq 65\%$	500-3000	3000-4000	4000-5000	silpnai agresyvi
	3000-4000	4000-5000	5000-6000	vidutiniškai. agresyvi

1	2	3	4	5
$C_3A \leq 7$ % $C_3A+C_4AF \leq 22$% ir šlako portlandcementis				
	>4000	>5000	>6000	labai agresyvi
Sufatams atsparus cementas GOST 22266-94	3000-6000	6000-8000	8000-12000	silpnai agresyvi
	6000-8000	8000-12000	12000-15000	vidutiniškai agresyvi
	>8000	>12000	>15000	labai agresyvi

[1] Kai gruntų $K_f < 0,1$ m/per parą, rodiklių reikšmės turi būti padidintos 1,3 karto.

[*] Kai betono vandens nepralaidumo markė W6, rodiklių reikšmės turi būti padidintos 1,3 karto, o kai markė W8 – 1,7 karto.

JAV išleistame "Ilgaamžio betono vadove" [28] sulfatinės aplinkos charakteristika ir rekomendacijos betono gamybai pateiktos 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. *Sulfatinės aplinkos įvertinimas ir rekomendacijos betono gamybai*

Aplinkos poveikis	Vandenyje tirpių sulfatų[*] (SO_4) kiekis grunte, %	Sulfatų[*] kiekis (SO_4) vandenyje, ppm	Cementas ASTM C 150	V/C, didžiausia leistina vertė
1	2	3	4	5
Silpnas	0,00-0,10	0-150	-	-
Vidutinis[1]	0,10-0,20	150-1500	II tipas, IP(MS) IS(MS)[2]	0,50
Stiprus	0,20-2,0	1500-10000	V[3] tipas	0,45
Labai stiprus	> 2,0	> 10000	V tipas + pucolanai arba šlakas[**]	0,45

2.4 lentelės tęsinys

[*] Sulfatai SO_4 siejasi su sulfatais, išreikštais SO_3, tokiu būdu: $SO_3 x 1,2 = SO_4$

[1] Kada yra ne tik sulfatų, bet ir chloridų arba kitų depasyvuojančių priedų, gali tekti sumažinti V/C santykį, kad padidėtų įdėtinio metalo apsauga nuo korozijos.

[2] Arba I tipo cementas su maltais granuliuotais aukštakrosnių šlakais ar pucolanais, kurių poveikis turėtų būti nustatytas bandymais ir kurie duotų ekvivalentišką atsparumą sulfatams.

[3] Arba II tipo cementas su granuliuotais aukštakrosnių šlakais arba pucolanais, kurių poveikis turėtų būti nustatytas bandymais ir kurie duotų ekvivalentišką atsparumą sulfatams.

[**] Naudojamas pucolanas arba šlakas, kurių poveikis betonui turėtų būti nustatytas bandymais su V tipo cementu ir kurie pagerintų atsparumą sulfatams.

3 skyrius. REIKALAVIMAI CEMENTUI

Betono atsparumas sulfatinei aplinkai priklauso nuo naudojamo cemento tipo ir sudėties. Europoje nebuvo sulfatams atsparaus cemento vieningo standarto. Kiekviena šalis, gaminanti sulfatams atsparų cementą, turi savo nacionalinį standartą. Jų pagrindiniai reikalavimai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1. lentelė. *Europos šalyse gaminamų sulfatams atsparių portlandcemenčių ir šlako cementų reikalavimai (sutrumpinimai: SLA – sulfatams labai atsparus, SA – sulfatams atsparus, SVA – sulfatams vidutiniškai atsparus)*

Eil. Nr.	Šalis ir nacionalinis standartas	Cemento tipas	Atspa-rumas sulfatams	Techniniai reikalavimai bei pateikti rodikliai
1	2	3	4	5
1	Austrija B3227-1/2:2001/2002 B3227-2:2002	CEM I CEM III/A; III/ B; III/C	SA SVA	$C_3A \leq 3\%$ –
2	Belgija NBN 1312-108:2001	CEM I CEM III/B; III/C	SLA SLA	$C_3A \leq 3\%$; $Al_2O_3 \leq 5\%$ –
3	Čekija CSN 722103:2002	CEM I	SA	$C_3A \leq 3{,}5\%$; $SO_3 \leq 3{,}5\%$; $Al_2O_3 \leq 5\%$
4	Danija DS/INF 135:2001	CEM I	SLA SVA	$C_3A \leq 5\%$ $C_3A \leq 8\%$
5	Suomija SFS 3165	CEM I CEM III/B; III/C		$C_3A \leq 3\%$; $Al_2O_3 \leq 5\%$ šlakų $\geq 70\%$
6	Prancūzija XP P 15-319:1995 XP P 15-319:1995 NF P 15-317:1995	CEM I CEM III/A CEM III/B; III/C	SA SA SA	$C_3A \leq 3\%$; $Al_2O_3 \leq C_4AF+2C_3A \leq 20\%$; šlako $\geq 60\%$, priedų $\leq 0{,}1\%$, chloro druskų $< 1{,}0\%$; priedų $\leq 0{,}1$ %, chloro druskų $< 1{,}0$ %

1	2	3	4	5
7	Vokietija DIN 1164:2000	CEM I CEM III/ B; III/C	SLA SLA	$C_3A \leq 3$ %; $Al_2O_3 \leq 5$% –
8	Italija UNI 9158:1997	CEM I CEM I CEM I CEM III/A; III/ B;III/C CEM III/A; III/ B;III/C CEM III/A; III/ B;III/C	SVA SA SLA SVA SA SA SLA SLA	$C_3A \leq 8$%; $SO_3 \leq 3,5$% $C_3A \leq 3$%; $SO_3 \leq 3,5$% $C_3A \leq 5$%; $SO_3 \leq 3,0$% $C_3A \leq 0$%; $C_3AF \leq 20$% – $SO_3 \leq 3,5$%; $C_3A \leq 3$% $SO_3 \leq 3$%; $C_3A \leq 5$% $C_3A \leq 0$%; $C_3AF \leq 20$% $C_3A \leq 2$ %
9.	Didžioji Britanija BS 4027:1996 BS 146:1996	CEM I CEM III/ B; III/C	SA SA	$C_3A \leq 3.5$%; $SO_3 \leq 2,5$% jeigu Al_2O_3 šlake > 14 % C_3A cemente CEM I ≤ 10%
10.	Norvegija NS 3086:2000	CEM I	SA	$C_3A \leq 3$%;
11.	Ispanija UNE 80303-1:2001	CEM I CEM III/A; III/ B;III/C	SA SA SA	$C_3A \leq 5$ %; $C_3A+C_4AF \leq 22$% $C_3A \leq 8$% $C_3A+C_4AF \leq 25$%
12.	Švedija SS 134204:2001	CEM I CEM III/B; III/C	SA SA	$C_3A \leq 3,5$%;
13.	Rusija GOST 22266-94	CEM I CEM III	SA SA	$C_3A \leq 5$%; $C_4AF \leq 25$%; MgO ≤ 5% $C_3A \leq 8$%; MgO ≤ 5%

2006 metais ruošiamas įprastinio portlandcemenčio Europos standarto EN197-1 (Lietuvoje išleistas LST EN197-1:2001/A1:2006) pakeitimas, kuriame bus įrašyti sulfatams atsparių cementų techniniai reikalavimai. Numatomi septyni sulfatams atsparių cementų tipai. Jų sudėtys ir žymenys pateikiami 3.2 lentelėje.

3.2. lentelė. *Sulfatams atsparių cementų sudėtys*

Pagrindiniai tipai	Sulfatams atsparių įprastinių cementų tipai		Sudėtis masės %				
			Pagrindinė sudėtis				Papildomieji komponentai
			klinkeris	aukštakrosnių šlakas	gamtinis pucolanas	siliciniai pelenai	
CEM I	Sulfatams atsparus portlandcementis	CEM I...-SR0 CEM I...-SR3 CEM I...-SR5	95-100	-	-	-	0-5
CEM III	Sulfatams atsparus šlako cementas	CEM III/B...-SRS CEM III/C...-SRS	20-34 5-19	66-80 81-95	-	-	0-5
CEM IV	Sulfatams atsparus pucolaninis cementas	CEM IV/A...-SRP	65-80		20-30		0-5
		CEM IV/B...-SRP	45-64		36-55		0-5

Pirmojo pagrindinio tipo sulfatams atsparūs portlandcemenčiai tarp savęs skiriasi C_3A kiekiu klinkeryje:

CEM I...-SR0 C_3A kiekis klinkeryje = 0%;

CEM I...-SR3 C_3A kiekis klinkeryje = 3%;

CEM I...-SR5 C_3A kiekis klinkeryje = 5%;

C_3A kiekis klinkeryje apskaičiuojamas pagal formulę:

$$C_3A = 2{,}65\ A - 1{,}69\ F \qquad (3.1)$$

čia: A yra Al_2O_3 kiekis klinkeryje, %
F yra Fe_2O_3 kiekis klinkeryje, %.

Trys iš 3.2 lentelėje cementų yra portlandcemenčiai su mažu C_3A kiekiu, du – šlako cementai ir du – pucolaniniai cementai. Jų pagrindinės savybės nurodytos 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. *Sulfatams atsparių įprastinių cementų reikalaujamos savybės*

Savybės	Nustatoma pagal	Cemento tipas	Stiprumo klasė	SO_3, % nuo cemento masės, ir kiti reikalavimai
1	2	3	4	5
Sulfatų kiekis, SO_3 %	EN-196-2	CEM I...-SR0 CEM I...-SR3 CEM I...-SR5	32,5 N 32,5R 42,5N	≤ 3,0%
		CEM IV/A...-SRP CEM IV/B...-SRP	42,5R 52,5N 52,5R	≤ 3,0%
C_3A klinkeryje∗	EN-196-2	CEM I...-SR0 CEM I...-SR3 CEM I...-SR5	Visos	= 0 % ≤ 3% ≤ 5 %
		CEM IV/A...-SRP CEM IV/B...-SRP	Visos	≤ 9 %
Pucolaniškumas	EN 196-5	CEM IV/A...-SRP CEM IV/B...-SRP	Visos	Bandymo rezultatai po 8 parų turi būti teigiami.
∗PASTABA. C_3A kiekis klinkeryje apskaičiuojamas pagal 3.1 formulę				

Taip pat numatomi pakeitimai standarte EN197-4:2004 (Lietuvos standartas LSTEN 197-4:2005) Cementas. 4 dalis. Mažo ankstyvojo stiprumo šlakinis cementas, sudėtis, techniniai reikalavimai ir atitikties kriterijai. Į šį standartą numatoma įrašyti du sulfatams atsparius šlakinių cementų tipus: CEM III/B...SRS ir CEM III/C...SRS. Jų sudėtis visiškai atitinka 3.2 lentelėje nurodytų sulfatams atsparių šlako cementų sudėtis.

Lietuvoje Akmenės cemento gamykloje pradėti gaminti sulfatams atsparūs šlakiniai cementai CEM III/A, CEM III/B ir CEM III/C. Jų gamybai naudojamas cemento klinkeris ir malti aukštakrosnių šlakai. Šlako kiekis cemente, atsižvelgiant į cemento tipą, turi būti: 60-65% – CEM III/A, 66-80% – CEM III/B ir 81-95% –CEM III/C. Kai kurios šlakinio cemento CEM III/B savybės išnagrinėtos [29].

Kai kurios šalys gamina ir kitų tipų sulfatams atsparų cementą. CEM II gamina Austrija, Danija, Prancūzija, Italija, Ispanija ir Švedija. Tačiau reikalaujama, kad C_3A kiekis klinkeryje dažniausiai būtų ne didesnis kaip 3,5%. Be to, keliami ir kiti reikalavimai. Pucolaninį portlandcementį (CEM IV) gamina Italija ir Ispanija. Reikalaujama, kad C_3A kiekis klinkeryje būtų ne didesnis kaip 3,5% arba 6%, o $C_3A + C_4AF$ kiekis būtų ne didesnis kaip 22% arba 25%. Mišrųjį portlandcementį gamina Prancūzija, Italija ir Ispanija. Reikalaujama, kad CaO kiekis būtų ne didesnis kaip 50%, o $C_3A \leq$ 3-3,5%. Ispanijoje leidžiama $C_4A \leq 8\%$, kai $C_3A+C_4AF \leq 25\%$.

Pateikiame sulfatams atspariam cementui GOST'o 22266-94 reikalavimus: klinkeryje trikalcio silikato turi būti ne daugiau kaip 50%, trikalcio aliuminato turi būti ne daugiau kaip 5%, kalcio aliuminato ir tetrakalcio aliumoferito suma turi būti ne didesnė kaip 22%. Sulfatams atsparaus cemento su mineraliniais priedais klinkeryje trikalcio silikato kiekis nenormuojamas, trikalcio aliuminato turi būti ne daugiau kaip 8%, trikalcio ir tetrakalcio aliuminatų suma turi būti ne didesnė kaip 22%, mineralinių priedų (šlakų ir pucolanų mišinio) cemente turi būti

≥ 10% ir ≤ 20%. Sulfatams atspariuose šlako portlandcemente ir pucolaniniame portlandcemente C_3S kiekis nenormuojamas, C_3A turi būti ne daugiau kaip 8%, o C_3A+C_4AF – nenormuojama. Šlako kiekis sulfatams atspariame šlako portlandcemente turi būti ne mažiau kaip 40% ir ne daugiau kaip 60%, sulfatams atspariame portlandcemente pucolanų turi būti ≥ 20% ir ≤ 40%.

Pagal ASTM C 150 V tipo cementas yra atsparus sulfatams. Jame C_3A turi būti ≤ 5%, $C_4AF + 2C_3A$ ≤ 25%. II tipo cementas yra vidutiniško atsparumo sulfatams ir jame apskaičiuoto C_3A turi būti ne daugiau kaip 8%. Vadove nurodoma, kad labai agresyvioje aplinkoje su sulfatams atspariu cementu turi būti naudojami tinkami pucolanai ir šlakai. Kai kurių pucolanų, pelenų, atitinkančių ASTM C 618 klasės F reikalavimus, ir šlakų, atitinkančių ASTM C 989 reikalavimus, priedai gerina I ir II tipo cemento atsparumą sulfatams. Vadovas rekomenduoja iki naudojimo patikrinti priedų veikimą laboratorinėmis sąlygomis.

Kaip matome, daugelyje Europos šalių ir rusiškajame bei amerikietiškajame standartuose C_3A kiekis sulfatams atspariuose cementuose apribojamas iki 5%. Vidutiniško atsparumo sulfatinei korozijai cementams, kurių sudėtyje yra mineralinių priedų, C_3A leidžiama iki 8-9%.

4 skyrius. BETONO ARBA CEMENTINIO AKMENS ATSPARUMO SULFATINEI KOROZIJAI NUSTATYMO METODAI

Siekiant nustatyti betono arba cementinio akmens atsparumą sulfatams, paruošiami bandiniai, sukietinami ir panardinami į sulfatų (dažniausiai Na_2SO_4 arba $MgSO_4$) tirpalą, stebimas jų tūrio (ilgio), tankio, stiprumo kitimas ir bandinių irimas.

Nors sulfatinė korozija tiriama seniai, tačiau iki šiol nėra vienodų šio tyrimo metodų.

Mokslinėje literatūroje dažniausiai cituojamas amerikietiškas ASTM C 1012-95a metodas. Šiuo metodu nustatomas cementinio skiedinio prizmių, įmerktų į 5% Na_2SO_4 tirpalą, ilgio kitimas. Metodas tinka tirti portlandcemenčio ir šlakinio hidraulinio cemento bandinius.

Bandiniai ruošiami iš 1 masės dalies cemento ir 2,75 dalių standartinio smėlio. V/C = 0,485, kai portlandcementis neturi įtraukto oro, ir V/C = 0,460 su įtrauktu oru. Pucolaninių cementų V/C = 0,485. Bandinių dydis (25x25x285) mm. Jie gali būti ir (25x25x160) mm. Tai priklauso nuo komparatoriaus ilgio. Gaminant bandinius, į jų abu galus įbetonuojamas po 17,5 mm ilgio atraminis strypelis. Todėl nominalus matavimo ilgis yra 250 mm arba 125 mm, jei gaminami 160 mm ilgio bandiniai. Bandiniai kietinami, kol pasiekia (20±1) MPa stiprį gniuždant. Stipris nustatomas bandant (50x50x50)mm dydžio kubus. Daromos 6 prizmės ir 21 kubas. Suformuoti bandiniai su uždengtomis formomis dedami į kietinimo vandens baką, kuriame temperatūra (35±3)^oC, ir ten laikomi 23 ½ h ± 30 min. Po to bandiniai iš formų išimami ir dedami (išskyrus du) į kalkėmis prisotintą vandenį, kurio temperatūra (23±1,7)^oC. Du palikti kubai atvėsinami iki aplinkos temperatūros ir gniuždomi, siekiant nustatyti jų stiprį. Jeigu dviejų kubų stipris pasiekė 20 MPa arba daugiau, visos prizmės komparatoriumi išmatuojamos, užrašomas jų ilgis ir dedamos į sulfatų tirpalą, kurio temperatūra (23±1,7)^oC.

Jeigu stipris gniuždant mažesnis negu 20 MPa, tai betono stipris tikrinamas kitą dieną.

Prizmių ilgis matuojamas po 1, 2, 3, 4, 8, 13 ir 15 savaičių (skaičiuojant nuo jų pamerkimo į sulfatų tirpalą). Jeigu po 15 savaičių ilgis kito dar nežymiai, kiti matavimai atliekami po 4, 6, 9 ir 12 mėnesių. Užrašomi bet kokie bandinių pokyčiai (įtrūkimai, dėmės ir pan.). Ilgio kitimas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\Delta L = (L_x - L_i)\ 100 / L_g \qquad (4.1)$$

čia: ΔL – ilgio pokytis po x laiko, %;
L_x – bandinio matavimo rodmuo po x laiko;
L_i – bandinio pradinis komparatoriaus matmuo;
L_g – nominalus matavimo ilgis arba 250 mm.

Kiekvienos prizmės ilgio kitimas užrašomas 0,001% tikslumu, o vidurkis 0,01% tikslumu. Leistinos didžiausios bandinio pokyčių verčių ribos pateiktos 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. *Leistinos didžiausios bandinio verčių ribos, %*

Esamų bandinių skaičius	Mišrių cementų	Portlandcemenčių
3	0,034	0,010
4	0,037	0,011
5	0,039	0,012
6	0,041	0,012

(25x25x285) mm bandiniams naudojami 250 mm ilgio matuokliai (komparatoriai). Eiliniams bandymams gali būti naudojami (25x25x160) mm bandiniai ir 125 mm matuokliai.

Antgaliai (strypeliai) daromi (22,5±0,1) mm ilgio ir 5-6 mm storio iš nerūdijančio plieno. Strypelių įbetonavimo gylis 17,5 mm.

Pagal ASTM C 452-95 nustatoma sulfatų veikiamų portlandcementinių skiedinių potencinė plėtra. Į (25x25x285) mm arba (25x25x160) mm bandinius pridedama tiek gipso miltelių, kad bendras kiekis sudarytų 7% SO_3. Bandiniai gaminami iš

tiriamo portlancemenčio (kitiems cementams netinka), smėlio ir gipso.

Cemento ir gipso kiekiai apskaičiuojami pagal formules:

$$\text{cementas} = [(g - 7{,}0)/(g - c)]\ 100,\ \%; \qquad (4.2)$$

$$\text{gipsas} = [(7{,}0 - c)/(g - c)]\ 100,\ \%; \qquad (4.3)$$

čia: c – SO_3 kiekis portlandcemente, %;
g – SO_3 kiekis gipse, %;
7,0 – SO_3 kiekis cemento ir gipso mišinyje, %.

Gaminami 6 bandiniai, po 3 iš kiekvienų dviejų mišinių.

Formos pripildomos 2 sluoksniais, kiekvieną sluoksnį paspaudžiant išilgai formos. Paviršius išlyginamas.

Bandiniai formose laikomi (22-23) h drėgnoje aplinkoje, esant $(23\pm1{,}7)^{o}$C. Po to bandiniai išformuojami, paženklinami, išmatuojami ir dedami į vandenį. Vandens ir bandinio tūrių santykis turi būti ne didesnis kaip 5:1. Vanduo keičiamas kas 7 para per pirmąsias 28 paras ir kas 28 para vėliau.

Pirmieji matavimai atliekami po 24 h ± 15 min ir po 14 parų 0,001% tikslumu.

Po 14 parų turi išlikti ne mažiau kaip 3 bandiniai, o jų leisina plėtra, %, tokia, kaip nurodyta 4.2 lentelėje:

4.2 lentelė.. *Leistina bandinių plėtra*

Bandinių skaičius	Didžiausia leistina plėtra, %
3	0,010
4	0,011
5	0,012
6	0,012

Europos valstybėse atsparumo sulfatams bandymams dažniausiai naudojamos (40x40x160) mm prizmės, į kurias įbetonuojami nerūdijančio metalo antgaliai arba plieninės adatėlės. Bandiniai sukietinami ir dedami į atitinkamos

koncentracijos sulfatų tirpalus, po nustatyto laiko komparatoriumi matuojami bandinių ilgio pasikeitimai.

Dar naudojamas vadinamas Ansteto metodas, tinkantis visiems cemento tipams. Tiriant šiuo metodu, grynas cementas sumaišomas su vandeniu, kurio pilama 50%. Paruošiama plastinė tešla, kuriai leidžiama kelias savaites kietėti. Po to sukietėjusi tešla sutrinama ne didesniais kaip 5 mm gabaliukais, išdžiovinama 40^{o}C temperatūros džiovinimo spintoje, pridedama 50% sausos masės svorio gipso, ir mišinys susmulkinamas iki miltelių, kurie maišomi su 6% distiliuoto vandens ir sudedami į 8 cm skersmens ir 3 cm aukščio cilindrinę formą. Masė per 1 min supresuojama 2 MPa slėgiu. Suformuotas cilindras dedamas ant filtro popieriaus, jis sudrėkinamas, kišant galus į vandenį, ir uždengiamas stikliniu gaubtu, kad nepatektų oras. Cilindro skersmuo išmatuojamas po 24 h ir vėliau po 28 ir 90 parų. Plėtra turi būti ne didesnė kaip 1,25%.

Iš ankstesnių vadovėlių yra žinomas mažų prizmelių metodas [46], kuriuo iš tiriamo cemento ir smėlio santykiu 1:3,5 (1x1x3) cm dydžio bandinėliai presuojami 10MPa slėgiu. Jie 1 parą laikomi drėgnai ir 14 parų vandenyje. Po to 12 prizmelių bandoma, nustatant jų stiprį lenkiant. Kitos prizmelės dedamos į agresyvų tirpalą o dalis paliekama vandenyje. Prizmelės apžiūrimos ir bandomos po 1, 2, 3 ir 6 mėnesių, kiekvieną kartą imant 12 prizmelių ir iš tirpalo, ir iš vandens. Nustatomas atsparumo koeficientas, kuris neturi būti mažesnis už nustatytą dydį, pvz., 0,9 arba 0,8 ir pan. Agresyvusis tirpalas parenkamas pagal numatytą naudojimą.

Panašių pagreitintų metodų yra ir daugiau. Tačiau visi jie nėra nei greiti, nei paprasti ir pasižymi tam tikru sąlygotumu.

5 skyrius. BETONO ATSPARUMAS ŠALČIUI

Betono irimas dėl šalčio poveikio, kaip ir plieninės armatūros korozija – dažniausiai pasitaikantis gelžbetoninių konstrukcijų destrukcijos atvejis. Ciklišk ai šaldomas ir šildomas vandeniu prisotintas betonas kaip ir kitas mineralinis kietas kūnas gali suirti. Pagrindinė irimo, trūkinėjimo, trupėjimo ir aižėjimo priežastis yra ta, kad gaminio porose užšąlančio vandens, virtusio ledu, tūris didėja. Vandens tankis yra 1 g/cm^3, o ledo 0,917 g/cm^3. Ledas užima 9% didesnį tūrį negu vanduo. Todėl ledo kristalai slegia medžiagos porų bei kapiliarų sieneles, plečia visą gaminį ir gali jį suardyti.

Hidraulinio slėgio jėgos dydis priklauso nuo porų užpildymo vandeniu laipsnio ir šaldymo greičio. Jeigu vandeniu užpildoma mažiau kaip 75% porų, užšąlančio vandens slėgis nepavojingas. Be to, manoma, kad užšąlančiame gaminyje veikia ir osmosinio slėgio jėgos. Vandenyje, esančiame porose, būna ištirpusių junginių ir druskų. Vandeniui virstant ledu, tirpalo koncentracija didėja, ir per porų sieneles vyksta osmoso reiškiniai. Osmosinio slėgio jėgos gali padidinti ledo kristalizacijos jėgas.

Gaminys suyra tuomet, kada dėl užšąlančio vandens atsirandantys įtempimai yra didesni negu betono arba skiedinio stiprumas tempiant. Vadinasi, kuo medžiaga mechaniškai stipresnė, tampresnė ir kuo mažiau užpildytos vandeniu poros, tuo medžiaga atsparesnė šalčiui.

Betono vandens įmirkis ir atsparumas šalčiui priklauso nuo medžiagos struktūros – poringumo, porų bei kapiliarų dydžio, jų pasiskirstymo ir pobūdžio, atviros ar uždaros poros. Uždaros ir nedidelės poros nevisiškai užsipildo vandeniu. Neužsipildžiusios arba nevisiškai užsipildžiusios vandeniu poros yra vadinamos rezervinėmis. Šąlant į tokias poras gali pereiti dalis kitose, visiškai užpildytose porose esantis vanduo, ir taip gali susidaryti vieta ledui plėstis. Kad šąlantis vanduo spėtų pereiti iš pilnų į pustuštes

poras, atstumas tarp jų turi būti nedidelis. Yra duomenų, kad betone pakankamas nuotolis tarp porų yra 0,25 mm [25].

Betono atsparumą šalčiui mažina atviros poros ir kapiliarai, kurie susidaro garuojant iš betono laisvajam vandeniui. Tokių porų ir kapiliarų kiekis priklauso nuo V/C santykio dydžio. Kuo daugiau į betono mišinį pripilama vandens, tuo daugiau lieka nesurišto vandens, o jam išgaravus, atvirų porų.

Uždarosios poros formuojasi iš aplinkos įtraukiant orą ir dėl kietėjančio cementinio akmens kontrakcijos. Oro įtraukimą skatina kai kurie specialūs priedai, o kontrakcija įvyksta savaime.

Kontrakcija (susispaudimas) tai yra sistemos "cementas+vanduo" pradinio tūrio sumažėjimas, vykstant klinkerio mineralų hidratacijai. Hidratacijos produktų tūris, lyginant su nehidratuotų junginių tūriu, yra apie 2 kartus didesnis, nes vanduo pereina į kietą būklę, o hidratuotų klinkerio mineralų tankis mažesnis negu buvo nehidratuotų junginių. Tačiau nehidratuoto cemento ir viso panaudoto vandens pradinis tūris yra didesnis negu hidratuoto cemento tūris. Tokiu būdu kieta fazė išsiplečia, bet visa sistema susitraukia. Tačiau šis susitraukimas yra suvaržytas. Todėl susidaro vadinamos kontrakcijos poros, kurių bendras tūris ne didesnis kaip (5-7)%.

Įtraukto oro poros + kontrakcinės poros sudaro uždaras poras. Kapiliarinės poros, susidariusios laisvam vandeniui išgaravus, yra atvirosios poros. Cementiniame akmenyje yra dar vadinamosios cementinio gelio poros, tačiau jos yra labai mažos. Manoma, kad jose ledas susidaryti negali ir, nagrinėjant betono atsparumą šalčiui, į jas nekreipiama dėmesio.

Egzistuoja betono atsparumo šalčiui kriterijus $K_š$ [26] – tai yra uždaro poringumo P_u (įtrauktas oras + kontrakcinės poros) ir atviro poringumo P_a (kapiliarinės poros) santykis: $K_š = P_u / 0{,}09\ P_a$ turi būti didesnis arba lygus vienetui.

Taip pat nustatytas tam tikras oro tūris sutankintame betono mišinyje, kuriam didėjant, sukietėjusio betono atsparumas šalčiui iki tam tikros ribos irgi didėja. Oro kritinis kiekis yra apie 3%.

Vadinasi, jeigu betono arba skiedinio sutankintame mišinyje – gaminio pusfabrikatyje įtraukto oro yra daugiau kaip 3%, galima tikėtis, kad gaminys bus šalčiui atsparus.

Reikalingas įtraukto oro kiekis dar priklauso ir nuo betono mišinio sudėties bei šių savybių: cemento kiekio, V/C santykio, užpildų dydžio, įtraukto oro porų pasiskirstymo bei dydžio ir kt. [25, 26 ir kt.].

Didelis įtraukto oro kiekis taip pat yra nepageidautinas, nes gali sumažinti betono mechaninį stiprumą ir pabloginti kitas jo savybes. Todėl technologams svarbu parinkti kiek galima optimalesnę betono mišinio sudėtį, pritaikytą konkrečioms betono eksploatacijos sąlygoms. Oro kiekį betono mišinyje, taip pat uždarą betono poringumą galima reguliuoti, pridedant į mišinį atitinkamų priedų – porodarių. Tai yra augalinės ir gyvulinės kilmės alyvos, riebalai bei riebalinės rūgštys, natrio šarmu apdorotos medžio dervos, organinių junginių sulfonatai, silikonai ir kt., kurių maži kiekiai įmaišomi į betono mišinį.

Paprastai betono priedus tiekiančios firmos nurodo jų naudojimo būdą ir kiekius.

Orą įtraukiančių medžiagų tirpalai betono mišinyje maišant putoja arba išskiria dujų burbuliukus, kurie ir pasiskirsto smulkiojoje betono arba skiedinio frakcijoje – cemento tešloje.

5.1 Atsparumo šalčiui nustatymas tūriniu metodu

Betono atsparumas šalčiui nustatomas pakaitomis ore šaldant vandeniu prisotintus betono bandinius ir po to juos atšildant vandenyje arba druskos tirpale. Yra keletas standartizuotų atsparumo šalčiui nustatymo metodų. Įprastiniam betonui dažniausiai naudojamas tūrinio šaldymo metodas. Bandant šiuo metodu, betono atsparumo šalčiui markė (F) yra atsparumo šalčiui bandymo skaičius ciklų, po kurių bandiniai pradeda irti, bet jų stipris gniuždant sumažėja ne daugiau kaip 5%.

Atsižvelgiant į ilgą atsparumo šalčiui bandymo trukmę, betono gaminių kokybė operatyviai gali būti kontroliuojama naudojant pagreitintąjį bandymą, jeigu techniniuose arba normatyviniuose gaminio dokumentuose nenurodyta kitaip.

Suinteresuotos (dalyvaujančios) šalys iki atsparumo šalčiui bandymo gali parengti bandymo programą, numatydamos joje bandinių dydį, bandinių įmirkymo terpę ir bandymo ciklų skaičių.

Atsparumo šalčiui bandiniai yra betono kubai, kurių dydis priklauso nuo užpildo dalelių dydžio: jeigu stambiausios užpildo dalelės yra 20 mm, bandinių dydis gali būti (100x100x100) mm, jeigu stambiausios užpildo dalelės yra iki 40 mm dydžio naudojami bandiniai (150x150x150) mm. Skiedinio bandiniai yra (40x40x160) mm prizmės arba (7x7x7) cm kubai. Bandiniai taip pat gali būti išpjaunami, išgręžiami iš konstrukcijų arba gaminių.

Atsižvelgiant į numatomą šaldymo-šildymo ciklų skaičių, iš vieno betono mišinio ėminio gaminami ne mažiau kaip 6 arba 9 bandiniai. Iš jų 3 arba 6 skiriami atsparumui šalčiui nustatyti, o kiti 3 yra kontroliniai ir bandomi pradedant atsparumo šalčiui bandymą. Visi bandiniai sunumeruojami.

Kai kurie nedideli gaminiai atsparumo šalčiui nustatymui imami natūralaus dydžio arba pusiniai (6 vnt.).

Pagrindinis bandymas. Pasiekę projektinį stiprumą, betono bandiniai pamerkiami į vandenį arba druskų tirpalą.

Jeigu konstrukciją veiks technologinio druskų tirpalas arba jūros vanduo, paruošiamas toks druskų tirpalas, kurio sudėtis atitinka konkrečią vandens sudėtį.

Bandiniai mirkomi taip: vieną parą vonioje, kurioje vandens (arba tirpalo) turi būti tiek, kad apsemtų 1/3 bandinių aukščio. Po 24 h vandens (arba tirpalo) įpilama dar tiek, kad apsemtų 2/3, ir dar po 24 h tiek, kad apsemtų bandinius visai, o skysčio sluoksnis virš bandinių ir iš visų jų pusių būtų ne mažesnis kaip 20 mm. Visai apsemti bandiniai laikomi dar 24 h (iš viso 4 paras), o skiediniai 2 paras.

Prisotinti bandiniai iki šaldymo iš vonios išimami, padedami taip, kad nuo jų nuvarvėtų vanduo. Po 2-4 h nuo bandinių išėmimo iš vonios bandomi kontroliniai bandiniai, nustatant jų pradinį stiprį gniuždant. Rezultatai įrašomi į bandymo žurnalą.

Šaldymo bandymui skirti betono bandiniai (3, jeigu šaldymo trukmė ne didesnė kaip 100 ciklų, ir 6, jeigu ši trukmė bus ilgesnė negu 100 ciklų), sudedami į šaldymo kamerą.

Šaldomi bandiniai sudedami į specialius skylėtus konteinerius arba ant plyšiuotų lentynėlių ar padėklų taip, kad nuotolis tarp bandinių bei bandinių ir šaldytuvo sienelių būtų ne mažesnis kaip 50 mm.

Šaldymo kameros centre šaldymo metu turi būti minus $(18\pm2)^{o}$C temperatūra. Jeigu, sudėjus bandinius, temperatūra kameroje pakyla aukščiau negu minus 16^{o}C, tai šaldymo pradžia skaičiuojama nuo tada, kai temperatūra pasiekia minus 16^{o}C.

Esant minėtai temperatūrai, šaldymo trukmė turi būti ne trumpesnė kaip 2,5 h, kai bandomi (100x100x100) mm bandiniai, ir 3,5 h, kai bandomi (150x150x150) mm bandiniai.

Jeigu šaldymo kameroje šaldomi įvairaus dydžio bandiniai, tai parenkama didžiausių bandinių šaldymo trukmė.

Po šaldymo bandiniai iš šaldymo kameros išimami ir sudedami į vonią su vandeniu (ar druskos tirpalu), kurio temperatūra $(18\pm5)^{o}$C. Jie sudedami taip, kad iš visų bandinių pusių būtų ne mažesni kaip 50 mm tarpai.

Vonioje bandiniai turi būti laikomi ne trumpiau kaip (2±0,5) h, kai bandomi (100x100x100) mm bandiniai, ir ne trumpiau kaip (3±0,5) h, kai bandomi (150x150x150) mm bandiniai.

Per parą turi būti atliktas ne mažiau kaip 1 bandymo ciklas ir ne daugiau kaip 3 bandymo ciklai. Jeigu bandymą tenka trumpam nutraukti, tai bandiniai laikomi pamerkti vonioje.

Vanduo vonioje keičiamas kas 50 ciklų.

Bandiniai apžiūrimi po tam tikro šaldymo-šildymo ciklų skaičiaus. Jeigu reikiama (projektinė) atsparumo šalčiui markė yra

didesnė kaip 100 ciklų, nustatomas tarpinis ir galutinis atsparumas šalčiui, kaip nurodyta LST L 1428.17 standarte.

Jeigu bandinių serijos (3 bandiniai) vidutinis stipris gniuždant po reikiamo (projektinio) šaldymo-šildymo ciklų skaičiaus atitinka arba yra ne daugiau kaip 5% mažesnis už kontrolinių bandinių stiprį gniuždant, tai laikoma, kad betonas išlaikė atsparumo šalčiui bandymą.

Betono bandinių stiprio gniuždant po šaldymo bandymo sumažėjimas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\Delta f = [(f_k - f_š) / f_k] \text{ x}100 \qquad (5.1)$$

čia: Δf - betono bandinių stiprio gniuždant sumažėjimas, %, lyginant su kontrolinių bandinių stipriu;
f_k - kontrolinių bandinių serijos vidutinis stipris, MPa;
$f_š$ - bandinių stipris gniuždant po šaldymo-šildymo ciklų, MPa.

Jeigu šaldytų bandinių stipris gniuždant sumažėjo daugiau negu 5%, lyginant su kontrolinių bandinių stipriu, tai betonas atsparumo šalčiui bandymo neišlaikė.

Jeigu tarpinio bandymo bandinių po šaldymo bandymo stipris gniuždant sumažėjo daugiau negu 5%, lyginant su kontrolinių bandinių stipriu, tai šaldymas baigiamas ir nurodoma, kad betono atsparumo šalčiui markė neatitinka projektinės markės.

Pagreitintas bandymas. Pagaminti betono bandiniai mirkomi 3% arba 5% natrio chlorido tirpale ir bandomi kaip buvo nurodyta anksčiau. Pagreitinto bandymo ciklų, po kurių bandiniai gali būti bandomi, skaičius pateiktas 5.1 lentelėje. Jeigu po šaldymo bandymo išbandytų bandinių vidutinis stipris gniuždant sumažėjo ne daugiau kaip 5%, tai bandiniai išlaikė reikiamą šaldymo-šildymo ciklų bandymą. Jeigu po reikiamo šaldymo-šildymo ciklų skaičiaus bandinių vidutinis stipris gniuždant sumažėjo daugiau

negu 5%, lyginant su kontroliniu, tai bandiniai neišlaikė atsparumo šalčiui bandymo.

5.1 lentelė. Betono atsparumo šalčiui markės ir pagreitinto bandymo šaldymo-šildymo ciklų skaičius

Betono atsparumo šalčiui markė	F50	F75	F100	F150	F200	F300
Ciklų, po kurių bandomi bandiniai, skaičius	8	13	20	20 ir 30	30 ir 45	45 ir 75

Betono atsparumo šalčiui markė	F400	F500	F600	F800	F1000
Ciklų, po kurių bandomi bandiniai, skaičius	75 ir 100	110 ir 150	150 ir 200	200 ir 300	300 ir 450

5.2 Atsparumo šalčiui nustatymas vienpusiu šaldymu

Daugelį betono gaminių eksploatacijos metu intensyviai veikia klimatiniai poveikiai iš vienos – išorinės pusės. Todėl jų ilgaamžiškumo nustatymui gerai tinka vienpusio šaldymo metodas.

Atsparumo šalčiui markei (ciklų skaičiui) F_E vienpusiu šaldymu nustatyti betono bandiniai mirkomi vandenyje. Atskirais atvejais bandiniai gali būti mirkomi numatytos įvairios koncentracijos vandeniniame druskos (arba keleto druskų) tirpale.

Atsparumo šalčiui markei F_E nustatyti iš bandinių yra sumontuojamas imitacinis fragmentas, kuris papildomai sudrėkintas nedelsiant yra nepertraukiamai ciklišk ai šaldomas ir šildomas bei periodiškai tikrinamas, ar bandinių paviršiuje neatsiranda imitacinio fragmento reikšmingų irimų.

Vienas bandymo ciklas susideda iš programuoto modelinio šaldymo (vienpusiu šaldymu) ir šildymo etapo. Bendra ciklo trukmė 48 ± 0,5 h.

Nustatant bandinių atsparumo šalčiui markę, pagrindiniai jų irimo rodikliai yra šie: vidutinis stiprio gniuždant sumažėjimas Δf_c. ir vidutinis tūrio sumažėjimas ΔV. Vidutinis stiprio gniuždant sumažėjimas neturi būti didesnis kaip 15%, kai vidutinis tūrio sumažėjimas yra ne didesnis kaip 0,5%.

Bandinio įmirkio vandenyje (arba druskos tirpale) dydis W, % (pagal masę) yra privalomas papildomasis rodiklis gaminio kokybei ir paskirčiai įvertinti.

Betono klasės pagal atsparumo šalčiui markes F_E, priklausomai nuo gaminių naudojimo sąlygų, yra pateiktos standarto A ir B prieduose.

Atsparumui šalčiui nustatyti gaminami kubai, kurių kraštinės ilgis (100±3) mm arba (150±3) mm.

Leidžiama bandyti iš betono dirbinių arba konstrukcijų išpjautus kubus arba ritinius, kurių skersmuo ir aukštis (100±3) mm arba (150±3) mm.

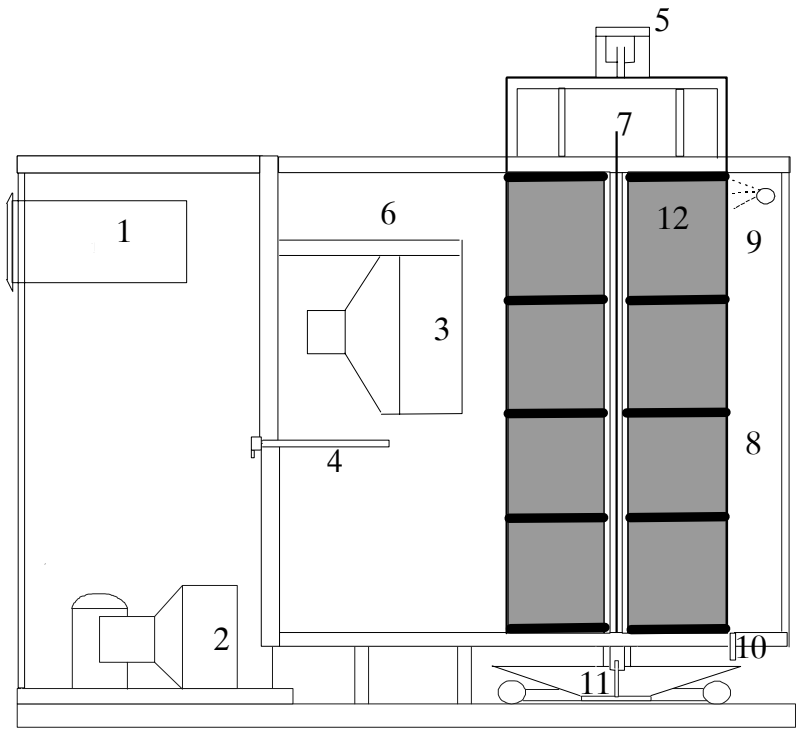
Bandant nurodytų matmenų kubus arba ritinius, 6 iš jų yra skirti tiesioginiams cikliniams bandymams, o 6 yra kontroliniai.

Leidžiama keisti bandinių skaičių, dydį bei laikymo sąlygas, tačiau pateiktų bandinių kraštinės, skersmens ir aukščio dydis turi būti ne mažesnis kaip (70±3) mm. Šiuo atveju kontroliniai bandiniai irgi turi sudaryti ne mažiau kaip pusę tiesioginiam cikliniam bandymui skirtų bandinių.

Šaldymui paruošti bandiniai išmatuojami ir pasveriami 0,1% tikslumu. Po to jie mirkomi (15±5) ^oC temperatūros vandenyje arba tokiame vandeniniame druskos (druskų) tirpale, koks veiks eksploatuojant betono gaminius.

Mirkymui bandiniai sudedami vonioje ant grotelių, paliekant tarp jų 10-20 mm tarpą. Į vonią pripilama tiek vandens (arba tirpalo), kad skystis apsemtų ~1/3 bandinių aukščio. Vonioje bandiniai laikomi 24 h. Tada skysčio pripilama tiek, kad apsemtų

~2/3 bandinių aukščio, ir vėl išlaikoma 24 h. Po to skysčio pripilama tiek, kad jis visiškai apsemtų bandinius, o vandens (arba tirpalo) sluoksnis virš bandinių būtų (10-20) mm. Vonioje visiškai panardinti bandiniai laikomi dar 48 h.



5.1 pav. Principinė šaldymo-drėkinimo įrenginio schema: 1 - valdymo - komutacijos įranga su savirašiu potenciometru; 2 - šaldymo įrenginys; 3 - garintuvas su ventiliatoriumi; 4 - varžos termometras; 5 - slankiojantis karkasas; 6 - šaldymo kamera; 7 - sukama bandinių sekcija, atskirta metaline pertvara; 8 - šildymo-drėkinimo sekcija su permatomu dvigubo organinio stiklo gaubtu; 9 - vandens purkštuvas atšildymo sekcijoje; 10 - anga su sklende vandeniui išleisti; 11 - vandens surinktuvas su kreiptuvu; 12 - bandiniai bandomajame fragmente

Bendra bandinių mirkymo vonioje su vandeniu (arba druskos tirpalu) trukmė 96 h.

Įmirkę bandiniai išimami iš vonios, nusausinami drėgnu audeklu, ir kiekvienas bandinys nedelsiant pasveriamas (ne ilgiau kaip per 2 min).

Šaldymo metu iš vienos pusės kameroje 24±0,25 h palaikoma periodiškai svyruojanti temperatūra. Vieno tokio svyravimo periodo trukmė 200±40 min. Per tą laiką bandiniai 7 kartus atšaldomi ir 6 kartus iš dalies atšildomi.

Atšaldymo pusperiodžio pabaigoje temperatūra kameroje turi būti $(-16\pm4)^{o}$C, o dalinio atšildymo pabaigoje $(0\pm3)^{o}$C. Nurodyta temperatūra šaldymo kameroje ir trukmė reguliuojami potenciometru arba jam tapačiu prietaisu ir laiko relėmis, o temperatūra užrašoma savirašiu. Šaldymo etapas laikomas baigtu po 7-jo atšaldymo pusperiodžio. Tada bandinių sekcija išjungiama nuo šaldymo kameros ir atitraukus persukama 180^{o} kampu, po to sandariai sujungiama su atšildymo-drėkinimo sekcija.

Bandymo ciklo šildymo etapo trukmė 24±0,25 h. Pradžioje imitacinio fragmento bandomasis paviršius 2-4 min drėkinamas $(15\pm5)^{o}$C temperatūros vandeniu, toliau imitacinis fragmentas 16±2 h lėtai šildomas (96±4)% santykinio drėgnio ore sandariai gaubtu uždarytoje sekcijoje. Ciklo šildymo etapo pabaigoje imitacinio fragmento bandomasis paviršius 7±1 h drėkinamas $(15\pm5)^{o}$C temperatūros vandeniu.

Per pirmuosius 3 ciklus šaldymo etape (tai priklausomai nuo oro patalpoje ir vandens temperatūros, bandinių matmenų, imitacinio fragmento bandomojo paviršiaus ploto bei įmirkio dydžio ir kt.) ciklo režimo parametrai (temperatūra ir trukmė) yra tikslinami taip, kad būtų išlaikytas numatytas šaldymo etapo temperatūrinis režimas. Jeigu atliekami ilgai trunkantys bandymai, šaldymo etapo režimas tikslinamas tada, kai temperatūra kameroje neatitinka nurodytų reikalavimų.

Jeigu per ciklinius bandymus apledėja šaldymo kameros garintuvas, jis atšildomas per 0,5±0,25 h. Bandinio bandomojo

paviršiaus būklė vizualiai ir perkusiniai įvertinama po kiekvieno ciklo arba ne rečiau kaip kas 5 ciklai, jei bandymai ilgalaikiai.

Bandomojo paviršiaus būklė pastoviai palyginama su pradine kiekvieno bandinio paviršiaus būkle, nustatyti pokyčiai įrašomi į bandymų žurnalą. Atsiradus reikšmingiems irimams, bandomasis paviršius nuvalomas metaliniu šepečiu.

Jeigu dėl techninių kliūčių bandymas nutraukiamas ne ilgiau kaip 3 paroms, bandiniai imitaciniame fragmente laikomi (96±4)% santykinio drėgnio ore. Tęsiant bandymus, imitacinis fragmentas iki šaldymo turi būti 7±1 h drėkinamas vandeniu. Jeigu bandymo pertrauka yra ilgesnė kaip 3 paros, fragmentas išmontuojamas, bandiniai sudedami į vandens (druskos tirpalo) vonią, kurioje laikomi visiškai apsemti.

Dėl techninių kliūčių nutrauktas ciklas neįskaičiuojamas į bandymo ciklų skaičių.

Antroji šaldymo-drėkinimo įrengimo bandinių sekcijos pusė bandymo metu turi būti užpildyta kitais betono bandiniais ir naudojama kaip pirmoji.

Leidžiama antrąją bandinių sekcijos pusę sandariai užpildyti putų polistirolo arba putų poliuretano plokštėmis, ne plonesnėmis kaip 50±3 mm ir sandariai sujungti su tuo metu neeksploatuojama šaldymo kamera.

Kai bandinių paviršiuje yra neryškūs reikšmingi irimai, paviršius nuvalomas metaliniu šepečiu, nuplaunamas vandeniu, po to nedelsiant nustatomas bandinių tūris. Jeigu bandinių partijos vidutinis tūris sumažėjo ne daugiau kaip 0,5%, nedelsiant nustatomas jų stipris gniuždant.

Jeigu po šaldymo-šildymo ciklinio bandymo bandinių partijos vidutinis stipris gniuždant sumažėjo daugiau kaip 15%, vidutiniškai tūris sumažėja daugiau kaip 0,5%, tai rekomenduojama pakartotinai bandyti dvigubai daugiau tos pačios partijos betono bandinių.

Betono bandinių vidutinis stiprio gniuždant sumažėjimas Δf_c, % skaičiuojamas (0,1% tikslumu) pagal formulę:

$$\Delta f_c = [(f_c - f_{bc}) / f_c\ ] \text{ x}100 \qquad (5.2)$$

čia: f_c - kontrolinių bandinių vidutinis stipris gniuždant, MPa;
f_{bc}- bandinių vidutinis stipris gniuždant po numatyto šaldymo-šildymo ciklų skaičiaus, MPa.

Betono vidutinis bandinių tūrio sumažėjimas ΔV,% (kai reikia) skaičiuojamas 0,1% tikslumu pagal formulę:

$$\Delta V = [(V_p - V_b) / V_p\ ] \text{ x}100 \qquad (5.3)$$

čia: V_p - bandymų pradžioje įmirkusių vidutinis bandinių tūris, m^3;
V_b - bandinių vidutinis tūris po numatyto šaldymo-šildymo ciklų skaičiaus, m^3.

Kiekvieno bandomojo bandinio tūris V, m^3 skaičiuojamas 0,1% tikslumu pagal formulę:

$$V = \frac{m_v}{\rho} \qquad (5.4)$$

čia: m_v – įmirkusio bandinio išstumto vandens masė, kg;
ρ – nustatytos temperatūros vandens tankis, kg/m^3.

Betono bandinio įmirkis W**,** % (pagal masę) skaičiuojamas (0,1% tikslumu) pagal formulę:

$$W = \frac{m_b - m_p}{m_p} \cdot 100 \qquad (5.5)$$

čia: m_b – įmirkusio bandinio masė, kg;
m_p – bandymui pateikto bandinio masė, kg.

Jeigu po 30, 60, 120 arba 150 bandymo ciklų betono bandinių paviršiuose nėra ryškių irimų arba kai dėl paviršiaus irimų bandinių tūris sumažėja ne daugiau kaip 0,5%, o stipris gniuždant ne daugiau kaip 15%, tai betono partija priskiriama vienai iš 5.2 arba 5.3 lentelėse nurodytų atsparumo šalčiui markei bei klasei.

Jeigu, pasiekus žemesnę markę, bandinių bandomasis paviršius pradeda smarkiai irti, tada betono partiją leidžiama priskirti žemesnei nei numatyta atsparumo šalčiui markei bei klasei.

5.2 lentelė. Betono aplinkos sąlygų klasės ir joms priskiriamos atsparumo šalčiui markės

Betono aplinkos sąlygų klasės pagal LST EN 206-1	Naudojimo pavyzdžiai	Atsparumo šalčiui markės
XF1	Betono atitvaros ir kitos vertikalios konstrukcijos, mažai apsaugotos nuo atmosferos kritulių poveikio, ypač kryptingo	**F_E60**
XF3	Betono atitvaros ir kitos vertikalios konstrukcijos, neapsaugotos nuo atmosferinių kritulių ir orientuotos Š kryptimi	**F_E120**
XF3	Betono atitvaros ir kitos vertikalios konstrukcijos, neapsaugotos nuo atmosferinių kritulių ir orientuotos R, P, V kryptimis	**F_E150**

Pakartotinai gavus neigiamus rezultatus, partija nepriimama.

Yra ir kitokių betono atsparumą šalčiui nustatymo metodų. Sakysim, grindinio trinkelių atsparumo šalčiui nustatymui taikomas vadinamas aižėjimo metodas (LST EN 1338). Bandinys šiuo atveju iš vienos pusės užpilamas 3% NaCl tirpalu (5±2) mm storio sluoksniu ir talpinamas į šaldytuvą, kuriame pagal nustatytą programą temperatūra pažeminta iki -16 ir -20^{o}C ir laikoma 7 h, bet ne daugiau kaip 9 h, ir vėl pakeliama iki +22^{o}C. Vienas ciklas užtrunka 24 h. Atitrūkusi nuo betono paviršiaus

medžiaga surenkama, išplaunama, išdžiovinama (105±5)^{o}C temperatūros džiovykloje ir pasveriama. Apskaičiuojamas nuo kiekvieno bandinio atitrūkusios medžiagos kiekis kg/m^2, sakysime, po 7, 14, 28 bei 56 šaldymo-šildymo ciklų.

5.3 lentelė. Betono aplinkos sąlygų, kai veikia druskos, klasės ir joms priskiriamos atsparumo šalčiui markės

Betono aplinkos sąlygų klasės	Naudojimo pavyzdžiai	Atsparumo šalčiui markės
XF2	Kelių konstrukcijų (tiltų, viadukų ir kt.) vertikalūs ir pasvirę betono paviršiai, iš dalies apsaugoti nuo atmosferos kritulių, ir juos veikia ledą tirpinančios druskos	**F_E30**
XF2	Kelių konstrukcijų (tiltų, viadukų ir kt.) vertikalūs ir pasvirę betono paviršiai, mažai apsaugoti nuo atmosferos kritulių poveikio ir ypač pučiant kryptingam vėjui, juos veikia ledą tirpinančios druskos	**F_E60**
XF4	Kelių konstrukcijų (tiltų, viadukų ir kt.) vertikalūs ir pasvirę betono paviršiai, neapsaugoti nuo atmosferinių kritulių poveikio ir orientuoti Š kryptimi, juos veikia ledą tirpinančios druskos	**F_E120**
XF4	Kelių konstrukcijų (tiltų, viadukų ir kt.) vertikalūs ir pasvirę paviršiai, neapsaugoti nuo atmosferinių kritulių poveikio ir orientuoti R, P, V kryptimis, veikia ledą tirpinančios druskos	**F_E150**

Šio leidinio tikslams buvo naudojamasi modifikuotu pagreitintu atsparumo šalčiui nustatymo metodu pagal LST L 1428.17 su prizmių pavidalo (4x4x16) cm bandiniais.

6 skyrius. HIDRAULINIŲ PRIEDŲ ĮTAKA BETONO ATSPARUMUI SULFATINEI KOROZIJAI IR ŠALČIUI

Betono atsparumas agresyvios aplinkos poveikiui priklauso nuo viso komplekso veiksnių: mineraloginės cemento sudėties, betono pralaidumo, agresyvaus tirpalo cheminės sudėties ir nuo jo veikimo susidariusių junginių. Vienas iš betono pralaidumo sumažinimo ir atsparumo agresyviai aplinkai padidinimo būdų – pridėti į betoną įvairių mineralinių priedų: aukštakrosnių šlakų, pelenų, pucolanų [14, 47, 48-57]. Šių priedų įtaka tiriama seniai, priedams skiriama labai daug dėmesio. Autorių nuomonės dėl jų įtakos betono savybėms mažai skiriasi. Tačiau nėra vieningos nuomonės dėl SiO_2 mikrodulkių (ferosilicio gamybos atliekos) įtakos betono savybėms, o ypač betono atsparumui sulfatinei korozijai ir šalčiui. Taip pat būtina ištirti ir Lietuvoje esančias žaliavas – karbonatinės opokos panaudojimo galimybes betono atsparumui sulfatinei korozijai padidinti.

6.1 SiO_2 mikrodulkių priedo įtaka

Daugelis autorių nurodo teigiamą SiO_2 mikrodulkių priedo įtaką: jis modifikuoja betono mikrostruktūrą, padaro ją labiau homogeniška, sumažindamas didelių akelių skaičių, pasiliekant bendram akytumui kaip ir betono be priedų [48, 49], sumažina vandens ir jo garų pralaidumą [58, 59], padidina betono stiprumą [22, 60-62], ypač naudojant superplastiklius.

SiO_2 mikrodulkių atmainos. Nurodoma, kad SiO_2 mikrodulkių įtaka betono savybėms priklauso nuo jų paruošimo ir panaudojimo būdo [63, 64]. Be to, SiO_2 mikrodulkių yra įvairių atmainų, kurių poveikis taip pat gali būti skirtingas, priklausantis nuo jų paviršiaus, SiO_2 kiekio, aktyvumo. Pagal JAV išleistą "SiO_2 mikrodulkių panaudojimo betone vadovą" [22] amorfinis SiO_2 gali būti: 1) ferosilicio gamybos atlieka (silica fume),

2) chlorsilanų hidrolizės atlieka (fumed silica), 3) nuosėdinis (precipitated), gaunamas kaip vandeninių šarminių metalų silikatų nuosėdos, 4) gelis, gaunamas iš vandeninių šarminių metalų silikatų, reaguojančių su rūgštimis. Daugiausia naudojama pirmoji atmaina, kuri gali būti kelių tipų: nesutankintos SiO_2 mikrodulkės gaunamos gamyboje kaip atlieka (as-produced), šlamo pavidalo (slurried), sutankintos (densified, compacted), granuliuotos (pelletized). Nors atrodo, kad visų jų poveikis betono savybėms turėtų būti toks pats, kai kurie autoriai nurodo, kad jų poveikis yra skirtingas. Autoriai [65] tyrė SiO_2 mikrodulkių atmainos įtaką betono bei skiedinio deformacijoms ir analizavo pastų akutėse esančius tirpalus. Į mišinius buvo pridedama 4, 8 ir 12 % nesutankintų, sutankintų, granuliuotų arba šlamo pavidalo SiO_2 mikrodulkių. Pridėjus nedidelį kiekį priedo (4%), geriausi rezultatai gauti su nesutankintomis ir šlamo pavidalo SiO_2 mikrodulkėmis, blogiausi – su granuliuotomis. Kai priedo kiekis 4-12%, SiO_2 mikrodulkių atmainos rūšis įtakos neturi. Pagreitintuose bandymuose geriausi rezultatai taip pat gauti su nesutankintomis ir šlamo pavidalo SiO_2 mikrodulkėmis ir blogiausi taip pat su granuliuotomis. Autoriai [66] taip pat nurodo, kad SiO_2 mikrodulkių atmaina turi įtakos jų aktyvumui (surištų kalkių kiekiui ir hidratacijos šilumai). Nesutankintų SiO_2 mikrodulkių aktyvumas pradinėje kietėjimo stadijoje yra didesnis nei kitų pucolaninių medžiagų (gamtinių pucolanų, pelenų ir pan.). Kai naudojamos sutankintos SiO_2 mikrodulkės, šio efekto nepastebėta.

SiO_2 mikrodulkių veikimo betone mechanizmas. Žinoma, kad SiO_2 mikrodulkių veikimas pasireiškia kaip pucolaninio priedo, taip pat ir kaip mikroužpildo [22].

Būdamos labai aktyvios, SiO_2 mikrodulkės jau ankstyvoje kietėjimo stadijoje sudaro didelį kiekį kalcio hidrosilikatų [3, 50, 53]. Pucolaninė reakcija vyksta tada, kai SiO_2 mikrodulkės, kurių savitasis paviršius gali būti net iki 20000 m^2/kg ir jose esantis didelis amorfinio silicio oksido kiekis (paprastai apie 90%) [65],

sujungia tirpale esantį $Ca(OH)_2$, kaip ir aktyvieji pucolaniniai priedai, kurių sudėtyje yra opalinės kilmės amorfinio SiO_2. Anot [60], reakcija vyksta pagal tokią lygtį:

$$xSiO_2 + yCa(OH)_2 + zH_2O \rightarrow yCaO\cdot xSiO_2 \cdot zH_2O \quad (6.1)$$

Autorius teigia, kad, sprendžiant pagal aktyvumą, vanduo reakcijoje gali nedalyvati, reakcija gali vykti taip:

$$2SiO_2 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO\cdot 2\ SiO_2\cdot 3H_2O \quad (6.2)$$

Reakcijos produktas analogiškas C_3S arba C_2S hidratacijos produktui. Šio autoriaus teiginius patvirtina ir kiti autoriai [67]. Tik [68] teigia, kad CSH gelio, kuris yra SiO_2 mikrodulkių reakcijos produktas, C/S santykis yra mažesnis negu cemento mineralų hidratacijos produkto.

Taip pat siūlomas gėlio modelis [22] SiO_2 mikrodulkių–cemento hidratacijai paaiškinti. Pagal šį modelį SiO_2 mikrodulkės kontaktuoja su maišymo vandeniu ir suformuoja silicio gelį, kuris sugeria daug vandens. Gelis aglomeruojasi tarp nehidratuoto cemento dalelių, jas padengdamas. Kalcio hidroksidas reaguoja su šio gelio išoriniu paviršiumi ir sudaro CSH, kuris formuojasi cemento hidratacijos metu susidariusiose tuštumose. Tokiu būdu sudaroma labai tanki struktūra.

SiO_2 mikrodulkių kaip mikroužpildo veikimas paaiškinamas tuo, kad SiO_2 mikrodulkių dalelės yra vidutiniškai 0,1 μm dydžio, t.y apie 100 kartų smulkesnės už cemento daleles. Jos užpildo tarpus tarp cemento dalelių ir sudaro daug tankesnę cementinio akmens struktūrą [60, 64, 69, 70]. Be to, jos sutankina sluoksnį tarp užpildo paviršiaus ir cemento dalelių (transition zone), ir sumažina jo storį [70, 71].

Priedų įtaka cemento rišimosi ir kietėjimo laikui. Tiriant SiO_2 mikrodulkių įtaką cemento rišimosi ir kietėjimo kinetikai, autorių [72, 74-79] pateikti duomenys labai panašūs. Nedideli

mikrodulkių, įdėtų kartu su plastikliais, kiekiai nežymiai pagreitina, o didesni kaip 8-10% kiekiai lėtina cemento rišimąsi [70, 71]. Tačiau autoriai [75, 76] teigia, kad skiedinio su SiO_2 mikrodulkių priedu maksimalus stipris gniuždant yra pasiekiamas per trumpesnį kietinimo laikotarpį negu be priedų. Autoriai [76] tyrinėjo betono su SiO_2 mikrodulkių priedu stiprio gniuždant augimą nuo pat sumaišymo iki 60 ir 90 parų kietinimo, esant skirtingiems V/C. Jie nustatė, kad, esant V/C = 0,35, maksimalus stiprio didėjimas gaunamas po 3 parų, o kai V/C = 0,4 ir 0,45, po 7 parų. Panaudojus vandens kiekį mažinančius priedus, maksimalus stipris padidėja tarp 3 ir 7 parų, nepriklausomai nuo V/C. Gauti eksperimentiniai duomenys autoriams [77] leidžia spręsti, kad pucolaninė reakcija tarp SiO_2 mikrodulkių ir laisvųjų kalkių, susidarančių cemente hidratacijos proceso metu, prasideda tik po 3 dienų nuo cemento hidratacijos pradžios. Cemento hidratacijos pradžioje SiO_2 mikrodulkės labai nežymiai paspartina cemento hidrataciją pirmomis hidratacijos valandomis. SiO_2 dulkių veikimas paaiškinamas fizikiniu požiūriu. Jos sudaro branduolinius centrus CH formavimuisi ir veikia kaip hidratacijos katalizatoriai. Tą patį teigia ir kiti autoriai [16]. Jie nurodo, kad panašus efektas gautas vietoje SiO_2 mikrodulkių panaudojus, pvz., labai smulkų $CaCO_3$. Susidarę CH kristalai sluoksnyje tarp cemento ir užpildų grūdelių (transition zone) yra mažesni ir mažiau orientuoti viena kryptimi. Gaunamas sluoksnis daug tankesnis. CH kristalai šiame sluoksnyje betonuose, be SiO_2 mikrodulkių priedo, išauga labai dideli ir yra orientuoti lygiagrečiai su užpildo paviršiumi [17]. Tačiau kiti autoriai [78] nurodo, kad šio sluoksnio (betone su SiO_2 mikrodulkėmis) sutankinimui turi įtakos ne CH kristalų orientacija, o tik mažesnių kristalų susidarymas ir CH kiekio sumažėjimas. Tolesnis kietėjimas ir stiprio padidėjimas aiškinamas pucolanine reakcija [22].

Autoriai [48] nurodo, kad sukietėjusio betono ir skiedinio su < 15% SiO_2 mikrodulkių priedu (tiek keičiant juo dalį cemento,

tiek ir smėlio) stipris didesnis, lyginant su bandiniais be priedo. Žymus stiprio padidėjimas, lyginant su bandiniais be priedo, pastebimas po 3 parų nuo hidratacijos pradžios. Šis skirtumas didėja iki 14 parų hidratacijos. Ilgiau kietintų bandinių stiprių skirtumas nesikeičia. Panašūs rezultatai gauti ir kitų autorių. Vadove [22] pateikti betono su klintiniu užpildu bandinių, pagamintų su I tipo cementu, kurio dalis (iki 30%) pakeista SiO_2 mikrodulkėmis ir V/(C+SF) = 0,4, stiprio gniuždant duomenys. Po paros betono su priedu stipris maždaug toks pat kaip ir be jo. Po 28 parų betono su 15 ir 30% priedo kiekiu stipris žymiai didesnis negu betono be jo.

G.A.Rao [76] nurodo, kad skiedinio bandinių su SiO_2 mikrodulkių priedu didžiausias stiprio augimas pastebimas iki 7 parų, po to iki 28 parų stipris auga lėtai, o nuo 28 iki 100 parų nesikeičia. Pridedamų SiO_2 mikrodulkių kiekis, keičiant jomis dalį cemento, sudaro iki 30%. Optimalus kiekis, anot autorių, 20%. Bandinių su 20 % priedu stipris po 100 parų apie 70 MPa, be jo ~ 55 MPa. Jokių kitų priedų nebuvo naudojama. S.A.Khedr ir kiti autoriai [77] betono mišiniuose iki 25% cemento keitė SiO_2 mikrodulkėmis. Mišiniai buvo gaminami su plastikliu ir be jo. Po 3 parų kietinimo bandinių be plastiklio stipris buvo didesnis. Toliau kietinant stipresni buvo bandiniai su plastikliu. Optimalus SiO_2 mikrodulkių priedo kiekis tiek naudojant plastiklį, tiek ir be jo yra 20%. Lyginant su bandiniais be SiO_2 mikrodulkių priedo, betono su priedu stipris iki 7 parų kietėjimo buvo šiek tiek mažesnis, o vėliau nuo 28 parų kietėjimo daug didesnis ir su 20% SiO_2 mikrodulkių siekė 100 MPa. Autoriai [50] kietinto 28 paras betono bandinius, kuriuose 5 ir 10% cemento pakeista SiO_2 mikrodulkėmis, esant pastoviam V/C, stiprį gniuždant gavo nuo 9 MPa iki12 MPa didesnį negu kontrolinio.

SiO_2 mikrodulkių priedo įtaka betono stipriui ir su betono ilgaamžiškumu susijusios savybės. Ganesh Babu ir kiti [47] bandė apibendrinti įvairių autorių SiO_2 mikrodulkių priedo įtakos betono stipriui duomenis. Autoriai nurodo, kad dažniausiai

ankstesnių darbų optimalus rekomenduojamas SiO_2 mikrodulkių kiekis buvo 10%. Vėlesniuose darbuose buvo nurodoma, kad cheminiu požiūriu maksimalus stipris turėtų būti gautas su 30-40% SiO_2 mikrodulkių. Praktikoje pridedamo SiO_2 mikrodulkių kiekis dėl technologinių sumetimų yra žymiai mažesnis. Autoriai, apibendrinę daugiau nei 100 kitų autorių darbų ir vadovaudamiesi principu, kad betono stipris priklauso nuo V/C, pasiūlė efektyvumo faktorių **k**, kuris susideda iš dviejų dalių: bendro (pastovaus visiems procentiniams pridedamo SiO_2 mikrodulkių kiekiams) ir procentinio efektyvumo faktorių (kintantį, priklausomai nuo procentinio pridedamo SiO_2 mikrodulkių kiekio). Šis faktorius įeina į vandens, reikalingo mišinio maišymui, skaičiavimą. Mišinio su SiO_2 mikrodulkėmis vandens-cemento santykis turėtų būti toks: V/(C+k.s), kur $k = 0{,}0045pr^2 - 0{,}367\ pr + 8{,}552$ (čia pr – yra procentinis SiO_2 mikrodulkių kiekis bendrame rišamosios medžiagos kiekyje). Autoriai patikrino savo pasiūlymą eksperimentais. Jie taip pat nurodo, kad SiO_2 mikrodulkės didina ne tik betono stiprį, bet ir ilgaamžiškumą. Tačiau jie nurodo, kad, sumažinus cemento kiekį, keičiant jį SiO_2 mikrodulkėmis, mažo ir vidutinio stiprio betonuose šis priedas gali pagreitinti armatūros korozijos pradžią. Tokią pat prielaidą daro ir kiti autoriai [54] dėl pucolanų poveikio. Kadangi pucolanai suriša laisvąsias kalkes, sumažėja betono šarmingumas, teoriškai tai galėtų sukelti armatūros koroziją gelžbetonyje. Tame pačiame literatūros šaltinyje ši prielaida yra paneigiama, teigiant, kad betono su priedais tankis yra didesnis ir tai turėtų lemti šių priedų teigiamą įtaką. Kitų autorių darbuose nurodoma, kad SiO_2 mikrodulkių priedas (iki 20%) pagerino betono sukibimą su armatūra [79] ir nepagreitino jos korozijos [81]. Betono su SiO_2 mikrodulkėmis atsparumas šaldymo ir šildymo ciklams mažai skiriasi nuo betono be priedų atsparumo. Nurodoma [19], kad atsparumas yra didesnis tik didelio stiprio betonų, pagamintų su V/C ne didesniu negu 0,35.

SiO_2 mikrodulkių panaudojimas labai efektyvus betonuose su reaktyviais užpildais. G.Davies ir R.Oberholster [28] palygino įvairių mineralinių priedų poveikį deformacijoms, kurios pasireiškia dėl šarmų-silicio reakcijos. Cemento ir užpildų bendras šarmų kiekis buvo 0,97%. SiO_2 mikrodulkių priedas buvo efektyviausias. 5% SiO_2 kiekis (pagal tūrį) buvo nepakankamas kontroliuoti deformacijas. Jos buvo didesnės nei 0,05%. 10% priedo kiekis buvo pakankamas. Lauko bandymuose po 1500 parų bandiniuose nebuvo jokių deformacijų. Kitų autorių darbuose taip pat nustatyta, kad nedideli SiO_2 mikrodulkių kiekiai didina deformacijas, o didesni stabdo dėl šarmų-silicio reakcijos atsirandančias betono deformacijas. Tačiau autoriai nurodo, kad šis priedas yra mažiau efektyvus dėl šarmų-karbonatų reakcijos atsirandančių deformacijų reguliavimui. 20 metų Airijos patirtis rodo, kad betone, pagamintame su didelio šarmingumo cementais ir su SiO_2 mikrodulkių priedu, šarmų-silicio reakcijos nevyko [79, 103].

SiO_2 mikrodulkių priedo įtaka betono atsparumui sulfatų tirpalams. Įvertinus betono su SiO_2 mikrodulkėmis savybių pagerėjimą, galima numanyti, kad šis priedas turėtų taip pat gerinti betonų atsparumą agresyvių druskų, ypač sulfatų, poveikiui. Amorfinio SiO_2 veikimo mechanizmas paaiškinamas tokiu būdu [83]: šarminių metalų sulfatai, kaip nurodėme anksčiau, reaguoja su kalkėmis, susidarant šarmui, kuris toliau reaguoja su SiO_2 mikrodulkėmis:

$$2KOH + SiO_2 \rightarrow K_2H_2SiO_4 \qquad (6.3)$$

$$K_2H_2SiO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHSiO_4\downarrow + 2KOH \qquad (6.4)$$

Taigi išvengiama antrinio gipso bei etringito susidarymo bei reakcijos su C_4AH_{13} sukietėjusiame betone.

Kai kurie autoriai nurodo, kad SiO_2 mikrodulkių priedas betone efektyvus natrio sulfato nedidelių koncentracijų (5-10%)

tirpaluose [57-59]. Autoriai [84] pateikia betono bandinių su 10% SiO_2 mikrodulkių laikymo 300 parų įvairių koncentracijų Na_2SO_4 tirpaluose tyrimo duomenis. Jie teigia, kad net didelės koncentracijos (72000 mg/l) Na_2SO_4 tirpaluose SiO_2 mikrodulkių priedas pagerina betono savybes. R.S.Kazyuki Torii ir kiti [14] teigia, kad skiedinio bandinių, pakeitus juose 5% cemento dalį SiO_2 mikrodulkėmis, deformacijos ir stipris mažai pasikeitė, net laikant juos 3 metus 10% natrio sulfato tirpale. Autoriai P.S.Mangat ir kiti [57] betono bandinius, kuriuose 5-15% cemento dalis buvo pakeista SiO_2 mikrodulkėmis (šlamu), laikė, esant nuo +20 iki +45°C temperatūrai, 7% Na_2SO_4 + 3% $MgSO_4$ tirpale. Bandinių deformacijos net po 880 parų buvo tik 0,037-0,185%.

Kai kuriais atvejais betono su SiO_2 mikrodulkėmis atsparumas sulfatams buvo gautas nepakankamas, ypač kai bandiniai buvo laikyti $MgSO_4$ tirpaluose [14, 82]. A.Navickas ir kiti [82] nerekomenduoja naudoti SiO_2 mikrodulkių priedo betonui. Autoriai teigia, kad, laikant 10% magnio ir natrio sulfatų tirpaluose skiedinių bandinius su 8% šio priedo, jau po 55 parų jų paviršiuje susidarė siaurų plyšelių tinklelis. Be to, autoriai kitame savo darbe [83] nurodo, kad betono su ukrainietiškomis SiO_2 mikrodulkėmis stipris buvo mažesnis negu kontrolinio, ir autoriai rekomenduoja Lietuvoje geriau naudoti pigesnes medžiagas, pvz., opoką.

Autorių [17] nuomone, SiO_2 mikrodulkių priedas atitolina bandinių irimą. Jo įtakai ištirti reikalingas ilgalaikis bandymas (> 300 parų) arba bandiniai turi būti laikomi didelės $MgSO_4$ koncentracijos tirpaluose, nors pastaruoju atveju gaunamas kitoks betono irimo pobūdis negu laikant betoną mažesnės koncentracijos tirpaluose. Anot autorių [14, 87], kuo didesnis priedo kiekis (>10%), tuo labiau pažeistas betonas, kuris buvo laikomas magnio sulfato tirpaluose. Autoriai [11, 62, 84, 85] tokį agresyvų $MgSO_4$ tirpalų poveikį betonui su SiO_2 mikrodulkių priedu aiškina junginių, neturinčių rišamųjų savybių, susidarymu. Anot D.Bonen [84], sulfatas ardo CSH gelį, kurio yra daugiau

betonuose su SiO_2 mikrodulkėmis, susidaro magnio hidrosilikatas ir gipsas. Siūloma naudoti SiO_2 mikrodulkių priedą kartu su kitais priedais, pvz., pelenais [52, 57], klintimis ir pan. Anot M.Thomas [23], 20-30% pelenų, kurių sudėtyje daug CaO, ir 3-6% SiO_2 mikrodulkių priedas labai efektyviai mažina betono deformacijas ir didina atsparumą sulfatinei korozijai.

Mūsų tyrimai parodė, kaip pateikta toliau, kad betono atsparumas sulfatams, naudojant granuliuotas SiO_2 mikrodulkes (NMS), yra blogesnis negu naudojant UMS bei karbonatinės opokos miltelius. Todėl buvo atlikti detalesni šių medžiagų aktyvumo tyrimai ir parengtas hidraulinių priedų aktyvumo nustatymo pagreitintas metodas.

6.2 SiO_2 mikrodulkių ir kitų hidraulinių priedų aktyvumo nustatymo pagreitintas metodas

Yra keletas hidraulinių priedų aktyvumo nustatymo būdų [46]. Labiausiai paplitęs $Ca(OH)_2$ surišimo iš beveik sotaus $Ca(OH)_2$ tirpalo metodas, kuriuo nustatymas užtrunka visą mėnesį, todėl nėra operatyvus. Įvairūs pagreitinti būdai parodo tik tam tikrą, sąlyginį aktyvumą. Yra pagreitintas aktyvumo nustatymo metodas [89-90], kuriuo nustatomas potencialus hidraulinio priedo aktyvumas. Šiuo metodu pucolaninė medžiaga suberiama į cilindrą, užpilama $Ca(OH)_2$ tirpalu ir mechaniškai kratoma termostatinėje spintelėje, esant $(80\pm2)^oC$ temperatūrai. Po to nustatomas $Ca(OH)_2$ tirpalo koncentracijos sumažėjimas ir apskaičiuojama, kiek 1 g priedo surišo mg CaO. Tačiau laboratorijos tokių prietaisų dažnai neturi. Šiame darbe buvo siekiama paruošti paprastą ir greitą visiško aktyvumo nustatymo metodą, nustatyti kai kurių SiO_2 mikrodulkių atmainų aktyvumą ir šio aktyvumo priklausomybę nuo jų paruošimo būdo.

Metodikos sukūrimui atlikti bandymai. Buvo naudojamos kelių atmainų SiO_2 mikrodulkės: norvegiškos Fesil mikrosilica (NMS), Holla Metall gamyklos, šveicariškos HR, ukrainietiškos

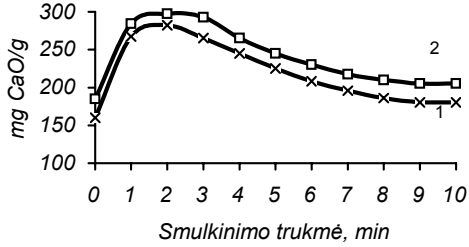
(UMS) ir palyginimui Stoniškio vietovės malta karbonatinė opoka. Jų aktyvumas, kuris nustatytas pagal jų sugebėjimą surišti iš kalkių tirpalo $Ca(OH)_2$ ir išreikštas surišto CaO miligramų skaičiumi vienam gramui minėtos medžiagos bei savitasis paviršius, pateikti 6.1 lentelėje.

6.1 lentelė. *Įvairių atmainų SiO_2 mikrodulkių (ir mikrosilikos) aktyvumas bei savitasis paviršius*

SiO_2 mikrodulkių atmaina	SiO_2 mikrodulkių paruošimo būdas	Aktyvumas, mg CaO/g	Savitasis paviršius (PSCH metodas)
Holla	be paruošimo	177	360
	smulkinta 1 min	309	810
NMS	be paruošimo	190	440
	smulkinta 1 min	320	–
Šveicariška HR	be paruošimo	227	300
	smulkinta 1 min	-	720
UMS	be paruošimo	273	2200
	smulkinta 1 min	315	760
Opokos milteliai	sijota per 0,14 sietą	165	920
	sijota per 0,063 sietą	226	1590

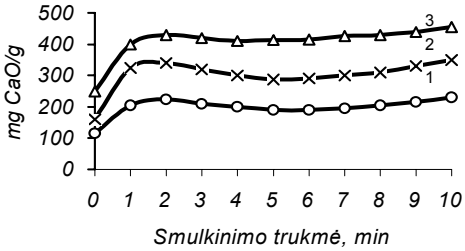
Iš 6.1 lentelės duomenų matyti, kad įvairių SiO_2 mikrodulkių ir taip pat opokos aktyvumas priklauso nuo jų smulkumo. Tačiau šį smulkumą sunku kiekybiškai įvertinti, nes smulkinamos medžiagos agreguojasi ir sušoka į grumstelius bei plokšteles. Apie tai galima spręsti iš 6.1 pav.

6.1 pav. pavaizduoti NMS aktyvumo duomenys, kai medžiagos įvairiomis trukmėmis buvo smulkinamos grūstuvėlyje. Natūrali ir 1, 2, 3, 5 min smulkinta medžiaga buvo pasverta po 1 g, supilta į 1 litro talpos plastmasinius plačiakaklius indus ir užpilta 0,5 litro beveik sotaus $Ca(OH)_2$ tirpalo. Indai kratomi ir pastatomi į šildomą spintelę, kurioje palaikoma $(45\pm5)^oC$



***6.1 pav**. Smulkinimo trukmės įtaka NMS aktyvumui: 1 – po 2 parų, 2 – po 4 parų bandymo*

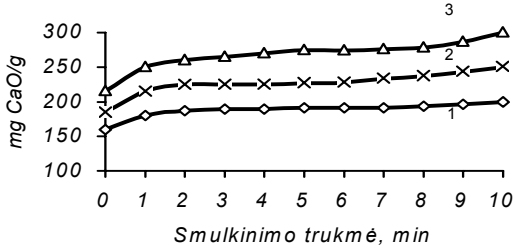
temperatūra. Ši temperatūra parenkama atsižvelgiant į $Ca(OH)_2$ tirpumo priklausomybę nuo temperatūros. Butelių turinys retkarčiais (pradžioje po 4 val., vėliau kas 12 val.) buvo sukratomas. Po 2 ir 4 parų buvo paimti po 50 mililitrų atvėsinto ir nusistovėjusio tirpalo mėginiai ir titruojami 0,5 N druskos rūgštimi, nustatant tirpale CaO koncentraciją. Matome, kad po 1 min smulkinimo NMS aktyvumas pagal surištą CaO kiekį padidėjo apie 72%. Tačiau po ilgesnės smulkinimo trukmės aktyvumas ne didėja, bet pradeda mažėti. Tokį reiškinį galima paaiškinti dalelių agregavimusi. NMS smulkinant su kvarciniu smėliu (masių santykiu 1:1) ir atliekant tokį pat bandymą, rezultatai gerokai pasikeičia (6.2 pav.).



***6.2 pav.** NMS ir smėlio mišinio smulkinimo trukmės įtaka NMS aktyvumui:*
1 – po 1 paros, 2 – po 2 parų, 3 – po 4 parų

NMS smulkinant su kvarciniu smėliu, jos aktyvumas padidėja apie 2 kartus. Tačiau smulkinimo trukmės įtaka nėra

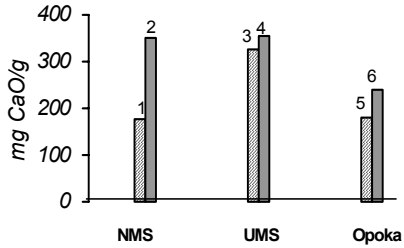
didelė. NMS aktyvumas po 10 min padidėjo tik apie 9%. Panašūs rezultatai gauti tiriant opokos miltelių aktyvumą (6.3 pav.).



6.3 pav. *Opokos miltelių smulkinimo trukmės įtaka jos aktyvumui:*
1 – po 1 paros; 2 – po 2 parų; 3 – po 4 parų

Opokos dalelės yra standesnės, mažiau agreguojasi, todėl smulkinant ir be smėlio priedo, gaunami nuoseklesni rezultatai – ilgiau smulkinant aktyvumas didėja. Imant hidraulinio priedo ir smėlio masių santykį 1:4, jų aktyvumas, lyginant su aktyvumu, kai šis santykis 1:1, žymiai nesikeičia (6.4 pav.).

Tačiau matome, kad UMS aktyvumas ir be smulkinimo yra didelis. Opokos aktyvumas yra mažesnis negu SiO_2 dulkių. Tačiau atsižvelgiant į tai,kad opokoje opalinio SiO_2 yra tik apie 50%,



6.4. pav. *NMS, UMS ir opokos mišinių su smėliu (1:4) smulkinimo įtaka jų aktyvumui po 3 parų bandymo:*
1, 3, 5 – medžiaga nesmulkinta, bet sumaišyta su 4 masės dalimis smėlio; 2, 4, 6 – smulkinta 3 min su 4 masės dalimis smėlio

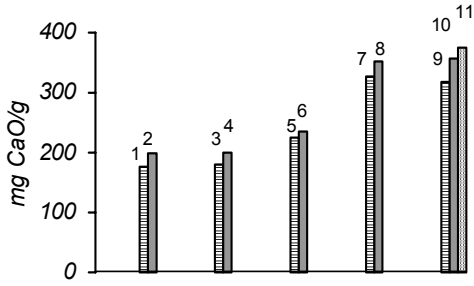
tenka pripažinti, kad karbonatinė opoka yra aktyvus cemento bei betono hidraulinis priedas.

Pastebėta, kad dalis hidraulinių priedų dalelių bandymo metu prilimpa prie indo sienelių ir dėl to iškreipia bandymo rezultatus. Kuo dalelės smulkesnės, tuo daugiau jų prilimpa. Todėl

susidarė nuomonė, kad reikia įpilti stambesnių, abrazyvių ir su $Ca(OH)_2$ nereaguojančių dalelių.

Po bandomųjų tyrimų nustatyta, kad šiam reikalui tinka granitinė skalda, kurios dalelės yra 5-16 mm dydžio. Jų reikia įberti apie 40 kartų daugiau negu bandomo priedo. Nustatyta, kad tyrimui galima imti 1 g SiO_2 mikrodulkių ir apie 40 g skaldos. Skaldos įtaką CaO surišimui galima įvertinti, lygiagrečiai bandant be tiriamos medžiagos.

Paaiškėjo, kad į plastmasinį indą įpylus 1g NMS ir apie 40 g granitinės skaldos ir sukamaisiais judesiais plakant uždarytą indą, per 4-5 min NMS dalelės susmulkėja ir nereikia jų papildomai smulkinti. 6.5 pav. pavaizduoti duomenys rodo, kokią įtaką aktyvumui daro skalda, smėlis ir vanduo. Smėlis, kurio dalelių stambumas iki 12 mm, beveik neturi įtakos. Skaldos ir smėlio mišinys 1:3 arba šis mišinys su vandeniu turi didesnės įtakos. Didžiausios įtakos turi skalda su vandeniu. UMS maišymo su užpildais įtaka ne tokia žymi, tačiau rezultatai gaunami geresni. Teigiama maišymo su skalda įtaka gaunama naudojant ir karbonatinės opokos miltelius.



6.5 pav. *NMS ir UMS smulkinimo, maišant su užpildais ir vandeniu arba be jo, įtaka aktyvumui pagal CaO surišimą: 1- NMS be maišymo; 2 – mirkyta NMS; 3- 1 g NMS + 30 g smėlio; 4 – 1 g NMS + 30 g smėlio + 10 g H_2O; 5 – 1 g NMS + 30 g skaldos + 10 g smėlio; 6 – 1 g NMS + 30 g skaldos + 10 g smėlio + 10 g H_2O; 7 – 1 g NMS + 40 g skaldos; 8 – 1 g NMS + 40 g skaldos + 10 g H_2O; 9 – 1 g UMS; 10 – 1 g UMS + 40 g granito; 11 – 1 g UMS + 40 g skaldos + 10 g H_2O. Maišymo trukmė – 5 min*

Atsižvelgiant į tyrimo rezultatus, yra parengta SiO_2 mikrodulkių aktyvumo nustatymo pagreitintas metodas, kurio aprašymas pateikiamas.

SiO_2 mikrodulkių aktyvumo tyrimo metodo aprašymas. Į cilindrinį plastmasinį apie 1 litro talpos indą įberiama tiksliai pasvertas maždaug 1 g sausos tiriamos medžiagos bandinys, apie 40 g granito skaldos, kurios gabaliukų dydis nuo 5 mm iki 16 mm, ir įpilama 10 ml distiliuoto vandens. Sukamaisiais judesiais indo turinys purtomas 5 min. Po to supilama 500 ml beveik sotaus žinomos koncentracijos kalkių vandens (1,0-1,2) g CaO/l. Indai sandariai uždaromi, 1 min kratomi, stebint, kad supilti milteliai nepriliptų prie plastmasinio indo sienelių. Po to užpildyti indai pastatomi į įšildytą termostatinę spintelę, kurioje palaikoma (45±5)^oC temperatūra. Lygiagrečiai su tiriama medžiaga bandomas 1 kontrolinis indas be tiriamos medžiagos. Kontrolinio indo paskirtis – nustatyti pataisą dėl granitinės skaldos, indo sienelių bei įpilto vandens įtakos.

Indai retkarčiais iš spintelės išimami, per 1 min gerai supurtomi ir vėl įdedami į spintelę. Pirmą kartą indai supurtomi, kai jų turinys sušyla iki 45 ^oC (maždaug po 2 h), o toliau maždaug kas (15-16) h.

Po 3 parų cilindriniai plastmasiniai indai iš šildomos spintelės išimami, supurtomi ir pastatomi ant stalo atvėsti, kad išsilygintų $Ca(OH)_2$ koncentracija ir nusėstų nuosėdos. Indai ramiai laikomi ne mažiau kaip 4 h. Po to pipete paimama 50 ml skaidraus skysčio ir titruojama 0,05 N HCl tirpalu, įlašinus (2-3) lašus metilo raudos indikatoriaus.

Rezultatai apskaičiuojami pagal formulę:

$$A_2 = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 28 \cdot 500}{m \cdot 50} - C_1 \qquad (6.5)$$

čia: V –HCl tirpalo tūris, titruojant 50 ml $Ca(OH)_2$ tirpalą iki bandymo (iki supilant į butelius), ml;

V_1 – HCl tirpalo tūris, titruojant po bandymo,ml;
N – HCl normalingumas (0,05 N);
m – pasvertas SiO_2 mikrodulkių (hidraulinio priedo) kiekis, g;
500 – įpilto kalkių tirpalo tūris, ml;
50 – titravimui paimto tirpalo tūris, ml;
C_1 – pataisa, kuri apskaičiuojama taip:

$$C_1 = (V - V_2) \cdot N \cdot 28 \cdot 10$$

čia: V_2 – sunaudoto HCl tirpalo kiekis, titruojant kontrolinio cilindro kalkių tirpalą.

Po to cilindrai supurtomi ir vėl įdedami į įšildytą spintelę. Indai laikomi 1 parą, per tą laiką bent vieną kartą supurtomi. Po paros išimami, supurtomi ir padedami laboratorijoje ant stalo. Pipete paimama 50 ml atvėsinto ir skaidraus tirpalo ir titruojama 0,05 N H Cl.

Apskaičiuojama A_2 pagal tą pačią formulę:

$$A_2 = \frac{(V_1 - V_3) \cdot N \cdot 28 \cdot 450}{m \cdot 50} - C_2 \qquad (6.6)$$

čia: V_1 – sunaudoto 0,05 N HCl tirpalo tūris, titruojant po pirmojo bandymo, ml;
V_3 – taip pat, po 2-jo bandymo;
C_2 - pataisa 2-jam bandymui:

$$C_2 = (V_2 - V_4) \cdot 0{,}05 \cdot 28 \cdot 9$$

čia : V_4 – 0,05 N HCl tirpalo kiekis, sunaudotas titruojant kontrolinio indo kalkių tirpalą po 2-jo bandymo.

Jeigu A_2 gaunamas reikšmingas skaičius, tai bandymas tęsiamas dar 1 parą. Bendras aktyvumas apskaičiuojamas taip:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 \quad (6.7)$$

Šiuo metodu galima pasinaudoti tiriant ne tik SiO_2 mikrodulkes, bet ir kitus hidraulinius priedus.

6.3 SiO_2 mikrodulkių įtaka smulkiagrūdžiui betonui

Smulkiagrūdis betonas paprastai susideda tik iš dviejų komponentų – cemento ir smėlio. Todėl jį patogu naudoti tiriant tas betono savybes, kurios priklauso nuo cemento sudėties ir kiekio. Šioje monografijoje aprašytuose tyrimuose buvo naudojamas AB „Akmenės cementas“ CEM II A-M/42,5 portlandcementis, kuriame buvo 9% $CaCO_3$ miltelių. Apskaičiuota cemento klinkerio mineraloginė sudėtis: C_3S – 55,8; C_2S – 17,8; C_3A – 8,03; C_4AF – 13,2. Prie cemento buvo pridedama norvegiška mikrosilika (sutrumpintai NMS) arba ukrainietiškos SiO_2 mikrodulkės (sutrumpintai UMS). Jų cheminė sudėtis pateikta 6.2 lentelėje.

6.2 lentelė. *SiO_2 mikrodulkių cheminė sudėtis, %*

Rodiklis	SiO_2 mikrodulkių atmaina	
	NMS	UMS
SiO_2	88,0	92,0
Al_2O_3	1,0	1,0
Fe_2O_3	1,8	1,2
CaO	0,9	1,1
MgO	1,8	0,6
SO_3	0,9	1,3
Na_2O	1,0	1,1
K_2O	2,0	0,7
C	1,5	-
Cl	0,3	-
Kaitmenys	0,7	0,9

Priedai neįskaičiuoti į cemento masę. Cemento ir smėlio masių santykis 1:3 arba kitoks, kuris bus nurodytas. Buvo tiriama, kaip kinta bandinių (4x4x16) cm dydžio prizmės mechaninis

stipris, masė ir ilgis, keičiantis minėtų priedų kiekiui ir laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale trukmei. Vandens ir cemento santykis buvo nustatomas pagal mišinio konsistenciją ir svyravo nuo 0,45 iki 0,6, naudojant NMS, ir nuo 0,45 iki 0,9, naudojant UMS.

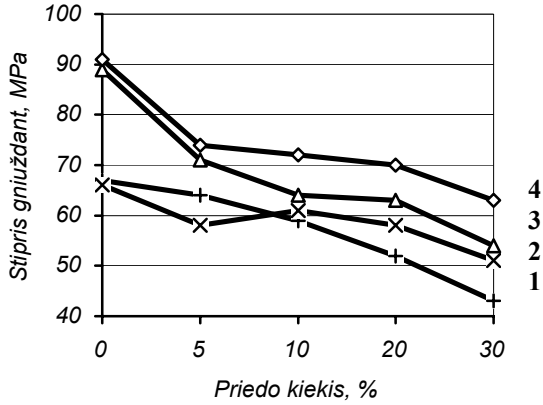
Bandinių mechaninis stipris buvo nustatomas po 28 parų bandinių kietėjimo drėgnoje aplinkoje ir laikymo tam tikrą laiką vandenyje arba 5% Na_2SO_4 tirpale. Bandinių mechaninio stiprio priklausomybė nuo SiO_2 mikrodulkių priedo kiekio pateikta 6.3 lentelėje.

6.3 lentelė. *Bandinių mechaninis stipris lenkiant (skaitiklyje) ir gniuždant (vardiklyje) bei stiprio pokyčiai po bandinių laikymo vandenyje ir 5% koncentracijos natrio sulfato tirpale*

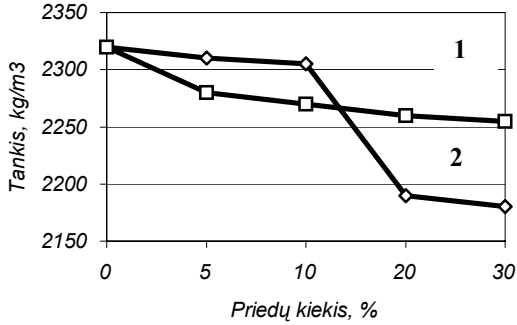
SiO_2 mikrodulkių kiekis, %	V/C	Stipris lenkiant/gniuždant, MPa, po 28 parų kietinimo	Stiprio pokyčiai lenkiant/gniuždant, %, po 18 mėn. laikymo	
			vandenyje	5 % Na_2SO_4
–	0,45	8,1/66,5	+29,6/+31,6	+1,2/-12,8
NMS 5	0,5	8,1/58,5	+28,4/+16,2	+23,5/+12,6
“ 10	0,55	8,7/66,0	+19,5/+12,1	+32,2/+16,7
“ 20	0,6	7,4/58,8	0/+18,2	54,0/+10,5
“ 30	0,6	7,5/52,8	-0,4/+21,2	+20,0/+9,6
UMS 5	0,5	8,9/66,0	+7,4/+9,1	+7,9/+9,1
“ 10	0,6	9,0/60,8	+15,6/+10,2	+11,1/+15,1
“ 20	0,7	8,0/52,6	+30/,0+19,8	8,75/+14,1
“ 30	0,9	7,4/43,2	+9,5/+27,3	+6,8/+38,9

Smulkiagrūdžio betono bandinių su SiO_2 mikrodulkėmis mechaninis stipris gniuždant po 28 parų kietinimo arba po 18 mėnesių laikymo vandenyje yra šiek tiek mažesnis negu bandinių be priedo (6.6 pav.), nes mažesnis ir betono tankis (6.7 pav.). Visų bandinių, nepriklausomai nuo priedo tipo ir kiekio, po 18 mėnesių laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale stipris gniuždant padidėjo. Bandinių su priedu stipris mažesnis nei be jo. Tačiau bandiniai su SiO_2 mikrodulkėmis yra stipresni po ilgalaikio natrio sulfato poveikio. Po metų laikymo Na_2SO_4 tirpale bandinių be priedų ir su UMS priedu mechaninis stipris pradėjo mažėti, su (20–30) % NMS

nepakito, o su (5–10)% NMS padidėjo. Po 1,5 metų agresyvios aplinkos poveikio bandinių be priedų stipris sumažėjo 12,8%, su priedais labai padidėjo, palyginti su pradiniu stipriu (5-30)% NMS ir UMS priedų padidėjo, lyginant su pradiniu stipriu.



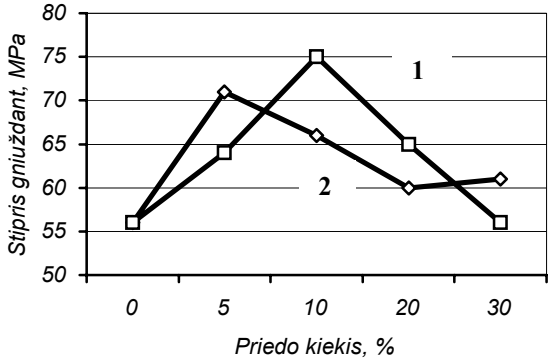
6.6. pav. *Smulkiagrūdžio betono (1:3) su NMS (1 ir 3) ir su UMS (2 ir 4) priedais stiprio gniuždant priklausomybė nuo kietėjimo trukmės ir mikrodulkių kiekio: 1 ir 2 – po 28 parų; 3 ir 4 – po 18 mėn. kietėjimo vandenyje*



6.7 pav. *Smulkiagrūdžio betono (1:3) bandinių tankio priklausomybė nuo nirvegiškų (1) ir ukrainietiškų (2) SiO_2 mikrodulkių kiekio*

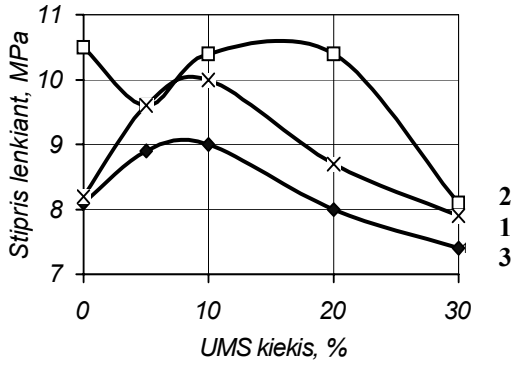
5% Na_2SO_4 tirpale laikytų bandinių su NMS priedu stipris gniuždant daugiausia padidėjo, kai priedo kiekis buvo 10%. Kai šio priedo buvo nuo 20 iki 30%, bandinių, laikytų 5% Na_2SO_4 tirpale, stipris gniuždant šiek tiek sumažėjo, lyginant su bandinių,

laikytų vandenyje, stipriu. Bandinių su UMS priedu , tiek laikytų tirpale, tiek vandenyje, stiprio pokyčiai ne tokie ryškūs (6.8 pav.).



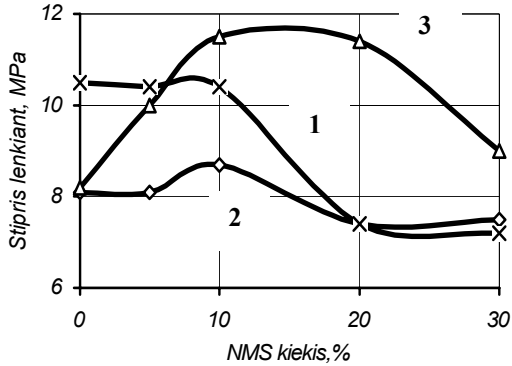
6.8 pav. *Smulkiagrūdžio betono (1:3) bandinių, laikytų 18 mėn. 5 % Na_2SO_4 tirpale, stiprio gniuždant priklausomybė nuo mikrodulkių priedo kiekio ir atmainos: 1 – NMS, 2 – UMS*

Stipris lenkiant po kietinimo yra didesnis, kai NMS yra 10%, o UMS 5-10% (6.9 ir 6.10 pav.). Po 18 mėnesių laikymo vandenyje stipris lenkiant bandinių su 5-10% NMS ir 10 – 20% UMS yra maždaug toks pat kaip ir be priedo. Su didesniais priedų kiekiais stipris mažesnis. 5% natrio sulfato tirpale laikytų bandinių su SiO_2 mikrodulkių priedu stipriai yra didesni negu be priedo. Labiausiai stipris lenkiant šiame tirpale didėja (54%) su 20% NMS priedu.



6.9 pav. *Smulkiagrūdžio betono stiprio lenkiant priklausomybė nuo UMS priedo kiekio. 1 – po 28 parų kietinimo; 2 – po 28 parų kietinimo ir 18 mėnesių laikymo vandenyje; 3 – po 28 parų kietinimo ir 18 mėnesių laikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale*

Bandinių, laikytų 5% Na_2SO_4 tirpale, masės ir ilgio pokyčiai



6.10 pav. *Smulkiagrūdžio betono stiprio lenkiant priklausomybė nuo NMS priedo kiekio. 1 – po 28 parų kietinimo; 2 – po 28 parų kietinimo ir 18 mėnesių laikymo vandenyje; 3 – po 28 parų kietinimo ir 18 mėnesių laikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale*

matomi iš 6.4 lentelės ir 6.11 pav. Visų bandinių masė po 24 mėnesių laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale padidėjo. Daugiausia ji padidėjo per pirmuosius 12 mėnesių, toliau ji kito mažiau ir pasiekė 0,75-1,99%. Didžiausi bandinių masės pokyčiai įvyko be priedų ir su 5% NMS – 1,89-1,99 %, mažiausi – su UMS priedu – 0,73-1,01%.

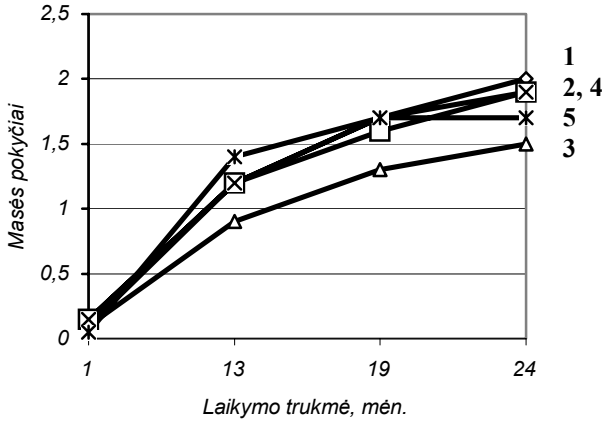
Lygiagrečiai su atsparumu sulfatinei korozijai kita bandinių serija buvo bandoma atsparumui šalčiui pagreitintu bandymo metodu. Ši bandinių serija iki šaldymo kietėjo 30 mėn. (24 mėn. vandenyje ir 6 mėn. ore). Šio bandymo rezultatai taip pat pateikti 6.5 lentelėje. Iš jų matyti, kad NMS priedas mažina bandinių atsparumą šalčiui. UMS priedas mažina taip pat, bet mažiau. Su 5-10% UMS priedu atsparumas šalčiui nemažėja, o su 10% UMS – mažėja nedaug.

Panašūs rezultatai gauti, kai cemento ir smėlio santykis betone buvo 1:2. Rezultatai pateikti 6.5 lentelėje.

Šie rezultatai panašūs į ankstesnius – su CEM II A-M/42,5, tačiau šiuo atveju bandiniai buvo jautresni Na_2SO_4 tirpalo poveikiui. Jie pradėjo irti po 10-11 mėn.

6.4 lentelė. *Bandinių masės ir ilgio pokyčių priklausomybė nuo SiO_2 mikrodulkių priedo kiekio*

SiO_2 mikro-dulkių kiekis, %	Bandinių, laikytų 24 mėn. 5 % Na_2SO_4 tirpale, pokyčiai		Bandinių išvaizda po 24 mėn. laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale	Atsparumas šalčiui – ciklų skaičius NaCl tirpale
	masės, %	ilgio, mm/m		
–	+1,99	+1,59	Įtrūkimai prizmių galuose	270
NMS 5	+1,89	+1,59	Taip pat	110
“ 10	+1,49	+0,44	Galai ir vidurys pažeisti nedaug	100
“ 20	+1,89	+0,42	Galai ir vidurys pažeisti nedaug	100
“ 30	+1,65	+0,18	Įtrūkimai prizmių galuose	90
UMS 5	+0,85	+0,78	Galai ir vidurys pažeisti nedaug	300
“ 10	+0,75	+0,45	Irimo požymių nėra	210
“ 20	+1,01	+0,18	Irimo požymių nėra	100
“ 30	+0,73	0	Irimo požymių nėra	100



6.11 pav. *Bandinių masės pokyčiai, %, po laikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale:*
1 – bandiniai be priedo;
2 – su 5 %;
3 – su 10 %;
4 – su 20 %;
5 - su 30 % NMS

6.5 lentelė. *Smulkiagrūdžio betono 1:2 bandinių atsparumas 5% Na_2SO_4 tirpalo poveikiui ir šalčiui, naudojant CEM I 42,5 R*

SiO_2 mikrodulkių priedo kiekis, %	V/C	Stipris lenkiant/ gniuždant, MPa, po 28 parų	Tankis, kg/m^3	Bandinių išvaizda po 25 mėn. 5% Na_2SO_4	Atsparumas šalčiui, ciklais
-	0,55	7/40	2120	Suiro po 10 mėn.	265
5% NMS	0,55	6/37	2020	Suiro po 11 mėn.	72
10% NMS	0,6	5/36	1950	suiro	100
20% NMS	0,6	5/36	1930	suiro	96
5% UMS	0,55	6/30	1980	sveiki	100
10% UMS	0,6	5/22	1920	sveiki	110
20% UMS	0,6	5/28	1930	sveiki	100

Atsparumo šalčiui duomenys yra blogesni, bet panašūs į pateiktus 6.4 lentelėje. Šiuo atveju bandiniai iki šaldymo kietėjo 28 paras drėgnoje aplinkoje, todėl ir atsparumas šalčiui šiek tiek mažesnis.

Bandinių su UMS masė padidėjo daug mažiau negu bandinių be priedo arba su nedideliu NMS kiekiu. Smulkiagrūdžio betono bandiniai su 10 – 30% UMS beveik nesiplėtė arba traukėsi ir buvo be irimo požymių.

Bandinių su NMS masė padidėjo daugiau negu bandinių su UMS. Jie po 2 metų laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale buvo šiek tiek pažeisti. NMS dalelės yra stambesnės, blogiau pasiskirsto ir susimaišo. Todėl su šia medžiaga bandinių, laikytų 5% Na_2SO_4 tirpale, bandymo rezultatai blogesni, tačiau stipris gniuždant yra didesnis.

Įprastinis portlancementis CEM II A-M/42,5, kurio sudėtyje buvo apie 9-10% klintmilčių, kaip matome iš bandymų rezultatų, nėra atsparus sulfatų poveikiui. Po 1,5 metų laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale bandinių stipris gniuždant sumažėjo 12,8%. Po 2 metų bandinių galuose atsivėrė mikroplyšiai. Portlandcemenčio praskiedimas kalcio karbonato milteliais bei mechaniškai

sumažinti C_3S bei C_3A procentiniai kiekiai cemente neapsaugo nuo ilgalaikio agresyvaus Na_2SO_4 tirpalo poveikio. Tačiau $CaCO_3$ priedas cemento kietėjimo pradžioje skatina C_4AH_x bei $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}H_{11}$ ir slopina C_3AH_6 susidarymą [88], todėl šis priedas yra nekenksmingas ir pageidautinas. Jo veiką papildo aktyvusis SiO_2 [97, 101-106].

Bandinių masė Na_2SO_4 tirpale padidėjo, kai, irstant kompleksui X_1 bei Na_2SO_4 reaguojant su $Ca(OH)_2$, betone papildomai susidarė netirpių reakcijos produktų. Didėjant bandinių masei, bandiniai plėtėsi.

6.3.1 Išvados

1. Smulkiagrūdžio betono su portlandcemenčiu CEM II A-M/42,5 ir ypač su CEM I 42,5 bandiniai neatsparūs Na_2SO_4 tirpalo poveikiui. Bandinių su CEM II A-M/42,5, laikytų 18 mėn. 5% Na_2SO_4 tirpale, stipris sumažėjo 12,8%. Ilgio pokyčiai po 2 metų - 1,59 mm/m, prasidėjo irimas. Bandiniai su CEM I 42,5, kai smėlio santykis 1:2, suiro po 10 mėn. laikymo tirpale.
2. SiO_2 mikrodulkių priedas didina bandinių atsparumą sulfatinei korozijai, bet įtaka priklauso nuo jų kilmės. Bandinių su (5-30)% NMS priedu stipris po 18 mėn. laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale yra (9,6-26,5)% didesnis, o bandinių su ukrainietiškų SiO_2 mikrodulkių priedu – (9,1-38,9)% didesnis už kontrolinį.
3. Didžiausi masės ir ilgio pokyčiai po 24 mėn. laikymo 5 % Na_2SO_4 tirpale yra bandinių be priedų (1,99 % ir 1,59 mm/m) bei su 5 % NMS (1,89 % ir 1,59 mm/m). Bandinių su 10-30 % šio priedo ilgio pokyčiai yra nedideli (<0,5 mm/m), bet masės pokyčiai dideli – (1,49-1,89) %. Pastebėti irimo požymiai.
4. Bandinių su (10-30)% UMS priedu masės pokyčiai po 24 mėn. laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale yra nedideli – (0,73-1,01)%,

deformacijos nedidelės, irimo požymių nepastebėta. Geriausias šio priedo kiekis (10-20)%.

5. NMS priedai mažina smulkiagrūdžio betono atsparumą šalčiui. UMS priedai taip pat mažina, bet nedaug. Tokiu būdu UMS priedas yra efektyvesnis, nes labiau didina smulkiagrūdžio betono su įprastiniu cementu atsparumą sulfatų poveikiui ir mažiau blogina atsparumą šalčiui.

6.4 Karbonatinių ir hidraulinių priedų įtaka betono atsparumui sulfatinei korozijai

Karbonatinių ir hidraulinių priedų įtakos tyrimams betono bandiniai buvo gaminami naudojant portlandcementį CEM I 42,5 R, kurio sudėtyje nėra klinties. Malta klintis buvo pridedama viena arba su NMS. Taip buvo pagaminti ir bandiniai su opoka – natūraliu amorfinio SiO_2 ir klinties mišiniu. Šių medžiagų cheminė sudėtis pateikta 6.6 lentelėje. Sukietinti bandiniai buvo laikomi (20±5)°C temperatūros 5% Na_2SO_4 tirpale ir tokios pat koncentracijos NaCl tirpale. Dalis bandinių buvo laikoma +5°C vandenyje, siekiant įvertinti galimą taumazito įtaką. Lygiagrečiai su betono bandiniais buvo gaminami (2x2x2) cm cemento tešlos bandinėliai ir laikomi tokiomis pat sąlygomis kaip ir kiti bandiniai. Šie kubeliai buvo naudojami rentgeno struktūrinei analizei.

6.6 lentelė. *Cheminė opokos ir klinties sudėtis, %*

Rodiklis	Klintis	Opoka
SiO_2	2,75	41,00
Al_2O_3	0,71	2,60
Fe_2O_3	0,79	1,53
CaO	51,24	29,80
MgO	2,06	pėdsakai
SO_3	–	0,50
Kaitmenys	42,05	24,45

Užpildai. Bandymams naudoti AB „Rizgonys“ karjero smėlis (dalelių dydis iki 2,5 mm, Ms = 2,52, granuliometrinė sudėtis 6.7 lentelėje) ir skaldelė (dalelių dydis iki 8 mm). Šie užpildai yra inertiški. Jie pagal Kauno technologijos universiteto tyrimus yra labai mažai reaktyvūs. Taip pat naudotas Kvesų karjero smėlis (Ms = 2,84) ir žvirgždo skalda 8/16. Kai kuriems bandymams buvo panaudotas įvairus Anykščių kvarcinis smėlis.

6.7 lentelė. *Užpildų granuliometrinė sudėtis*

Sieto akučių matmuo, mm	Smėlio liekanos ant sietų, %			
	Rizgonių karjero		Kvesų karjero	
	dalinės	pilnos	dalinės	pilnos
2,5	15,0	15,0	18,0	18,0
1,25	14,0	29,0	15,0	33,0
0,63	11,0	40,0	28,3	58,3
0,315	33,7	73,7	22,2	80,5
0,14	20,8	94,5	14,0	94,5
<0,14	5,5	100,0	5,5	100,0

Klintmilčiai. Klintmilčiai gaunami sumalus cemento gamybai naudojamą Karpėnų klintį, kurioje yra apie 95% kalcio karbonato. Sumaltos klinties savitasis paviršius ≥ 700 m^2/kg.

Opoka. Naudojama malta Stoniškio karbonatinė opoka. Sumaltos opokos savitasis paviršius 1100 m^2/kg, hidraulinis aktyvumas 260 CaO/g.

Taip pat buvo naudojamas lignosulfonatinis plastiklis SBS. Sausųjų medžiagų kiekis – 22,3%.

Mišiniams buvo naudojamas kambario temperatūros geriamasis vandentiekio vanduo, tenkinantis HN 24 reikalavimus.

Bandymams naudotų betonų sudėtys, bandinių paruošimas. Betono savybėms nustatyti buvo gaminamos (4x4x16) cm dydžio prizmės. Betono mišiniams buvo naudojami sausi užpildai.

Klintmilčių ir hidraulinių priedų įtakos tyrimams naudojamų mišinių sudėtys pateiktos 6.8 lentelėje. Priedai buvo dozuojami masės vienetais ir nurodomi pagal cemento masę. 6.8 lentelėje

6.8 lentelė. *Betono mišinių sudėtis klintmilčių ir hidraulinių priedų įtakai tirti (skaldos kiekis 950 kg/m^3, plastiklio 35 kg/m^3)*

Sudėties Nr.	Sudėtis, kg/m^3		V/C	Priedai, kg/m^3 (%)		
	cementas	smėlis		klintmilčiai	NMS	opoka
0	440	875	0,5	-	-	-
1	440	875	0,5	-	-	-
2	440	850	0,5	22 (5)	-	-
3	440	830	0,5	44 (10)	-	-
4	440	810	0,5	66 (15)	-	-
5	440	850	0,5	-	22 (5)	-
6	440	830	0,5	-	44 (10)	-
7	440	810	0,5	-	66 (15)	-
8	440	810	0,5	44 (10)	22 (5)	-
9	440	785	0,5	44 (10)	44 (10)	-
10	440	765	0,5	44 (10)	66 (15)	-
11	375	875	0,53	44 (10)	22 (5)	-
12	350	875	0,63	44 (10)	44 (10)	-
13	330	875	0,69	44 (10)	66 (15)	-
14[1]	375	875	0,53	44 (10)	22 (5)	-
15[1]	350	875	0,63	44 (10)	44 (10)	-
16[1]	330	875	0,69	44 (10)	66 (15)	-
17	418	875	0,63	-	-	22 (5)
18	396	875	0,69	-	-	44 (10)
19	352	875	0,53	-	-	88 (20)
20	308	875	0,60	-	-	132 (30)
21	220	875	0,63	-	-	220 (50)
22	440	853	0,5	-	-	22 (5)
23	440	831	0,5	-	-	44 (10)
24	440	787	0,5	-	-	88 (20)
25	440	743	0,5	-	-	132 (30)
26	440	655	0,5	-	-	220 (50)

[1)] Pastaba – be plastiklio

mišiniuose Nr.2-10 ir 22-26 priedai pakeičia atitinkamą smėlio kiekį, mišiniuose Nr.11-21 – atitinkamą cemento kiekį. $Si0_2$ mikrodulkės buvo pridedamos į betono mišinį, sumaišius jas su vandeniu. Mišiniai ruošiami rankiniu būdu, tankinami ant vibracinio stalo. Bandinių deformacijos dydžiui nustatyti vienoje formuojamų bandinių pusėje susmaigstomos adatėlės 13,5-14 cm

atstumu viena nuo kitos. Po 28 parų kietėjimo LST EN 196-1 nurodytomis sąlygomis buvo bandoma po 3-6 kiekvienos sudėties prizmės – nustatomas jų stipris lenkiant ir gniuždant. Likę bandiniai pasveriami. Be to, komparatoriumi buvo išmatuojami atstumai tarp adatėlių. Po to kontroliniai bandiniai buvo panardinami į vandenį, o bandomieji – į 5% koncentracijos ir (20±5)°C temperatūros Na_2S0_4 tirpalą. Palyginimui dalis bandinių buvo laikomi NaCl ir +5°C temperatūros vandenyje. Periodiškai buvo stebima bandinių išvaizda, nustatomi jų masės pokyčiai, stipris lenkiant ir gniuždant bei savaiminės deformacijos. Rezultatai po 375 parų mirkymo pateikti 6.9 ir 6.10 lentelėse.

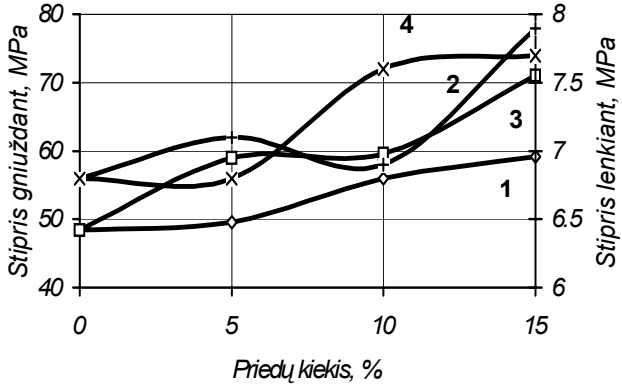
Dalis bandymų buvo atlikta naudojant vandeniu išplautas SiO_2 mikrodulkes. Plaunama buvo taip: 100 g NMS arba UMS supilama į maždaug 1000 ml talpos indą, užpilama 500 ml distiliuoto vandens. Medžiaga gerai suplakama ir paliekama parą pastovėti. Kitą dieną virš medžiagos esantis skystis nupilamas. Tokia procedūra buvo atliekama 5 kartus. Plaunant vandens pH beveik nekito: NMS pH pasikeitė nuo 9,4 iki 9,0, o UMS pH netgi padidėjo nuo 9,0 iki 9,7.

Atsparumas šalčiui buvo nustatomas LST 1428.17 pagreitintu metodu. Tiriamų bandinių dydis (4x4x16) cm. Per parą buvo atliekamas vienas šaldymo ciklas.

Tiriant atsparumą sulfatų poveikiui, bandiniai po 28 parų kietinimo drėgnomis sąlygomis buvo pasveriami, pamerkiami į 5% Na_2SO_4 tirpalą, sveriami iki visiško prisotinimo (po 4-5 parų) ir toliau periodiškai sveriami, nustatomas jų masės didėjimas ir išvaizda. Be to, kai kurie bandiniai po laikymo sulfato tirpale tam tikros trukmės buvo grūstuvėlyje trupinami, atrenkami ir pašalinami akmenėliai, o skiedinio dalyje nustatomas ir apskaičiuojamas nuo betono gamybai panaudoto cemento masės SO_3 kiekis.

6.4.1 Priedų įtaka betono stipriui

Betone dalį smėlio pakeitus malta klintimi (6.8 lentelė, sudėtys Nr. 2-4), stipris gniuždant 2,5-22%, o stipris lenkiant 1,5-16% didesnis nei bandinių be šio priedo. Stipris gniuždant didėja didinant klinties kiekį iki 15%, skaičiuojant nuo cemento masės (6.12 pav.).



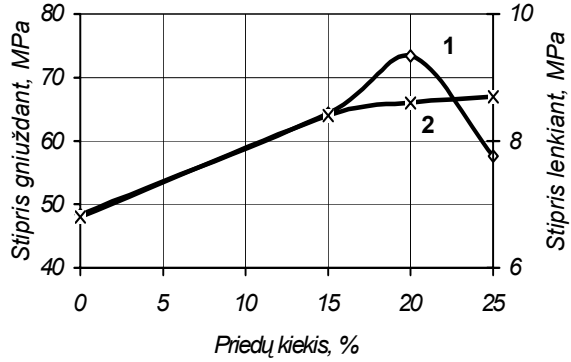
6.12 pav. *Betono stiprio gniuždant (1, 2) ir lenkiant (3, 4) priklausomybė nuo priedų kiekio:*
1, 3 – klinties;
2, 4- NMS

Smėlį keičiant NMS (6.8 lentelė, sudėtys Nr. 5-7), stipris gniuždant didesnis nei betono be priedų. Betono stiprį gniuždant ypač didina 15% NMS – 56,8%. Šios sudėties betono stipris lenkiant taip pat didesnis (13%), lyginant su betono be šio priedo stipriu (6.12 pav.).

Kai betone dalis smėlio pakeista 10% klinties ir 5-10% NMS (sudėtys Nr. 8-10), bandinių stipris padidėjo, ypač su 10% klinties ir 10% NMS (6.13 pav.).

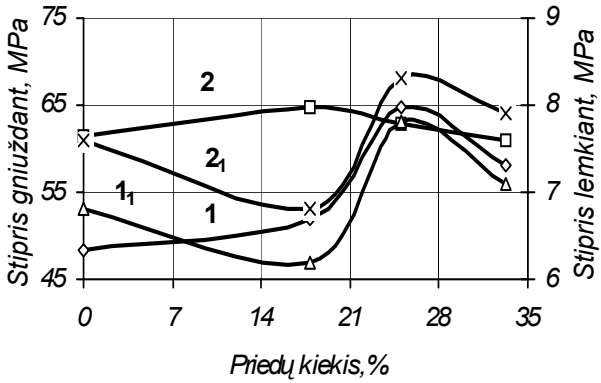
Pakeitus dalį cemento klintimi ir NMS (sudėtys Nr.11-13 su SBS ir sudėtys Nr.14-16 be plastiklių SBS), betono stipris tampa didesnis nei bandinių be šių priedų, ypač bandinių sudėties Nr.12 su 12% NMS ir 12,5% klinties (6.12 pav.). Betono bandiniai be SBS priedo stipresni. Betono be priedų ir be plastiklio stipris gniuždant ir lenkiant taip pat didesnis – atitinkamai 26% ir 12%

nei betono su 3,5% plastikliu. Taip yra todėl, kad naudotas greitai

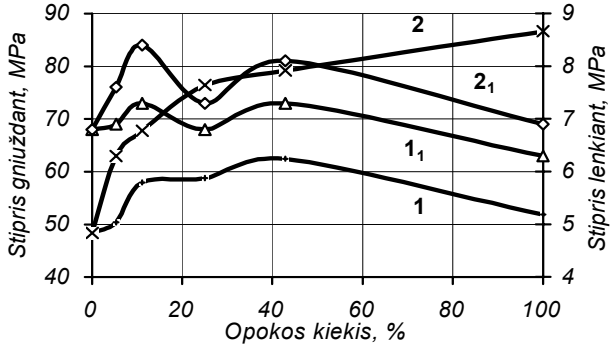


6.13 pav. *Betono stiprio gniuždant (1) ir lenkiant (2) priklausomybė nuo priedų kiekio – NMS+10% klinties (nuo cemento masės)*

kietėjantis cementas CEM I 42,5 R, kuris su palyginti dideliu plastiklio (lėtiklio) priedo kiekiu (0,7%) blogiau kietėjo. 5-50% opokos didina betono stiprį gniuždant ir lenkiant, ypač, kai opokos priedas pakeičia atitinkamą dalį smėlio (6.14 pav.).



6.14 pav. *Betono stiprio gniuždant (1, 2) ir lenkiant (1_1, 2_1) priklausomybė nuo priedų (klintis + SiO_2) kiekio:*
1, 1_1 – su plastikliu SBS (6.8 lentelė, sudėtys 11-13),
2, 2_1 – be plastiklio (6.8 lentelė, sudėtys 14-16)



6.15 pav. *Betono stiprio gniuždant (1, 2) ir lenkiant (1_1, 2_1) priklausomybė nuo opokos kiekio: 1, 1_1 – opoka betone keitė dalį cemento, 2, 2_1 –opoka betone keitė dalį smėlio*

6.4.2 Betono deformacijos ir masės pokyčiai sulfatinėje aplinkoje

Betono bandinių masės ir ilgio pokyčiai po jų laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale matyti iš 6.9 lentelės, po jų laikymo +5°C vandenyje ir 5% NaCl tirpale iš 6.10 lentelės.

Mažiausi masės pokyčiai po bandinių laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale gauti su opokos priedu tiek keičiant opoka dalį cemento, tiek ir smėlio (sudėtys Nr.17-26) ir su 10% klintmilčių + 15% NMS (sudėtis Nr.10). Kai kurių bandinių su NMS ir klintmilčių priedais masės sumažėjimą galima paaiškinti jų suirimu ir dalies masės nutrupėjimu.

Betone dalį smėlio pakeitus klintimi (sudėtys Nr.2-4) arba NMS (sudėtys Nr.5-7), bandinių ilgio pokyčiai po 230 ir 375 parų laikymo 5% koncentracijos Na_2SO_4 tirpale nors yra mažesni nei bandinių be šio priedo, tačiau žymiai didesni negu leistini, ir bandiniai po 375 parų suiro. Bandinių deformacijos + 5°C temperatūros vandenyje ir 5% koncentracijos NaCl tirpale yra mažesnės (ypač bandinių su klintimi) negu bandinių be priedų. Tokie duomenys rodo, kad klinties priedas didina betono atsparumą agresyvių tirpalų poveikiui, tačiau nepakankamai.

6.9 lentelė. *Betono bandinių masės kitimo ir atsparumo sulfatams po 375 parų laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale bei atsparumo šalčiui priklausomybė nuo NMS, $CaCO_3$ ir opokos priedų kiekio*

Nr. pagal 6.8 lentelę	Priedas ir jo kiekis, %		Po 375 parų 5% Na_2SO_4 tirpale			Išlaikė šaldymo ciklų
			ilgio pokyčiai, mm/m	masės pokyčiai, %	bandinių išvaizda	
1	2	3	4	5	6	7
1	–	–	3,5	+0,35	suirę	140
	$CaCO_3$	NMS				
2	5	-	+1,43	-1,89	apirę	150
3	10	-	+2,69	-2,42	suirę	150
4	15	-	+1,67	+2,00	apirę	260
5	-	5	+5,35	+5,51	suirę	300
6	-	10	+4,94	+4,30	suirę	330
7	-	15	-0,19	+2,45	suirę	330
8	10	5	+5,13	+4,35	suirę	300
9	10	10	+0,29	+0,83	suirę	380
10	10	15	-0,09	+0,79	nesuirę	380
11	10	5	+10,06	+3,13	suirę	300
12	10	10	+0,32	+1,58	suirę	380
13	10	15	+0,93	+1,75	apirę	300
14	10	5	+0,20	+1,85	suirę	190
15	10	10	-	+2,19	nesuirę	190
16	10	15	-	+1,43	apirę	300
	opoka					
17	5		+0,71	+3,00	suirę	200
18	10		+0,30	+0,92	nesuirę	270
19	20		-0,20	+0,35	nesuirę	330
20	30		+0,24	+0,53	nesuirę	330

1	2	3	4	5	6
21	50	+0,50	+0,61	suirę	190
22	5	+1,10	+1,58	suirę	190
23	10	-0,34	+0,71	apirę	390
24	20	-0,31	+0,73	nesuirę	400
25	30	+0,32	+0,39	nesuirę	400
26	50	+1,43	+0,57	nesuirę	400

Kai betone dalis smėlio pakeista 10% klinties ir 5–10% NMS priedu (sudėtys Nr.8, 9), deformacijos 5% Na_2SO_4 tirpale yra mažesnės nei bandinių be šių priedų, bet po 375 parų bandiniai taip pat pradeda irti. NMS kiekį padidinus iki 15% (sudėtis Nr.10), irimo požymių nepastebėta. Šių bandinių ilgio ir masės pokyčiai yra nedideli po laikymo 5% NaCl tirpale ir +5 °C temperatūros vandenyje.

Pakeitus dalį cemento klintimi + NMS (sudėtys Nr.11–13 su SBS ir sudėtys Nr.14–16 be SBS priedo), bandinių deformacijos po laikymo natrio sulfato tirpale yra didelės, bandiniai po 375 parų pradeda irti. Tačiau bandinių su 12,5% klinties ir tokiu pat kiekiu NMS išvaizda nepakinta, nors deformacijos po 375 parų yra nemažos (+ 0,76 mm/m). Betono bandiniai +5 °C temperatūros vandenyje traukiasi, nors betono masė ir didėja.

Lyginant 9, 12 ir 15 bandinius, kuriuose vienodi klinties ir NMS kiekiai, matyti, kad geriausi rezultatai gauti, kai bandinių sudėtis Nr.15. Tai galima paaiškinti mažesniu cemento (mažiau ir C_3A) ir šarmų kiekiu betone, nes nenaudotas šarminis SBS priedas.

Bandiniai su 5% opokos neatsparūs natrio sulfato tirpalo poveikiui, jie pradeda irti po 230 parų laikymo agresyviame tirpale. 10–50% opokos ne tik didina betono stiprį gniuždant ir lenkiant, ypač kai opoka pakeičia dalį smėlio, bet taip pat mažina

deformacijas po laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale ir +5 °C temperatūros vandenyje.

6.10 lentelė. *Betono ilgio ir masės pokyčiai vandenyje ir NaCl tirpale po 375 parų ir po 525 parų*

Betono sudėties Nr.	Ilgio pokyčiai, mm/m				Masės pokyčiai, %			
	+ 5 °C temperatūros vandenyje		5% koncentracijos NaCl tirpale		+ 5 °C temperatūros vandenyje		5% koncentracijos NaCl tirpale	
	Po 375 parų	Po 525 parų	Po 375 parų	Po 525 parų	Po 375 parų	Po 525 parų	Po 375 parų	Po 525 parų
0	-0,64	-0,03	+0,34	+0,015	-0,25	-0,29	+0,54	+0,67
1	+0,76	+0,71	+1,62	+5,80	+0,85	-1,08	+0,64	+0,95
3	+0,52	+0,54	+0,66	+0,88	+0,85	-0,90	-0,65	+0,94
4	+0,18	-0,11	-0,23	-0,13	+0,76	-0,49	+0,26	+0,85
5	+0,17	-0,50	-0,02	-0,35	+0,80	+096	-0,53	+0,93
6	-0,08	+0,52	+0,86	+0,50	+0,58	-0,21	-1,01	+0,67
7	+0,29	+0,14	+0,51	-0,12	+0,55	-0,13	+1,07	+0,64
8	-0,12	+0,33	+0,61	+0,73	+0,73	+1,81	+1,06	+0,84
9	-0,22	-0,07	-0,66	-0,31	+0,48	+0,21	+0,63	+0,53
10	+0,34	-0,08	-0,39	-0,24	+0,39	+0,99	+0,61	+0,50
11	-0,72	-0,05	-0,47	-0,30	+0,71	-0,63	+1,65	+0,80
12	-0,25	+0,37	+0,52	+0,25	+0,52	+0,41	+0,79	+0,54
13	-0,86	-0,45	-5,75	+0,9	+0,46	+0,41	+0,71	+0,43
14	-1,05	-1,11	+2,54	-1,36	+0,51	+0,16	+0,35	+0,54
15	-0,24	-0,39	+0,26	+0,86	+0,43	0	+1,14	+0,46
16	+0,51	+1,46	+1,55	+0,57	+0,35	+0,25	+,63	0,37
17	-0,11	+0,56	+0,30	-0,60	+0,63	-0,50	-039	+0,69
18	+,034	+0,57	+0,61	+0,94	+0,55	-1,00	-0,01	+0,62
19	-0,26	-0,63	+0,69	+0,07	+0,38	-0,59	+0,40	+0,42
20	+0,33	-0,26	+0,57	-0,82	+0,33	+0,42	+0,57	+0,37
21	-0,71	+0,71	-0,81	-0,93	+0,28	+0,08	+0,40	+0,33
22	+0,29	-0,06	+0,27	+0,41	+0,72	-1,02	-0,40	+1,00
23	+1,46	+1,53	+0,11	+0,32	+0,53	-1,67	-0,11	+0,66
24	-0,85	+0,07	+0,35	-0,09	+0,29	0	-0,17	+0,33
25	+0,46	+0,09	-0,12	-0,09	+0,31	-0,21	-0,18	+0,36
26	+0,47	+1,20	+0,12	-0,53	+0,31	+0,95	-0,16	+0,41

Geriausi rezultatai gaunami, kai opokos yra 20–30% (sudėtys Nr.19, 20 ir 24, 25). Kai cemento kiekis betone ne didesnis kaip 400 kg/m^3, 10% opokos taip pat gerina betono savybes. 10-20 % cemento arba 30% smėlio (skaičiuojant nuo cemento kiekio) pakeitus opoka, gerėja betono atsparumas sulfatams. Šių bandinių ilgio pokyčiai ne didesni kaip 0,5 mm/m ir masė nežymiai didėja (0,35–0,9%), o po 525 parų agresyviame natrio sulfato tirpale ilgio pokyčiai taip pat lieka nedideli: – 0,38 (sudėtis Nr.19), +0,35 (Nr.20) ir +0,33 mm/m (Nr.21).

6.4.3 Atsparumo šalčiui tyrimas

(4x4x16) cm bandiniai po 2 metų laikymo +5ºC temperatūros 5% NaCl tirpale ir 1 mėn. ore buvo pradėti šaldyti pagal LST 1428.17 pagreitintu atsparumo šalčiui nustatymo metodu.

Gauti bandymo rezultatai pateikti 6.9 lentelėje. Iš jų matome, kad pirmiausia pradėjo irti bandiniai be priedų (sudėtys Nr. 0 ir 1) po 140 šaldymo – šildymo ciklų. Toks ciklų skaičius pagreitintu metodu atitinka daugiau kaip 400 šaldymo ciklų normalaus šaldymo metodu.

Po 150-190 pagreitinto šaldymo ciklų pradėjo irti bandiniai su 5-10% klintmilčių priedu (sudėtys Nr.2, 3), be (11,7-12,5)% klintmilčių ir (5,8-12,5)% NMS (sudėtys Nr.14, 15), kai nenaudoti plastikliai. Taip pat pradėjo irti bandiniai su mažu (5%) arba labai dideliu (50%) opokos priedu (sudėtys Nr.17, 21, 22).

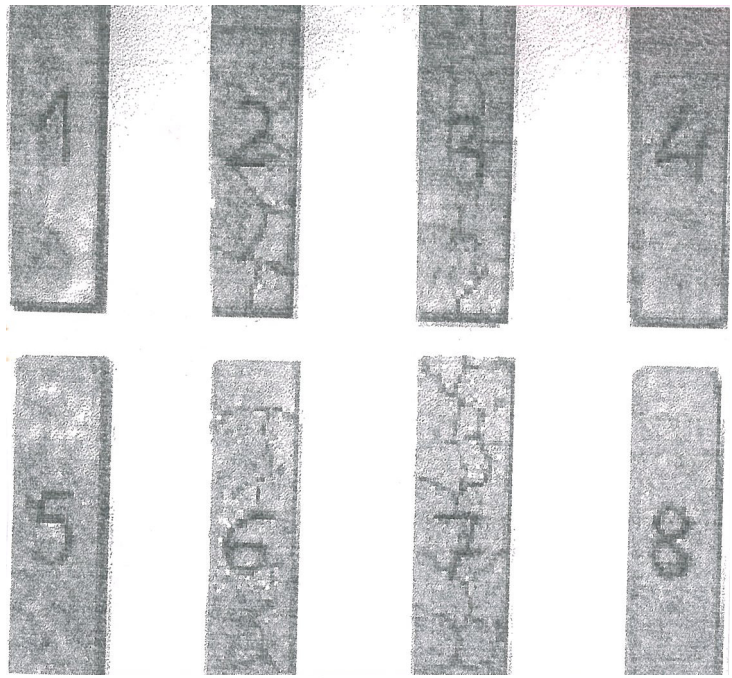
Bandiniai išlaikė 250 ir daugiau pagreitinto šaldymo ciklų (600 ciklų normalaus šaldymo), kai cemento kiekis betone buvo 440 kg/m^3 ir naudotas SBS plastiklis su 5-15% NMS (sudėtys Nr.5-7), su 10 % klintmilčių + (5-15)% NMS (sudėtys Nr.8-10), su 10-50% opokos (sudėtys Nr.23-26). Kai cemento kiekis betone 330-396 kg/m^3 ir naudotas SBS plastiklis, išlaikė bandiniai su (11,7-13,3)% klintmilčių + (5,8-20)% NMS (sudėtys Nr.11-13) ir su 11,1-42,8% opokos (sudėtys Nr.18-20).

Atlikti bandymai nevisiškai atitinka standarto sąlygas, nes bandiniai iki šaldymo laikyti ne 28 paras, bet ilgiau kaip 2 metus. Be to, jie laikyti +5 ºC temperatūros 5% NaCl tirpale. Todėl juose galėjo susidaryti tam tikras kiekis antrinio etringito, taumazito bei sustandėti tobermoritinis gelis ir dėl to pakeisti bandymo rezultatus. Tačiau, kaip matysime toliau, tokie rezultatai buvo įdomūs ir naudingi. Be to, tokio tipo bandymų neradome literatūroje. Šio bandymo rezultatai parodė, kad, esant atitinkamoms sąlygoms, betonai su pucolaniniais priedais bei NMS gali būti šalčiui atsparesni negu be šių priedų.

Didžiausiu atsparumu šalčiui ir sulfatinių vandenų poveikiui pasižymėjo bandiniai, kurių sudėtyje buvo 10% klinties + 15% NMS (sudėtis Nr.10), su 13,3% klinties + 20% NMS (sudėtis Nr.13) ir bandiniai su opokos ir plastiklio priedais (sudėtys Nr.18, 19 bei Nr. 23-26). Iš šių bandymo rezultatų galima spręsti, kad Stoniškio karbonatinė opoka yra tinkamas ir veiksmingas betono ilgaamžiškumą didinantis priedas. Taip pat galima naudoti klintmilčių ir SiO_2 mikrodulkių atitinkamus mišinius. Iš bandymų rezultatų galima tvirtinti, kad CEM II A-M/42,5 portlandcementis yra pranašesnis už CEM I 42,5 R, kai betono savybių gerinimui naudojamas SiO_2 mikrodulkių priedas.

Siekiant ištirti NMS ir opokos priedų įtaką, kai betonas kietėjo 28 paras, bei betonus su cheminiais priedais ir kt., buvo paruošta bandinių serija su 440 kg/m^3 cemento kiekiu bei jo dalį (12,5 % arba 25 %) keičiant NMS arba opokos milteliais. V/C = 0,7. Granitinės skaldos kiekis 950 kg/m^3. Siekiant išvengti užpildų užterštumo įtakos, buvo naudotas Anykščių kvarcinis smėlis. Mišiniai buvo ilgai apie 5 min ir kruopščiai maišomi. Bandiniai po 28 parų drėgno kietėjimo buvo šaldomi pagreitintu metodu.

Iš pateiktų 6.11 lentelėje rezultatų ir 6.16 pav. matome, kad bandiniai su NMS priedu supleišėjo po 40 pagreitinto bandymo šaldymo ciklų.



6.16 pav. *Betono bandiniai po pagreitintų šaldymo-šildymo ciklų: 1, 5 – bandiniai be priedų; 2, 6 – su 12,5% NMS; 3, 7 – su 25% NMS; 4, 8 – su 25% opokos (1, 2, 3, 4 – CEM I /42,5 R; 5, 6, 7, 8 – CEM II A-M/42,5; 1, 4, 5, 8 – po 250 ir 400 ciklų, 2, 3, 6, 7 – po 40 ciklų)*

Bandiniai su CEM I 42,5 R cementu ir be priedų išlaikė 270 ciklų, o su CEM II A-M/42,5 ir su opokos priedu nesuiro net po 400 šaldymo ir šildymo ciklų. Be to, bandiniai su 12,5% ir 25% NMS suiro pleišėdami, o bandinių be priedų nutrupėjo kampai bei prizmių galai. Atkreiptinas dėmesys, kad bandiniai su CEM II A-M/ 42,5 cementu, kuriame yra apie 7-9 % klintmilčių, yra šalčiui atsparesni negu su CEM I 42,5 R cementu. Jų skaičiuojamasis atsparumas šalčiui siekia 800 ciklų. Tokiu atsparumu šalčiui pasižymėjo bandiniai ir su opokos priedu.

Papildomai pagaminti bandiniai su išplauta mikrosilika NMS ir UMS, o taip pat su plastikliu Melment (0,5%) bei plastikliu – porodariu Febmix (0,08%) išlaikė daugiau kaip 100-115 šaldymo ciklų.

6.11 lentelė. *Mėnesį drėgnai kietintų (4x4x16) cm bandinių atsparumas šalčiui*

Cemento kiekis betono mišinyje, kg/m^3	Priedas ir jo kiekis, %	Bandinių tankis (orasausių po 28 parų), kg/m^3	Atlaikė šaldymo ciklus pagreitintu metodu	Skaičiuojamasis atsparumas šalčiui pagal LST 1428.17
CEM I 42,5/ R				
440	-	2160	270	~ 700
385	NMS, 12,5	2100	40	~150
330	NMS, 25	2200	40	~150
330	opoka, 25	2160	400	~ 800
340	plauta NMS, 15	2230	>115	>400
340	plauta UMS, 15	2180	>115	>400
340	NMS, 15 Melment, 0,5	2220	>115	>400
360	NMS, 10 Febmix, 0,08	2250	>100	>400
CEM II A-M 42,5				
440	-	2160	400	~ 800
385	NMS, 12,5	2100	≤40	~150
330	NMS, 25	2180	≤40	~150
330	opoka, 25	2100	400	~ 800

Tokiu būdu, norvegiškosios SiO_2 mikrodulkės, kai betono gamybai nenaudojami porodariai bei plastikliai, betono atsparumą šalčiui žymiai mažina. Be to, betono atsparumą šalčiui mažina ir ukrainietiškos SiO_2 mikrodulkės. Šis reiškinys paaiškinamas betono struktūros pablogėjimu, ypač uždaro poringumo sumažėjimu [92]. Todėl naudojant SiO_2 mikrodulkes, būtina imtis atsparumo šalčiui padidinimo priemonių. Gali būti, kad betonas

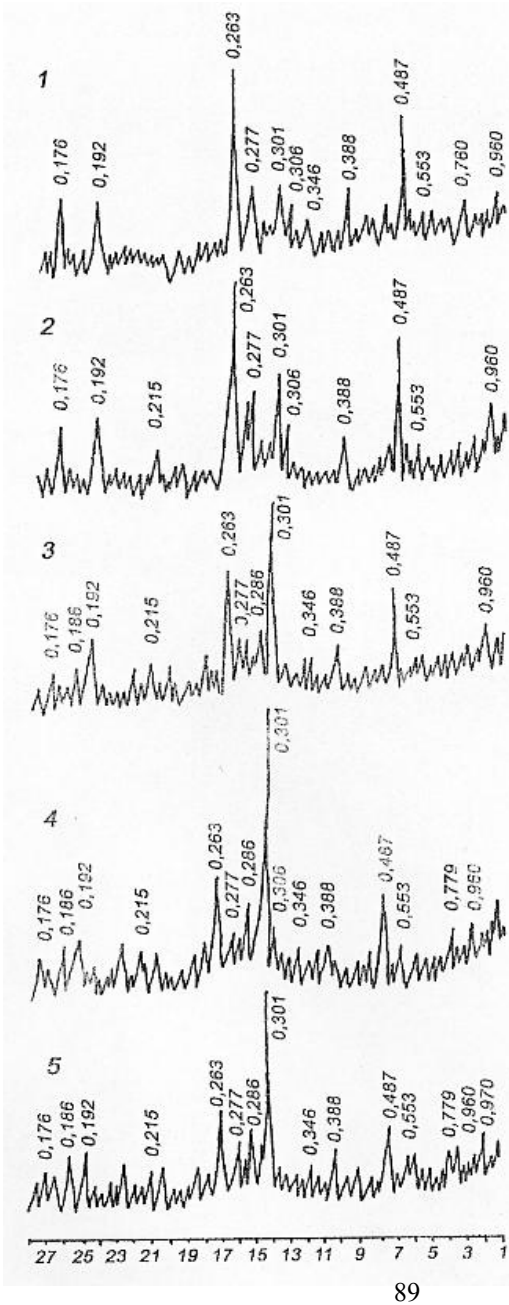
ardomas ne tik dėl ledo poveikio, bet ir dėl šaldymo-šildymo NaCl tirpale bandiniuose susidarančių plėtriųjų junginių. Galima manyti, kad betone susidaro Frydelio druska ($C_3A{\cdot}CaCl_2{\cdot}xH_2O$), o atsipalaidavęs gipsas reaguoja su kalcio monosulfatu, susidarant etringitui. Tačiau ši prielaida neįrodyta.

Naudojant vandeniu išplautas SiO_2 mikrodulkes arba neplautas, bet su plastiklio priedu, atsparumas šalčiui žymiai didėja (6.11 lentelė). Gali būti, kad prie plovimo efekto prisidėjo SiO_2 mikrodulkių išmirkimas – padidėjęs jų plastiškumas. Kitokie rezultatai buvo gauti šaldant prieš 2 metus pagamintus bandinius (6.9 lentelė). Jie buvo laikomi 5% NaCl tirpale ir išdžiovinti ore. Šie bandiniai buvo pagaminti su 0,8% SBS plastiklio. Kaip matome, pirmiausia pradėjo irti bandiniai be priedų – po 140 pagreitinto šaldymo-šildymo ciklų. Bandiniai su NMS priedu – po 140 pagreitinto šaldymo – šildymo ciklų. Bandiniai su NMS priedu išlaikė 300-330 ciklų. Panašūs rezultatai gauti naudojant NMS + $CaCO_3$ priedus (6.9 lentelė).

6.4.4 Struktūriniai ir cheminiai tyrimai

Portlandcemenčio akmens bandiniai 5% Na_2SO_4 tirpale per 1,5 metų suiro, o 5% NaCl tirpale ir +5 ºC temperatūros vandenyje nesuiro. Jų rentgenogramos (6.17 ir 6.18 pav.) yra identiškos. Jose esama $Ca(OH)_2$ (0,263; 0487 nm), etringito (0,97; 0,388; 0,346 nm), taumazito (0,96; 0,553 nm) ir kitų smailių. Tačiau šių junginių, kaip galima spręsti iš smailių aukščio, susidaro mažai. Esminis skirtumas tas, kad suirusio bandinio rentgenogramoje yra gipso – $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ (0,756; 0,306 nm) – smailės, o 5% NaCl tirpale laikyto bandinio rentgenogramoje gipso nėra.

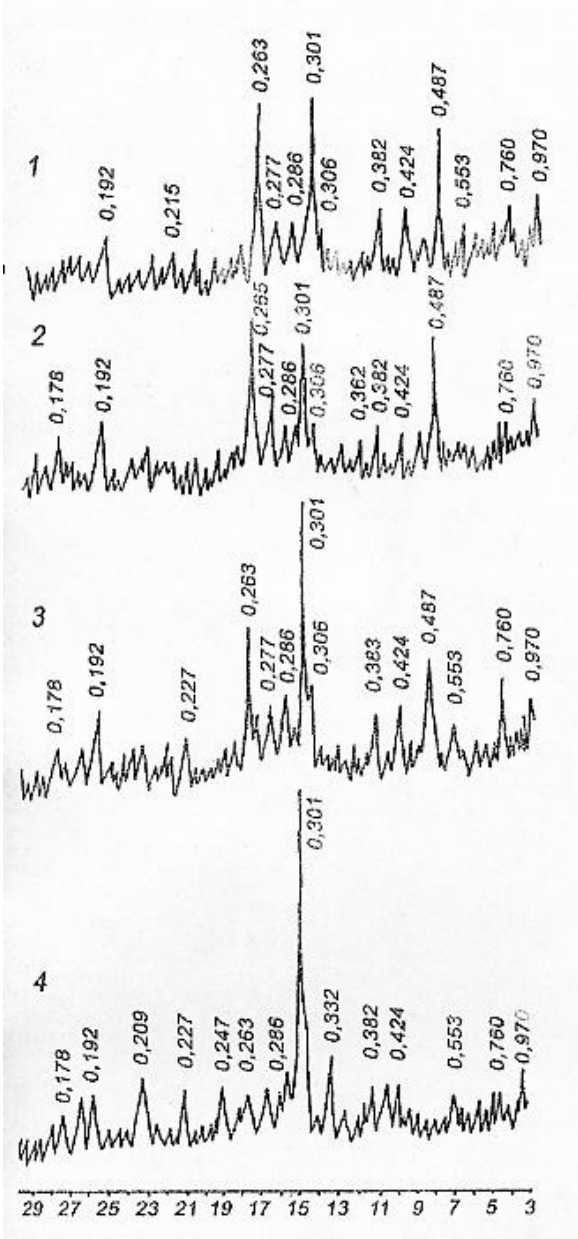
Bandiniai, kuriuose buvo 10% $CaCO_3$ ir 5% NMS, suiro. Jų rentgenogramoje aptinkamos ir gipso, ir $Ca(OH)_2$ smailės. Bandiniai, kuriuose nebuvo $CaCO_3$, bet buvo 15% NMS, taip pat suiro. Jų rentgenogramoje taip pat yra ir $Ca(OH)_2$, ir $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ smailės. Geriausiai išsilaikė portlandcemenčio su 20–30% opokos



6.17 pav.
Portlandcemenčio akmens be priedų (1, 2), su 10% klintmilčių ir 15% NMS (3–5) rentgenogramos po bandinių laikymo 375 paras:

1, 4 – 5% Na_2SO_4;

2, 5 – 5% NaCl tirpale;
3 – 5 ºC temperatūros vandenyje



6.18 pav. *Portlandcemenčio akmens su priedais rentgenogramos po bandinių laikymo 375 paras 5% Na_2SO_4 tirpale:*
1 - su 15% klintmilčių;
2 – su 15% NMS;
3 – su 10% klintmilčių ir 5% NMS;
4 – su 50% opokos priedu

bandiniai. Jų rentgenogramoje nėra gipso ir mažai $Ca(OH)_2$ (6.17 pav.).

Iš rentgeno struktūrinių cementinio akmens tyrimų rezultatų galima padaryti išvadą, kad pirmasis pagrindinis betono ardomasis veiksnys Na_2SO_4 tirpale yra antrinio gipso ir toliau etringito susidarymas.

Siekiant patikrinti sulfatinių naujadarų kiekį 5% Na_2SO_4 tirpale laikytuose ir suirusiuose bei nesuirusiuose bandiniuose, buvo nustatytas SO_3 kiekis. Medžiagos ėminiai buvo trupinami grūstuvėlyje, atrenkant ir pašalinant granitinio stambaus užpildo daleles. SO_3 kiekį buvo stengiamasi nustatyti betono skiedininėje dalyje. Iš gautų rezultatų matyti, kad kuo labiau suirę bandiniai, tuo daugiau jų sudėtyje randama SO_3 (6.12 lentelė). Apytiksliai galima teigti, kad betonas dėl sulfatinės korozijos pradeda irti, kai jo sudėtyje susidaro daugiau kaip 10% sulfatų, skaičiuojant SO_3 kiekį nuo cemento masės. Šis skaičius gali keistis. Tai priklauso nuo betono struktūros ir savybių.

Gipsas sukietėjusiame betone gali susidaryti, kai tirpale yra laisvojo $Ca(OH)_2$. Tačiau laisvąjį $Ca(OH)_2$ sujungia opokoje bei NMS esantis aktyvusis SiO_2, kuris apsaugo betoną nuo suirimo.

6.12 lentelė. *Sulfatinių darinių prieaugis apie 2 metus 5 % Na_2SO_4 tirpale laikytuose bandiniuose (naudojant CEM I 42,5 R)*

Cemento kiekis betone, kg/m^3	Priedas, jo kiekis, %, nuo cemento masės	SO_3 kiekis, %, bandiniuose, laikytuose			Bandinių išvaizda po laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale
		vandenyje	5% Na_2SO_4 tirpale		
		nuo cemento masės	nuo skiedinio masės	nuo cemento masės	
440	-	2,62	6,4	19,3	suirę
440	$CaCO_3$, 15	3,04	7,7	21,5	suirę
440	NMS, 15	2,3	6,0	16,8	suirę
352	opoka, 25	2,4	2,6	9,0	sveiki
440	opoka, 20	3,1	1,9	5,4	sveiki

Viename iš darbų [95], kuriame autoriai tyrė sulfatų poveikį paprastam ir klintiniam portlandcemenčiui, nurodoma, kad per dvejus metus pirmiausia susidarė etringitas, vėliau gipsas ir po to taumazitas. Tačiau tai, matyti, priklauso nuo eksperimento sąlygų ir cemento sudėties. Be to, nurodyti autoriai nenaudojo laisvas kalkes surišančių priedų. Yra žinoma, kad Na_2SO_4 jonai maždaug dvigubai didina $Ca(OH)_2$ tirpumą ir tiek pat mažina $CaSO_4$ tirpumą. Todėl iš aplinkos į betoną patekę SO_4^{2-} jonai betono akutėse pakeičia jonų pusiausvyrą, ir gali vykti jau minėta mainų reakcija, susidarant gipsui. Esant aukštai kalkių koncentracijai, kalcio hidroaliuminatai yra stabilūs. Su SO_4^{2-} jonais jie gali reaguoti tik vėliau, kai sumažėjo betono akutėse $Ca(OH)_2$ koncentracija ir padidėjo gipso kiekis.

Kalkes betone suriša pridėtas amorfinis SiO_2 (NMS, UMS, opoka):

$$SiO_2 + xCa(OH)_2 + H_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \qquad (6.1)$$

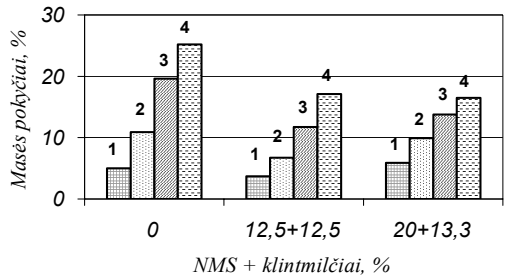
Sumažėjus betone laisvųjų kalkių, jo atsparumas sulfatams padidėjo. Tačiau susidaro papildomas kiekis puraus CSH gelio, kuris mažina uždarąjį poringumą ir taip pat betono atsparumą šalčiui.

Apie pucolaninių priedų neigiamą įtaką betono šalčio atsparumui žinoma jau seniai. Aiškinama tuo, kad su minėtais priedais reikia daugiau vandens mišinio paruošimui. Tačiau vėliau, po ilgesnio kietėjimo laiko susidarę reakcijos produktai sustandėja, todėl gerėja betono savybės ir taip pat atsparumas šalčiui. Tai nustatėme ir savo tyrimuose, kuriuose buvo naudotos ne SiO_2 mikrodulkės, bet opoka, kurioje SiO_2 yra nuosėdinės opalinės kilmės ir standesnis negu labai smulkios ir purios SiO_2 mikrodulkės. Opokoje, kaip žinoma, yra daug kristalinės kilmės kalcito, todėl opalinis SiO_2 su $Ca(OH)_2$ sudaro kitokios kilmės produktus [99], kurie ne blogina, bet gerina betono ilgaamžiškumą.

Betono gamybai nenaudojant orą įtraukiančių priedų bei plastiklių, norvegiškųjų $Si0_2$ mikrodulkių priedai betono

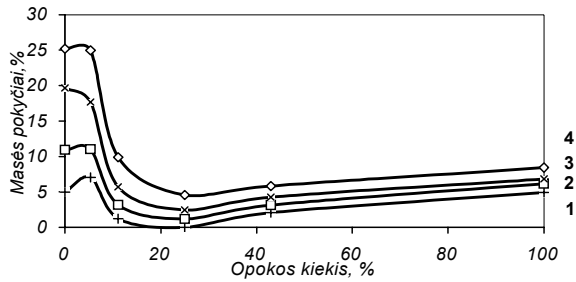
atsparumą šalčiui mažina. Bandiniai su Lietuvoje gaminamais portlandcemenčiais ir 12,5% bei 25% NMS suiro po 40 pagreitinto šaldymo ciklų. Bandiniai su CEM I 42,5 R, bet be NMS, pradėjo irti po 270 ciklų, o su 25% opokos nesuiro ir po 400 šaldymo ciklų. Naudojant plastiklius arba vandeniu išplautas $Si0_2$ mikrodulkes, betono atsparumas šalčiui didėja.

Betono masės Na_2S0_4 tirpale didėjimas priklauso nuo sulfatinių darinių betono porose susidarymo ir kaupimosi. Betone, kai jo gamyboje naudojamas sulfatams neatsparus cementas, plėtriųjų sulfatinių junginių gali susidaryti labai daug ir betoną suardyti.



6.19 pav. *Klintmilčių + NMS priedo (skaičiuojant nuo cemento masės) įtaka betono bandinių cemento masės pokyčiams po laikymo: 1 – 150 parų; 2 – 230 parų; 3 – 375 paras; 4 – 525 paras 5 % Na_2SO_4 tirpale*

Plėtriųjų antrinių junginių betone susidarymą galima iš esmės mažinti naudojant pucolaninius priedus, pvz., opoką. Kai opokos kiekis nuo cemento masės yra 10-40%, betono bandinių masė didėja daug mažiau negu su dirbtiniu NMS ir klintmilčių mišiniu. Kai opokos kiekis apie 20-25% cemento masės, Na_2S0_4 tirpale laikomuosiuose bandiniuose papildomai naujadarų susidaro nedaug, ir bandiniai nesuyra .



6.20 pav. *Opokos priedo (skaičiuojant nuo cemento masės) įtaka betono bandinių cemento masės pokyčiams, laikant betoną: 1 – 150 parų; 2 – 230 parų; 3 – 375 paras; 4– 525 paras 5 % Na_2SO_4 tirpale*

Stoniškio karbonatinė opoka yra tinkamas cemento priedas sulfatams atspariam cementui gaminti ir jo pagrindu ruošti tvarų ir ilgaamžišką betoną.

6.5 Išvados

1. Klintmilčių ir NMS priedai didina betono stiprį gniuždant ir lenkiant. Šie priedai didina ir atsparumą sulfatų poveikiui. Tačiau jau po 230 parų laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale betono su šiais priedais deformacijos yra neleistinai didelės, betono bandiniai pradeda irti. Natrio chlorido tirpale ir +5°C temperatūros vandenyje bandiniai lieka nepakitę. Klintmilčių ir NMS priedai didina betono stiprį gniuždant ir lenkiant. Šie priedai didina ir atsparumą sulfatų
2. 5–50% opokos priedas didina betono stiprį gniuždant ir lenkiant, ypač kai betone nemažinamas cemento kiekis, o opoka keičia dalį smėlio, taip pat mažina deformacijas po laikymo 5% Na_2SO_4 tirpale ir +5°C vandenyje. 10–40% cemento arba 20-30% (skaičiuojant nuo cemento kiekio) smėlio pakeitus opoka, gerėja betono atsparumas sulfatams. Šių bandinių ilgio pokyčiai ne didesni kaip 0,5 mm/m ir masės pokytis menkas – 0,35–0,9%, o po 525 parų agresyviame natrio sulfato tirpale jų deformacijos taip pat lieka nedidelės. 20-30% opokos priedas nuo portlandcemenčio masės užtikrina reikiamą betono atsparumą sulfatams.

3. Karbonatinės opokos priedas užtikrina geresnį portlandcemenčio atsparumą sulfatų poveikiui negu atitinkamas $CaCO_3$ ir NMS mišinio kiekis. Tai paaiškinama tinkamesniu kalcito ir opalo dalelių pasiskirstymu opokoje.
4. Iš rentgeno struktūrinių tyrimų rezultatų matyti, kad +5ºC temperatūros vandenyje bei 5% NaCl ir 5% Na_2SO_4 tirpaluose laikytuose portlandcemenčio akmens bandiniuose randama ir etringito, ir taumazito, tačiau suyra tik Na_2SO_4 tirpale laikyti bandiniai. Suirusių bandinių rentgenogramose aptinkamos ryškios $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ir $Ca(OH)_2$ smailės. Be to, šių bandinių skiedininėje dalyje randami dideli SO_3 kiekiai (6-7% nuo skiedinio arba 17-21,5% nuo cemento masės). Galima teigti, kad pirminė ir viena iš pagrindinių bandinių suirimo 5% Na_2SO_4 tirpale priežasčių yra antrinio gipso susidarymas, dėl kurio didėja cementinio akmens tūris.
5. Bandiniai po 2 metų laikymo +5 ºC temperatūros 5 % NaCl tirpale buvo pagreitintu metodu (LST 1428.17)tiriami, nustatant jų atsparumą šalčiui. Nustatyta, kad didžiausiu atsparumu šalčiui pasižymėjo bandiniai su 10-50% karbonatinės opokos priedu bei 10% $CaCO_3$ + 15% NMS priedo kiekiu, kai cemento kiekis betone (390-440) kg/m^3. Tokių sudėčių betonai yra ir atspariausi sulfatinių vandenų poveikiui.

7 skyrius. BETONO ŠARMINĖ KOROZIJA

Betono irimo dėl šarminės korozijos reiškiniai minimi jau nuo 20 a. pradžios. Po įvairių avarijų JAV ir kitur šie reiškiniai buvo ištirti detaliau. 1940 m. T. Stantonas [30] paskelbė Kalifornijoje stebėtų suirusių betono konstrukcijų bei savo laboratorinių tyrimų rezultatus, nurodydamas, kad cemente esantys šarmai reaguoja su kai kuriais užpildais, dėl ko betonas plečiasi ir suyra. Nuo to laiko pasaulyje atlikta daugybė šio reiškinio mokslinių tyrimų darbų, paskelbta daug straipsnių ir prevencinių pasiūlymų [31-34], parengtos praktinės rekomendacijos [35]. Tačiau dar iki šiol betono šarminės korozijos reiškiniai dažnai pasitaiko, vis kartojasi ir kelia rūpesčių eksploatuojant statinius bei konstrukcijas. Todėl šios srities tyrimai intensyviai vykdomi ir šiuo metu [36-39].

Lietuvoje betono šarminė korozija pradėta stebėti ir tirti 1969 metais. 1969–1975 m. Architektūros ir statybos instituto bei buvusio „Orgtechstatybos" tresto specialistai nagrinėjo būdingus šarminei korozijai reiškinius pastatytuose gyvenamuosiuose (daugiausia stambiaplokščiuosiuose) namuose Kaune, Klaipėdoje, Šiauliuose, Akmenėje ir kt. Juose iš gelžbetoninių perdenginių bei pertvarų lašėjo balzganas tirštas skystis, darėsi stalaktitai, nuo paviršiaus atšokdavo betono gabaliukai, po kuriais augo dažniausiai iš reaktyviojo užpildo gabaliukų netaisyklingos formos kristalai-ataugos, vietomis paviršiai sutrūkdavo ir visiškai sugadindavo butų apdailą. Irimas baigėsi tik išdžiūvus betonui. 1976 m. šios srities tyrimai pradėti ir KTU Statybinių medžiagų katedroje. Atlikti išsamūs Lietuvos telkinių užpildų reaktyvumo bei šarminės korozijos tyrimai [40, 41], sukurta standartinė metodika reaktyviųjų uolienų kiekiui užpilduose nustatyti [42].

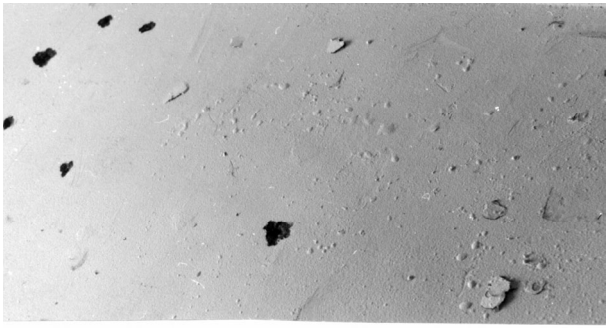
Betono šarminės korozijos esmė. Į cementą šarmai (Na_2O ir K_2O) patenka iš gamybai naudojamų žaliavų, daugiausia iš molio. Šarmų kiekis cemente ypač padidėjo, įdiegus efektyvias ekologines priemones, t.y. gaudant iš krosnių išlekiančias dulkes

ir jas pakartotinai naudojant gamybai. Ruošiant betono mišinį, vandenyje ištirpsta didžioji dalis įvairios būklės natrio ir kalio junginių, į tirpalą pereina Na^+ ir K^+ jonai ir su OH^- sudaro stiprius NaOH ir KOH šarmus. Jie reaguoja su rūgščiomis, dažniausiai amorfinėmis bei mikrokristalinėmis užpildų dalelėmis, kuriose vyrauja SiO_2. Su šarmais reaguoja ne tik SiO_2, bet ir dolomitizuota klintis ir dolomitas, ypač jeigu jie turi molingų priemaišų [43, 44].

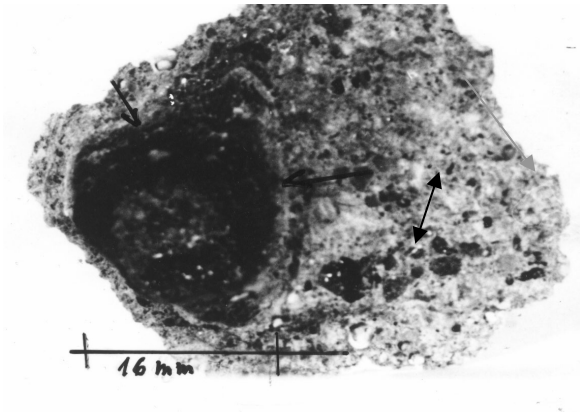
Lietuvoje užpildų korozijos problema skiriasi nuo kitų kraštų, kuriuose naudojami užpildai iš magminių uolienų. Lietuvoje užpildai gaminami iš žvyro telkinių ir turi reaktyvių uolienų priemaišų, kurių pavojingumas priklauso nuo dalelių dydžio, kiekio bei reaktyvumo. Visuotinai priimtas (ASTM C289 pagrindu) užpildo aktyvumo tyrimo metodas, kuriuo nustatomas bandinio vidutinis aktyvumas, Lietuvos užpildams netinka [40, 41]. Šiuo atveju betono šarminė korozija gali vykti net esant mažam vidutiniam užpildo aktyvumui, nes su cemente esančiais šarmais bei kalcio hidroksidu reaguoja pavienės reaktyviosios dalelės ir sukelia pavojingus įtempimus, dėl kurių betonas pleišėja, paviršiniai išskilinėja, formuojasi varvekliai, mažėja betono stiprumas. Kauno technologijos universiteto Statybos ir architektūros fakultete [42] parengta metodika, išbandytas praktiškai visų Lietuvos telkinių užterštumas reaktyviomis uolienomis.

Užpildų šarminei korozijai tirti buvo formuojamos betono prizmės (7×7×28) cm su įvairaus šarmingumo cementu ir įvairaus užterštumo užpildais. Cemento kiekis betone buvo keičiamas, be to, papildomai dedama natrio šarmo. Kartu buvo formuojami kontroliniai bandiniai be natrio šarmo. Sukietėjusios prizmės buvo laikomos 1 metus drėgnoje kameroje, esant 0^oC temperatūrai. Nuolat buvo matuojamos deformacijos ir stebimi atsirandantys plyšiai. Po 1 metų prizmės buvo bandomos: nustatomas betono stipris ir palyginamas su kontroliniu. Toliau prizmės buvo laikomos lauke ir stebimas jų pleišėjimas.

7.1 pav. pavaizduotas visiškai naujo namo vidinės gelžbetoninės pertvaros (prie lubų) paviršius, suiręs (išsproginėjęs) dėl betono šarminės korozijos. Tokių suirusių vietų rasta labai daug. Šie namai baigti statyti žiemą, lietingu periodu. Konstrukcijos buvo primirkusios. Pradėjus butus šildyti, susidarė šarminei korozijai palanki drėgna ir šilta aplinka. Kol konstrukcijos išdžiūvo, betono paviršiai buvo sugadinti. Gilių suirimų ši korozija nesukėlė, nes palyginti plonos konstrukcijos greitai išdžiūvo, ir korozijos reiškiniai išnyko.

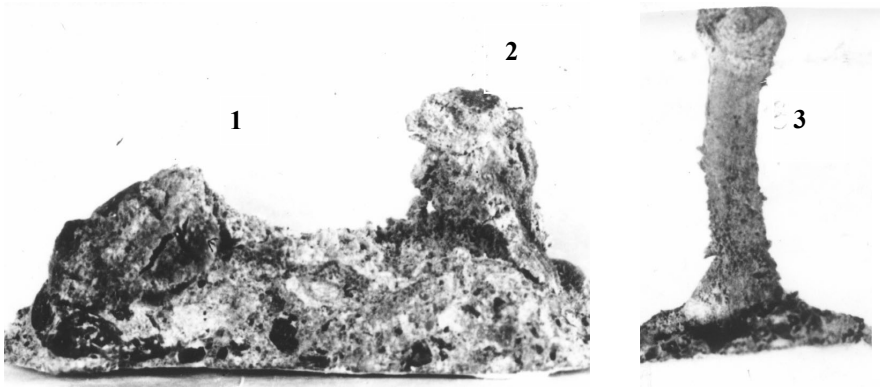


7.1 pav. *Gelžbetoninės pertvaros šarminės korozijos pavyzdys. Fotografuota Kaune, Dainavos rajone 1970 m.*



7.2 pav*. Reaktyvus grūdelis (juodas) ir jo atskeltas gabalas. Matoma aiški šio grūdelio ir cemento akmens reakcijos zona (pažymėta rodyklėmis)*

7.3 paveiksle parodytas suirimo atvejis, kai virš reaktyviųjų grūdelių pasitaikė poros. Susidarę naujadarai išplėšė gabaliuką



7.3 pav. *Betone augantys naujadarai (1, 2, 3) atskėlė jo gabalą*

betono. Kai du tokie grūdeliai buvo arti vienas kito, jie kartu atplėšė vieną gabalą (7.3 pav.).Šių apirusių paviršių tyrimai parodė, kad suirimo pobūdis ir plotas priklauso nuo užpilde esančių reaktyviųjų grūdelių skersmens ir gylio betone bei betono struktūros. 7.2 pav. ir 7.3 pav. pateiktos suirimo nuotraukos. Iš 7.4 pav. matyti, kad betonas suiro dėl gelyje augančių pusiau kristalinių karbonizuotų darinių (ataugų).

7.4 pav. pavaizduotas Kruonio hidroakumuliacinės elektrinės vamzdžio sienos betono irimas. Ši konstrukcija nuolat buvo drėgna, todėl dėl korozijos gedo pastoviai ir ilgai, susidarant plyšiams ir varvekliams.

Betono šarminės korozijos procesą galima išreikšti taip:

$$mSiO_2 + 2NaOH + nH_2O \rightarrow Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O \qquad (7.1)$$

Susidaro skystasis stiklas, kurio silikatinis modulis m gali būti nuo 1 iki 3 ir didesnis. Nors cemente šarmų yra palyginti nedaug (0,6-1,2 %), tačiau reaktyviojo SiO_2 grūdelio aplinkoje

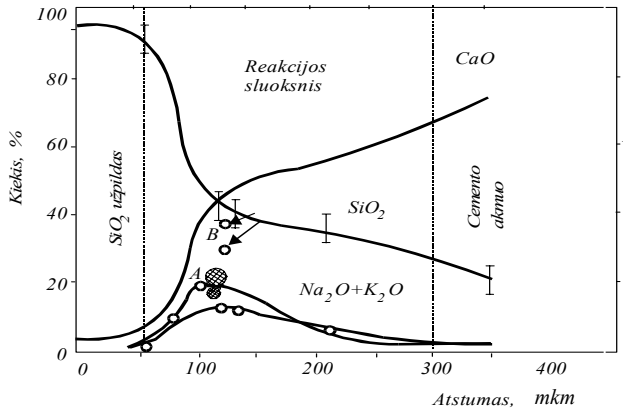
(apie 50-100 μm nuotolyje) šarmai susikaupia ir jų kiekis daug kartų didėja.



7.4 pav. Kruonio hidroakumuliacinės elektrinės vamzdžio gelžbetoninės sienos betono irimas (fotografuota 1999 m.)

7.5 pav. pavaizduota reaguojančių komponentų koncentracija prie grūdelio paviršiaus [34].

Mūsų atlikti irstančių gelžbetoninių plokščių išskyrų cheminės analizės rezultatai (7.1 lentelė) visiškai atitiko literatūros duomenis.



7.5 pav. *$Na_2O + K_2O$, SiO_2 ir CaO kiekių kaita reaktyviojo grūdelio SiO_2 reakcijos zonoje (tarp reaktyviojo užpildo SiO_2 paviršiaus ir cemento akmens) [34]. Dviguba punktyrinė linija – pusiau laidi membrana, atskirianti osmosinę celę apie reaktyvųjį grūdelį (pateikta mūsų). $Na_2O + K_2O$ kreivių aukštis priklauso nuo šarmų kiekio cemente. A ir B taškai vaizduoja mūsų atliktų tyrimų duomenis*

7.1 lentelė. *Lašančios masės, cemento akmens bei užpildo grūdelių dalinė cheminė sudėtis*

Objektas	Na_2O, %	K_2O, %	$SiO_{tirp.}$, %
Lašanti masė	2,5–3,8	13–18,1	19–22
Cemento akmuo	0,06–0,15	0,2–0,3	2,9–3,0
Titnagas (iš užpildų)	–	–	1,9
Šviesūs grūdeliai	–	–	10,2–17,0

Išskyrų silikatinis modulis, K_2O perskaičiavus į ekvivalentinį Na_2O, gautas toks:

$$m = \frac{SiO_2 \cdot 1{,}0323}{Na_2O + 0{,}658K_2O} = 1{,}3 - 1{,}7. \qquad (7.2)$$

Reakcijos produktas yra mažo modulio skystasis stiklas, kuris lengvai gali reaguoti su išsiskiriančiais iš cemento Ca^{2+} jonais ir kietėti, nes kalcio jonai yra skystojo stiklo kietikliai. Viena iš galimų reakcijų yra:

$$Na_2O{\cdot}mSiO_2{\cdot}nH_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow CaO{\cdot}mSiO_2{\cdot}aq + 2NaOH \quad (7.3)$$

Skystasis stiklas gali reaguoti ir su cemente esančiu gipsu $CaSO_4{\cdot}2H_2O$. Susidaro geliniai kalcio hidrosilikatas ir regeneruotasis šarmas. Kai su šarmais reaguoja dolomitizuota klintis arba dolomitas, reakciją schemiškai galima išreikšti taip:

$$CaCO_3{\cdot}MgCO_3 + NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + NaCO_3 \quad (7.4)$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH \quad (7.5)$$

Susidaro netirpios $CaCO_3$ ir $Mg(OH)_2$ nuosėdos, o NaOH vėl atsistato. Tokiu būdu šarmai betone neišnyksta. Šarmų ir reaktyvių užpildų sąveika gali vykti labai ilgai, ir visą tą laiką kaupiasi reakcijos produktai. Betonas supleišėja ir suirsta dėl

tūrinės plėtros, kuri gali vykti dėl osmotinio slėgio, susidariusio dėl šarminių ir žemės šarminių hidrosilikatų gelio brinkimo, kai jis papildomai drėkinamas [33], ir dėl siloksaninių ryšių ardymo. Šie ardomieji veiksniai gali veikti kartu. Kaip jau minėta, betonas gali suirti ir dėl gelyje augančių pusiau kristalinių karbonizuotų darinių, ataugų, kurios parodytos 7.3 pav. Apie ataugas nurodoma ir [31].

Korozijos procesų vyksmui būtinas pakankamas šarmų ir reaktyviųjų užpildų kiekis betone, drėgna aplinka. Sausoje aplinkoje užpildų šarminė korozija nevyksta. Ji prasideda, kai aplinkos drėgnis didesnis kaip 90%, t.y. betone turi būti laisvo vandens, kuriuo galėtų judėti šarminių metalų jonai. Betonas, eksploatuotas sausoje aplinkoje (santykinė oro drėgmė mažesnė kaip 60%) lieka koroziniu požiūriu potencialus, ir drėgnoje aplinkoje koroziniai procesai atsinaujina.

Lietuvos žvyrynai sudaryti iš nuotrupinės kilmės magminių uolienų, nuotrupinių metamorfinių uolienų ir cheminių bei biogeninių nuosėdinių uolienų. Stambiosiose frakcijose labiau paplitusios cheminės ir biogeninės nuosėdinės uolienos, smulkiosiose frakcijose didėja magminių ir metamorfinių uolienų nuotrupų. Šiame uolienų mišinyje pasitaiko ir reaktyviųjų uolienų, sudarytų iš amorfinio arba kriptokristalinio SiO_2.

Lietuvos telkinių užpildų užterštumo reaktyviosiomis uolienomis tyrimų rezultatai parodyti 7.2 lentelėje.

Akivaizdu, kad Lietuvos užpildai užteršti reaktyviosiomis uolienomis: opoka, titnagu, silikatizuotu kalkakmeniu ir kitais. Didesnis užterštumas būdingas telkiniams arti didesnių upių, tačiau galima teigti, kad visi telkiniai užteršti panašiai, išskyrus Anykščių telkinį, kuriame yra tik šiek tiek opokos tipo priemaišų. Perskaičiavus į vidutinį užterštumą ir atsižvelgus į granuliometrinę sudėtį, gauta, kad smulkiuosiuose užpilduose reaktyviųjų uolienų vidutiniškai yra apie 1,5-2%, stambiuosiuose 0,5%. Tačiau atskiruose užpildų karjerų sluoksniuose užterštumas gali būti kur kas didesnis. Pavyzdžiui, Jurbarko telkinio stambiame

7.2 lentelė. *Įvairių telkinių užpildų užterštumas reaktyviosiomis uolienomis (A.Gumuliausko duomenys [45])*

Telkinys	Frakcija	Labai reaktyvios (opoka), %	Reaktyvios (titnagas), %	Suma, %
Smėlis				
Jurbarko	0,25/0,5	1,05	1,64	2,69
	1/2	1,47	2,23	4,20
	2/4	2,67	1,31	3,98
Lampėdžių	0,25/0,5	0,43	0,4	0,83
	1/2	0,83	0,5	1,33
	2/4	1,98	0,85	2,83
Rizgonių	0,25/0,5	0,88	1,13	2,01
	1/2	1,16	1,08	2,24
	2/4	1,72	1,03	2,75
Trakų	0,25/0,5	0,94	1,27	2,21
	1/2	1,05	0,75	1,80
	2/4	2,03	0,88	2,91
Alytaus	0,25/0,5	0,53	0,55	1,08
	1,2	0,70	0,83	1,53
	2/4	0,77	1,05	1,82
Šiaulių	0,25/0,5	0,55	1,03	1,58
	1/2	0,50	0,70	1,20
	2,4	0,68	0,64	1,32
Anykščių	1/2	0,33	0,05	0,38
Žvirgždas				
Jurbarko	4/8	0,29	0,19	0,48
	8/16	0,14	0,27	0,41

užpilde vizualiniu būdu buvo atrinkta iki 30% reaktyviųjų uolienų gabalėlių.

Apriboti reaktyvių dalelių betono užpilduose daugelyje šalių, taip pat ir Lietuvoje, bei jų užterštumą reaktyviosiomis uolienomis negalima, todėl bandoma riboti šarmų kiekį betone. Buvo atlikti tyrimai pavojingo šarmų kiekio betone su Lietuvos telkinių užpildais ribai nustatyti. Apibendrinti tyrimų duomenys pateikti 7.3 lentelėje.

7.3 lentelė. *Šarmų kiekio poveikis betono stiprumui ir plėtrai [45]*

Šarmų kiekis, kg/m^3	Stiprio sumažėjimas per 1 metus, %	Plėtros deformacijos, mm/m	Supleišėjusių bandinių, %	
			per 1 metus	per 15 metų
2,7	0	0,1–03	–	–
4,0	16–6	0,1–0,3	–	–
5,0	38–30	0,1–0,5	10	50
5,4	48–33	0,2–0,5	50	70
7,0	30–25	0,2–0,5	80	100

7.6 pav. parodytas betono bandinių suirimo dėl užpildų šarminės korozijos pobūdis, kai šarmų kiekis betone didesnis už kritinę ribą.



7.6 pav. *Šarminės korozijos poveikis betono bandiniams*

Matyti, kad šarmų kiekis, kuris dar nesukelia didelių neigiamų pasekmių betone, yra apie 4 kg/m^3. Kadangi cemento į betoną gali būti dedama iki 500 kg/m^3, apskaičiuota, kad ribinis šarmų kiekis cemente turi būti ne didesnis kaip 0,8%. Toks pat šarmų kiekis įprastiniame portlandcemente numatytas ir Danijoje. Kai kuriose Europos šalyse, pavyzdžiui, Angijoje, Belgijoje, Portugalijoje, Švedijoje, Vokietijoje (žr. 7.4 lentelę) leistinas šarmų kiekis 0,6%, nes naudojami užpildai turi daugiau reaktingų priemaišų. Norvegijoje ir Prancūzijoje ribojamas šarmų kiekis betone iki 3,5 kg/m^3.

7.4 lentelė. *Kai kurių Europos šalių priimtos prevencinės priemonės, siekiant išvengti betono šarminės korozijos [35]*

Šalis	Leidžiamasis ekvivalentinis Na_2O kiekis		Duomenys apie užpildus	Pastabos
	cemente, %	betone, kg/m^3		
1	2	3	4	5
Airija	≤ 0,6; ≤ 1,0, kai cemento kiekis betone ne didesnis kaip 360 kg/m^3	< 4 4,5 maksimalus	Užpilduose yra opalo, kristobalito, tridimito, vulkaninio stiklo ir deformuoto kvarco	Atsižvelgiant į aplinkos sąlygas, sudarytos tinkamumo tyrimo schemos. Naudotasi ASTM C295; 289, 227 ir kitais metodais
Anglija	< 0,6, kai cementas atitinka BS 4027; < 1,1, kai šlako kiekis cemente ≥ 50 %	≤ 3	Smėlis, žvyras ir vulkaninės uolienos turi titnago ir kitų reaktyvių dalių	Galioja betono standartas BS 5328 ir užpildų reaktyvumo bandymo 4 standartai
Belgija	≤ 0,6, CEM I; ≤ 0,9, CEMIIIA, kai šlako < 50 %; ≤ 1,1, kai šlako ≥ 50 %; ≤ 2,0, kai CEM III B ir C	≤ 3 ≤ 4,5 ≤ 5,5 ≤ 10,0	–	Dėl šarminės korozijos yra problemų eksploatuojant tiltus ir betoninius kelius
Danija	≤ 0,8, kai smėlyje yra iki 2% reaktyviųjų dalelių (M ir A klasė)	≤ 3	Smėlis suskirstytas į 3 klases: P – be reikalavimų; M ir A – užterštumas iki 2 %. Stambus užpildas suskirstytas į 3 klases: P – be reikalavimų; M – užterštumas iki 5%, vandens įgėris iki 2,5%; A – atitinkamai 1% ir 1,1%	Bandoma plėtra: 1) smėlio reaktyvumas pagal (40×40×160) mm prizmės 1:3, V/C = 0,50, po 28 parų sočiame NaCl ir 50 ^oC tirpale. Po 8 savaičių turi būti ne didesnis kaip 0,1%; 2) petrografiškai
Norvegija	–	≤ 3; ≤ 5, kai naudojamas pelenų cementas; ≤ 5, kai naudojama ≥ 10% SiO_2 mikrodulkių	Skalda yra geros kokybės. Smėlis ir žvyras turi įvairių potencialiai reaktyvių medžiagų, SiO_2 atmainų. Kvarcas dažnai būna reaktyvus	Užpildų tinkamumas bandomas petrografiškai ir Pietų Afrikos BR1 modifikuotu metodu (prizmės 14 parų laikomos 1N NaOH 8 ^oC tirpale)

1	2	3	4	5		
Olandija	< 2,0, kai šlako kiekis cemente > 65%; ≤ 1,1, kai šlako kiekis > 50%; ≤ 1,1, kai lakiųjų pelenų cemente > 25%	≤ 3	Problemų būna tik su atvežtiniais užpildais	–		
Prancūzija	< 1,1, kai šlako kiekis cemente 60–80%; < 2,0, kai šlako kiekis cemente apie 80%	Maksimum < 3,5	Yra titnago, silikatizuotų klinčių	Užpildų reaktyvumas negali būti didesnis kaip: nustatant chemiškai SiO_2 < 4%; chemiškai ir rentgenografiškai (kvarcas) < 3%. Naudojami dar 6 metodai		
Vokietija	≤ 0,6, kai cementas atitinka DIN 1164-1; ≤ 1,1, kai portlandce-mentis su 50% aukštakrosnių granuliuoto šlako; ≤ 2,0, kai minėto šlako 65%	Priklauso nuo aplinkos sąlygų. Pasitelkiami ekspertai	Reaktyvumo ribos, % :	Tin-kama	Sąlyginai tinkama	Kriti-nė riba
			1.Opalingas smėlis+kitos opalo turinčios uolienos, kurių dalelės didesnės kaip 1 mm (įskaitant titnagą 1–4 mm);	< 0,5	0,5–2	> 2,0
			2.Reaktyvus titnagas didesnis kaip 4 mm;	< 3	3–10	> 10
			3.Opalingas smėlis+žvyras+ titnagas	< 4,0	4–15	> 15

Leidžiamas šarmų kiekis betone gali būti pastebimai didesnis, kai naudojami šlakiniai arba daug pucolaninių priedų turintys cementai. Šlakiniame cemente, kuriame malto aukštakrosnių šlako yra ne mažiau kaip 65%, ribinis šarmų kiekis gali būti net 2%. Pucolaninių priedų kiekis, kai naudojamas padidinto šarmingumo cementas, turi būti nustatomas kiekvienu konkrečiu atveju. Šių priedų teigiamas poveikis, didinant betono atsparumą šarminei korozijai, nustatytas daugelyje darbų [32, 41, 79], tačiau jų veikimo mechanizmas iki šiol nėra tiksliai žinomas. Nustatyta, kad betone, esant pakankamam kiekiui dispersinio amorfinio

SiO_2, jo reakcija su šarmais vyksta greičiau, šarminis gelis susidaro dar ne visai sukietėjusiame betone, todėl gali tolygiau pasiskirstyti masėje. Be to, amorfinio SiO_2 milteliai suriša iš skystosios fazės Ca^{++} jonus, kurie būtini betono plėtrai. Svarbu ir tai, kad, naudojant cementą su pucolaniniais priedais, betone sumažėja cemento klinkerinė dalis. Pridedamo dispersinio SiO_2 prevencinį veikimą neblogai paaiškina ir ši teorija [32]. Esantys betone smulkūs amorfiniai SiO_2 milteliai reaguoja su esančiais šarmais, reakcijos produktai (kartu su $Ca(OH)_2$) sudaro ne tik pusiau laidžias membranas apie reaktyviojo užpildo grūdelius, bet ir lieka aplinkinėje grūdelių terpėje, sudarydami atsvarą osmosiniam slėgiui celėje. Slėgis praktiškai išnyksta. Kad papildomai iš cemento išsiskyręs $Ca(OH)_2$ nenusodintų SiO_2 gelio ir vėl nesukeltų osmosinio slėgio, betone turi būti pakankamas aktyviojo SiO_2 kiekis. Smulkiadispersiai pucolaniniai priedai betono šarminės korozijos prevencijai turėtų būti naudojami ir Lietuvoje. A.Navickas [41] nustatė, kad 20% maltos opokos miltelių nuo cemento masės labai sumažina skiedinių su reaktyviais užpildais plėtrą ir gali būti naudojami kaip šarminės korozijos kompensacinė priemonė.

20% nuo cemento masės opokos miltelių priedo kiekis yra realus ir praktiškai priimtinas. Toks opokos kiekis yra priimtinas ir sulfatinės korozijos prevencijai. Jis taip pat nemažina betono atsparumo šalčiui.

Kita betono šarminės korozijos prevencinė priemonė yra SiO_2 mikrodulkių priedas. Nurodoma [22, 62, 100], kad betone, pakeitus nuo 10% iki 20% cemento SiO_2 mikrodulkėmis, jo plėtra dėl užpildų šarminės reakcijos labai sumažėjo. SiO_2 mikrodulkių priedas duoda neabejotiną efektą šalinant betono šarminės korozijos žalingą poveikį. Tačiau iki jų naudojimo reikia patikrinti iš kiekvieno SiO_2 mikrodulkių gavimo šaltinio jų tinkamumą konkretiems betono užpildams.

7.1 Išvados

1. Betono gamintojai turi atsižvelgti, kad Lietuvoje betono užpildai (smėlis ir žvirgždas), užteršti reaktyviosiomis uolienomis, reaguoja su cemente esančiais šarmais, sukelia vidinius įtempius, dėl kurių mažėja betono stiprumas, betonas plečiasi, pleišėja, arti paviršiaus esančios reaktyviosios dalelės išskyla, teka išskyros, gadindamos gaminio paviršių.
2. Betone su Lietuvos telkinių užpildais šarmų kiekis turi būti ne didesnis kaip 4 kg/m^3. Pavojinga šarmų kiekio riba portlandcemente, skaičiuojant Na_2O ekvivalentu, yra 0,8%. Šią ribą peržengus, prasideda betono šarminės korozijos procesai. Pavojinga šarmų kiekio riba šlakiniame cemente, CEM III/A yra 1,1%, o CEM III/B ir CEM III/C – 2,0% (7.4 lentelė). Šarmų kiekį cemente turi kontroliuoti cemento gamintojai ir naudotojai.
3. Betono šarminės korozijos prevencijai daugeliu atvejų tikslinga naudoti smulkiadispersius hidraulinius priedus, pvz., maltą karbonatinę opoką arba SiO_2 mikrodulkes. Orientacinis opokos kiekis yra 20 %, o SiO_2 mikrodulkių – 15%.

7.2. Betono šarminės korozijos tyrimo metodai

Betono šarminė korozija gali vykti, kai betono gamybai naudojami užpildai turi opalo, chalcedono, titnago ir kitų reaktyvių priemaišų, kurios reaguoja su cemente esančiais šarmais. Beveik visi Lietuvos žvyrynai yra užteršti minėtomis priemaišomis. Todėl būtina nustatyti jų reaktyvumą šarmų atžvilgiu. Beveik kiekviena šalis turi pasirengusi bandymo metodus, kurie geriausiai tinka jų sąlygoms. Pagal bandymų esmę juos galima sugrupuoti į tris toliau išvardintas pagrindines grupes:

1. Petrografiniai metodai, pavyzdžiui, ASTM C295, kuriais mikroskopiniu būdu užpilduose nustatomos opalo ir kitos reaktyvios dalelės.

2. Cheminis metodas pagal ASTM C289. Užpildai smulkinami iki (0,15-0,30) mm ir 24 h veikiami 1 N NaOH tirpalu, esant 80^{o}C temperatūrai. Reaktyvumo rodiklis yra perėjusių į tirpalą SiO_2 ir šarmo molinis santykis. Jei šis santykis yra didesnis už vienetą, tai užpildas yra reaktyvus.

3. Skiedinio metodas ASTM C227. Pagaminamos (25x25x285) mm prizmės. Jų gamybai naudojami 600 kg/m^3 cemento ir specialios granuliometrinės sudėties užpildai. Prizmės laikomos drėgnoje aplinkoje esant 38^{o}C temperatūrai. Apie reaktyvumą sprendžiame iš vykstančių plėtimosi deformacijų.

Yra ir kitokių betono šarminės korozijos tyrimo metodų.

Čia pateikiami Lietuvoje dažniausiai taikomi tyrimo metodai, kuriuos parengė KTU Statybinių medžiagų katedra.

Užpildų užterštumo reaktyviosiomis uolienomis nustatymas cheminiu būdu.

Šis metodas taikomas smėlio ir žvirgždo užterštumui reaktyviosiomis uolienomis nustatyti.

Tyrimams naudojamas distiliuotas arba analogiško grynumo vanduo ir natrio hidroksido (NaOH) 10% tirpalas. Ištirpinama 100 g NaOH distiliuotame vandenyje ir praskiedžiama 1000 ml matavimo kolboje iki žymės. Tirpalas laikomas polietileniniame butelyje.

Tyrimui naudojama įranga:

- 0,05 g tikslumo svarstyklės;
- standartinių sietų komplektas;
- džiovinimo spinta, kurioje galiam palaikyti (110±5)^{o}C temperatūrą;
- termostatas;
- (0,2-1) l talpos sandarūs indai, atsparūs NaOH tirpalo poveikiui.

Tiriamieji užpildai išplaunami, išdžiovinami iki pastovios masės ir išsijojami į smėlio bei žvirgždo frakcijas. Užpildų užterštumo reaktyviosiomis uolienomis nustatymui ėminio masė turi būti ne mažesnės, kaip nurodyta 7.5 lentelėje.

7.5 lentelė *Tiriamų užpildų ėminių masė*

Užpildų frakcija, mm	Ėminio masė, g
4/16 (5/20)	5000
0,25/4 (0,315/5)	1000

Ėminiai išsijojami į standartines frakcijas. Iš kiekvienos frakcijos imama po 2 bandinius, kaip nurodyta 7.6 lentelėje.

7.6 lentelė *Tiriamų užpildų bandinių masė*

Užpildų frakcija, mm	8/16 (10/20)	4/8 (5/10)	2/4 (2,5/5)	1,25/2,5	0,5/1 (0,63/1,25)	0,5/0,5 (0,315/0,63)
Bandinio masė, g	1000	500	100	50	25	20

Užpildų, kurių skersmuo mažesnis už 0,25 (0,315) mm, reaktyvumas nustatomas cheminiu metodu atskirai.

Nustatymas

Kiekvienos frakcijos bandiniai 24 h džiovinami (110±5)^{o}C temperatūros džiovykloje ir pasveriami. Vėliau jie supilami į atskirus bandymo indus, atsparius karšto NaOH tirpalo poveikiui. Indų talpa pasirenkama pagal bandinių tūrį.

Paruošti atskirų frakcijų bandiniai užpilami karštu 10% NaOH tirpalu. V/K pagal masę 1:1 (V – tirpalo masė, K – užpildų masė). Kad tirpalas kuo mažiau nugaruotų, indai uždengiami ir sudedami į termostatą, kuriame palaikoma 90^{o}C temperatūra. Kas 2 valandas užpildai permaišomi. Po 12 h kiekvienos frakcijos bandiniai, išėmus juos iš termostato, gerai išplaunami ir užpildai 24 h džiovinami (110±5)^{o}C temperatūros džiovykloje. Po to metaliniu strypeliu intensyviai išmaišomi, kad sutrupėtų ant

grūdelių susidariusios apnašos ir sijojami per viršutinį ir apatinį frakcijų sietus. Ant viršutinio sieto likę sulipę grūdeliai sutrinami ir papildomai sijojami per apatinį frakcijos sietą kartu su liekana ant jo.

Liekanos ant atitinkamų frakcijų apatinių sietų pasveriamos 0,05 g tikslumu. Labai reaktyvių uolienų kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$U_{LR} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100\ \% \qquad (7.6)$$

čia:

m_1 – atitinkamos frakcijos sauso bandinio masė prieš bandymą, g;

m_2 – atitinkamos frakcijos sauso bandinio liekanos ant apatinio sieto masė po apdorojimo karštu 10% NaOH tirpalu 12 h, g.

Bandinių liekanos (m_2) ant atitinkamų frakcijų apatinių sietų vėl supilamos į bandymo indus, atsparius karšto NaOH tirpalo poveikiui, ir naudojamos tolesniam tyrimui. Bandiniai vėl užpilami karštu 10% NaOH tirpalu (V/K=1:1), indai uždengiami ir laikomi 90^{o}C temperatūros termostate. Kas (4-8) h užpildai permaišomi.

Po 36 h bandiniai išimami iš termostato, gerai išplaunami distiliuotu vandeniu ir 24 h džiovinami (110±5)^{o}C temperatūros džiovykloje. Išdžiovinti bandiniai intensyviai permaišomi, kad nuo grūdelių nusitrintų susidariusios apnašos. Po to bandiniai vėl sijojami per frakcijos viršutinį ir apatinį sietus. Ant viršutinio sieto atsiradusios liekanos sutrupinamos ir sijojamos per apatinį sietą kartu su esama liekana.

Liekanos ant atitinkamų frakcijų apatinių sietų pasveriamos 0,05 g tikslumu. Reaktyviųjų uolienų kiekis (U_R) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$U_R = [(m_2 – m_3) / m_1] \times 10 \quad (7.7)$$

čia:

m_1 – atitinkamos frakcijos bandinio masė po 48 (12+36)h apdorojimo karštu NaOH tirpalu, g.

Bendras reaktyvių uolienų kiekis (%) frakcijoje apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R = U_{LR} + U_R \quad (7.8)$$

Dviejų tos pačios frakcijos bandinio tyrimo rezultatai neturi skirtis daugiau kaip 1%. Jei skirtumas didesnis, bandomas trečias bandinys.

Galutinis rezultatas gaunamas apskaičiavus aritmetinį vidurkį iš gautų dviejų didesniųjų rezultatų.

Pagreitintas užpildų reaktyvumo betone nustatymas skiedinio prizmių metodu

Šis metodas taikomas įvertinti ir prognozuoti šarminės betono korozijos pasekmes.

Tyrimams naudojamas natrio hidroksido (NaOH) 1N tirpalas. Ištirpinama 40 g NaOH distiliuotame vandenyje ir praskiedžiama 1000 ml matavimo kolboje iki žymės. Tirpalas laikomas polietileniniame butelyje.

Naudojama įranga:

- laboratorinė vibracinė aikštelė bandinių suformavimui;
- 5 g tikslumo laboratorinės svarstyklės;
- džiovinimo spinta, palaikanti (110±5)^oC temperatūrą;
- 0,5 mkm tikslumo optinis ilgio matavimo prietaisas;
- termostatas;
- bandymo mašina stipriui gniuždant nustatyti;
- (5-10) l talpos sandarūs indai, atsparūs karšto NaOH tirpalo poveikiui;

- izoterminė kamera bandiniams (t = +38±2^{o}C ir φ = 100%).

Nustatymas

Betono mišiniui ir cementinei tešlai paruošti sveriamos sausos medžiagos (portlancementis, užpildai ir kt.) pagal iš anksto paskaičiuotą projektinę sudėtį. Mišiniai maišomi rankiniu būdu 2-3 minutes. Į paruoštas atitinkamų prizmių formas sudedami stikliniai žymekliai, užklijuoti ant kartono plokštelės, arba nerūdijančio plieno reperiai, pritaikyti deformacijų matavimui.

7.7 lentelė. *Prizmių formų matmenys, priklausantys nuo užpildų D_{max}*

Užpildų D_{max}	Prizmių formų matmenys, cm	Kubai
Iki 10 mm	4x4x16	10x10x10
Iki 20 mm	7x7x21	10x10x10
Iki 40 mm	10x10x40	15x15x15

Ant laboratorinės vibracinės aikštelės formuojamos atitinkamos prizmės ir kubai. Kiekvienai betono sudėčiai suformuojama po tris prizmes iš betono mišinio ir cementinės tešlos, bei dar tris kubus iš betono mišinio jo stiprumui nustatyti. Mišiniai supilami ir tankinami po trečdalį viso tūrio. Suformuoti bandiniai pažymimi. Po vienos paros prizmės ir kubai išformuojami, nuvalomi žymekliai ar reperiai. Optiniu (horizontaliu) matuokliu 5 mkm tikslumu, esant (20±5)^{o}C temperatūrai, išmatuojamas prizmių pradinis ilgis l_{prad}. Po to visi bandiniai (kartu ir kubai) paliekami kietėti natūraliomis sąlygomis (aplinkos drėgmė φ = 100% ir t = (18±2)^{o}C). Po 28 parų betonui pasiekus projektinį stiprumą, nustatomas trijų kubų vidutinis stipris gniuždant (MPa), kuris turi atitikti projektinį. Skiriantis vidutiniam betono stipriui daugiau kaip viena klase, tos sudėties bandinių serija formuojama iš naujo.

Betonui ir cementiniam akmeniui pasiekus projektinį stiprumą, išmatuojamas bazinis prizmių ilgis l_o, kuris tolesniuose skaičiavimuose laikomas kaip ataskaitos pradžia. Išlaikius

kietėjimo sąlygas, įprastinių betono sudėčių bandinių l_o ir l_{prad} gali skirtis nedaug. Esant ženkliam jų ilgių skirtumui (didesniam kaip 0,1%), reikia išsiaiškinti priežastis. Jeigu deformacijos vyko dėl kietėjimo sąlygų nesilaikymo, reikia formuoti naują tos sudėties bandinių seriją. Vykstant ženklioms bandinių deformacijoms dėl betono sudėties ypatumų, tolesniame tyrime reikia tai įvertinti.

Betono bandiniai $(110\pm5)^oC$ temperatūros džiovykloje išdžiovinami iki pastovios masės. Cementinio akmens bandiniams taikomas švelnesnis džiovinimo režimas $(60\text{-}80)^oC$. Atsiradus 0,05 mm pločio ir didesniems plyšiams prizmėse iš cementinio akmens ar betono, tokie bandiniai tolimesniame tyrime nenaudojami.

Išdžiovinti bandiniai (prizmės) panardinami į 80^oC temperatūros 1N NaOH tirpalą. Tyrimui naudojami sandarūs indai, atsparūs karšto NaOH tirpalo poveikiui. Indai su bandiniais talpinami į termostatą, kuriame palaikoma 80^oC temperatūra. Po 24 h bandiniai paliekami ataušti NaOH tirpale ir tik po to išimami iš tirpalo. Betono bei cementinio akmens prizmės apiplaunamos vandeniu ir per 1h išmatuojamas jų ilgis 0,5 mkm tikslumu (l_i). Po to bandiniai sudedami į izoterminę kamerą $t = (+38\pm2)^oC$ ir $\varphi = 100\%$. Tam tikru dažniu (žr. 7.8 lentelę) bandiniai išimami iš izoterminės kameros, ataušinami iki $(+20\pm4)^oC$ temperatūros ir pamatuojami optiniu horizontaliu ilgio matavimo prietaisu (l_i).

7.8 lentelė. *Bandinių matavimo dažnis*

Paros nuo bandymo pradžios	1-13	14-90
Matavimo dažnis	Kas 2-3 paros	Kas savaitę

Matavimų rezultatai surašomi į žurnalą. Bandiniai tiriami iki žymių deformacijų nusistovėjimo momento (jeigu betone vyksta šarminė betono korozija) arba 3 mėnesius.

Betono ar cementinio akmens deformacijų pokytis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$E_i = [(l_i - l_o)/ l_i] \text{ x}100\% \qquad (7.9)$$

čia:

E_i – betono ar cementinio akmens deformacijos (%) po tam tikro laiko;

l_i – bandinių ilgis, mkm, po tam tikro laiko nuo užpildų šarminės korozijos inicijavimo momento;

l_o – bazinis bandinių ilgis, mkm, betonui ir cementiniam akmeniui pasiekus projektinį stiprumą.

Galutinis rezultatas gaunamas apskaičiavus aritmetinį vidurkį iš trijų bandinių rezultatų.

Jei betono deformacijos didesnės negu 0,15% tikėtina, kad betono užpildai užteršti reaktyviosiomis uolienomis.

8 skyrius. BETONO ATSPARUMO SULFATINEI KOROZIJAI IR ŠALČIUI TYRIMO PAGREITINIMAS

Dedant į portlandcementį arba į betoną hidraulinius priedus, betono atsparumas sulfatinei korozijai didėja. Naudojant kaip priedą karbonatinę opoką, didėja ir atsparumas šalčiui. Tačiau kiekvienu konkrečiu atveju šiuos padidėjimus reikia nustatyti. Betono atsparumo šalčiui bei sulfatinei korozijai nustatymas užtrunka kelerius metus. Šarminės korozijos tyrimas taip pat labai ilgas ir sudėtingas. Pagreitintų kompleksinio atsparumo nustatymo metodų dar nėra. Siekiant pagreitinti betono bandinių irimą dėl sulfatinės korozijos bei kitų poveikių, šiame darbe buvo atlikti tyrimai, naudojant padidinto agresyvumo tirpalus bei kompleksinius tirpalų ir šaldymo poveikius. Buvo panaudoti 10% Na_2SO_4, 8% $MgSO_4$ bei 5% Na_2SO_4 + 3M NaOH tirpalai. Tyrimams buvo gaminamos (4x4x16) cm dydžio betono prizmės, naudojant CEM I 42,5R bei CEM II 42,5/A-M portlandcemenčius (350 kg/m^3 ir 440 kg/m^3), granitinę skaldelę, kurios dalelių skersmuo iki 10 mm, kvarcinį smėlį, aktyviuosius priedus – NMS arba opoką. Jie buvo kruopščiai sumaišomi su kitais betono mišinio komponentais. Betono deformacijos buvo tiriamos nuo bandinių pagaminimo, naudojant laikrodinius indikatorius. Matavimų rezultatai patvirtino, kad didėjant betone NMS kiekiui, didėja ir bandinių susitraukimas (nuo 0,4 iki 0,7 mm/m). Tai yra suprantama, nes kuo daugiau NMS, tuo daugiau betone susidaro CSH gelio, kuris didina betono susitraukimą.

Po 28 parų orasausio kietėjimo bandinius sudėjus į agresyvuosius tirpalus (dalį į 10% Na_2SO_4, o kitą į 8% $MgSO_4$), irimo požymiai pasireiškė po 8 mėnesių. Smarkiai deformavosi ir pradėjo irti bandiniai be NMS priedo. Žymiai daugiau deformavosi ir iro bandiniai 8% $MgSO_4$ tirpale. Jame suiro bandiniai ne tik be priedų, bet ir su (25-30)% NMS priedu, kai cemento kiekis betone 350 kg/m^3. Su didesniu cemento kiekiu bei

8.1 lentelė. *Betono bandinių su NMS priedu atsparumas sulfatinei korozijai, kai bandiniai buvo laikomi 10% Na_2SO_4 ir 8% $MgSO_4$ tirpaluose 4,5 metų. Cemento sąnaudos 350 kg/m^3 ir 440 kg/m^3*

NMS kiekis nuo cemento masės, %	Bandinių išvaizda po jų mirkymo, kai naudotas cementas			
	CEM I 42,5 R		CEM II 42,5/A-M	
	10% Na_2SO_4	8% $MgSO_4$	10% Na_2SO_4	8% $MgSO_4$
1	2	3	4	5
Kai cemento 350 kg/m^3				
0	Suiro po 8 mėn.	Suiro po 8 mėn.	Suiro po 1 metų	Suiro po 1 metų
10	Pradėjo irti po 1 metų	Suiro po 13 mėn.	Sveiki po 4,5 metų	Suiro po 18 mėn.
15	Sveiki po 4,5 metų	Suiro po 18 mėn.	„	Suiro po 18 mėn.
20	„	„	„	Suiro po 20 mėn.
25	„	Suiro po 8 mėn.	„	„
30	Pradėjo irti po 4 metų	„	„	„
Kai cemento 440 kg/m^3.				
0	Suiro po 8 mėn.	Suiro po 12 mėn.	Suiro po 1 metų	Suiro po 1 metų
10	Pradėjo irti po 4,5 metų	Suiro po 13 mėn.	Pradėjo irti po 4,5 metų	Suiro po 16 mėn.
15	Sveiki po 4,5 metų	Suiro po 18 mėn.	Sveiki po 4,5 metų	Suiro po 20 mėn.
20	Suiro	„	Sveiki	„
25	Suiro	„	Sveiki	„
30	Visiškai suiro[1]	„	Sveiki	„

[1)] rentgenogramoje rastos etringito, gipso ir tenardito (Na_2SO_4) smailės

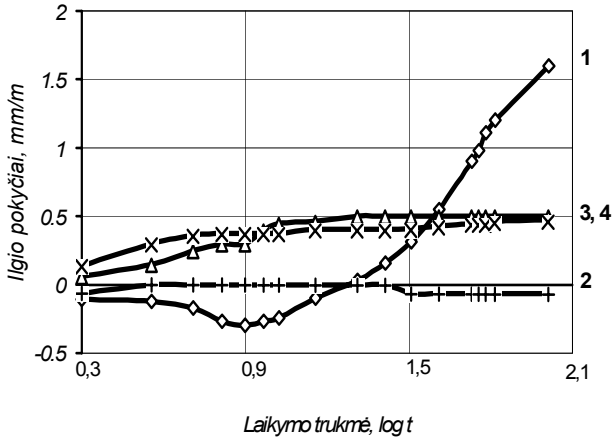
naudojant CEM II 42,5/A-M, bandiniai pradėjo irti vėliau (žr. 8.1 lentelę). 10% Na_2SO_4 tirpale bandiniai su 15% NMS nesuiro ir po 4,5 metų, tačiau suiro su 20-30% NMS, kai cemento CEM I 42,5 R sąnauda buvo 350 kg/m^3. Bandiniai su cementu CEM II 42,5/A-M, kurio sudėtyje buvo apie 9% klintsmilčių, visais atvejais buvo atsparesni negu CEM I 42,5R. Pastebėtas skirtingas bandinių

irimo pobūdis Na_2SO_4 ir $MgSO_4$ tirpaluose. Na_2SO_4 tirpale bandiniai iro pleišėdami, o $MgSO_4$ tirpale nutrupėdavo bandinių paviršius ir apsinuogindavo stambieji užpildai. Tačiau abu minėti metodai netinka pagreitintam betono atsparumo tyrimui, nes irimo procesas užtrunka labai ilgai. Be to, dirbti su koncentruotais tirpalais yra nepatogu, nes, svyruojant aplinkos temperatūrai, druskos gali išsikristalizuoti indo dugne arba net bandiniuose dėl tirpalo persotinimo. Tokius reiškinius pastebėjome mūsų bandymuose. Iš šių bandymų pamatėme, kad per didelis SiO_2 mikrodulkių kiekis betone yra nenaudingas ir gali būti netgi kenksmingas. Kai NMS į betoną buvo pridėta daugiau negu reikia laisvoms kalkėms surišti, kurios išsiskiria hidratuojantis cementui, susidaro dideli CSH gelio kiekiai. Sulfatinėje aplinkoje dėl padidėjusio $Ca(OH)_2$ tirpumo CSH gali irti, susidarant antriniam gipsui ir etringitui, kurie dėl padidėjusio tūrio ardo betoną. Todėl pridedamo NMS perteklius yra nepageidautinas. Tačiau betone esant tam tikram kiekiui (iki 10%) ir $CaCO_3$ miltelių, šie sulfatiniame tirpale taip pat šiek tiek tirpsta ir stabilizuoja CSH. Todėl betono bandiniai su CEM II 42,5/A–M ir NMS priedais yra sulfatinei korozijai atsparesni negu su CEM I R. Visais atvejais, kaip matyti iš šio bandymo rezultatų, 15% SiO_2 mikrodulkių priedo kiekis yra tinkamas betono atsparumo sulfatinei korozijai užtikrinti.

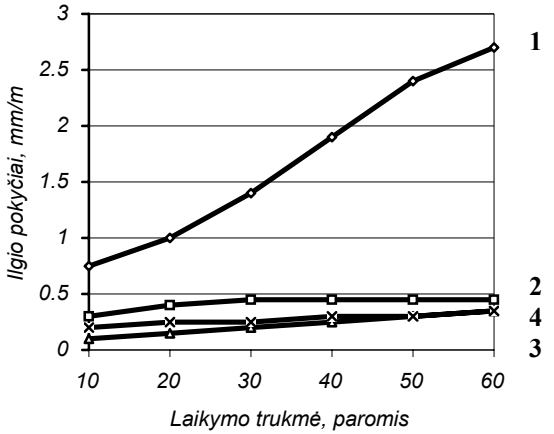
Kitos serijos bandiniai po 28 parų kietėjimo buvo dedami į 5% Na_2SO_4 + 3M NaOH tirpalą pagal [94] ir stebimos jų deformacijos. Šio metodo esmė yra ta, kad manoma, jog betone, jį veikiant sulfatams ir šarmams, susidaro plėtrus junginys – vadinama U fazė, kurios cheminė išraiška yra $4CaO{\cdot}0{,}9Al_2O_3{\cdot}1{,}1SO_3{\cdot}16H_2O$. Bandymas parodė, kad bandiniai be priedų intensyviai plėtėsi maždaug 60 parų, bet jau po 10-20 parų išryškėjo teigiamas NMS ir opokos priedų vaidmuo (8.1, 8.2 pav.).

Bandiniai be priedų, priklausomai nuo cemento tipo, pailgėjo 1,5-3,5 mm/m, o su 12,5-30% NMS arba opokos priedais

bandinių plėtra buvo ne didesnė kaip 0,5 mm/m. Tačiau šis metodas, nors ir duoda tam tikrus bandymo pagreitintus rezultatus, bet dėl didelės šarmo koncentracijos yra nepatogus praktiniam naudojimui ir, svarbiausia, labai nutolęs nuo realių betono eksploatacijos sąlygų.



8.1 pav. *Betono bandinių (su CEM I 42,5 R) deformacijos po laikymo 5% Na_2SO_4 + 3M NaOH tirpale (t paromis). 1 –be priedų; 2 – su 12,5%; 3 – 25% NMS; 4 – su 25% opokos*



8.2 pav. *Betono bandinių (su CEM II A-M/42,5 R) deformacijos po laikymo 5% Na_2SO_4 + 3M NaOH tirpale: 1 –be priedų; 2 – su 12,5% NMS; 3 – 25% NMS; 4 – su 25% opokos*

Buvo atliktas naujas betono bandinių ilgaamžiškumo bandymas derinant sulfatų ir cikliško šaldymo poveikius. Skiedinio bandiniai (4x4x16) cm po sukietėjimo buvo įmirkomi 5% Na_2SO_4 tirpale ir po to šaldomi esant – 15-20^oC temperatūrai. Išimti iš šaldytuvo bandiniai vėl buvo dedami į 16-18^oC temperatūros 5% Na_2SO_4 tirpalą. Vienas ciklas sudarė 24 h: 5-7 h bandiniai šaldomi ir toliau per naktį mirkomi. Bandiniai buvo gaminami iš potlandcemenčio CEM I 42,5 R ir standartinio arba paprasto smėlio, pridedant atitinkamą kiekį priedų – karbonatinės opokos arba granuliuoto ir sumalto aukštakrosnių šlako. 8.2 lentelėje pateikti 60^oC temperatūros 8h šutintų ir po to 2 savaites išlaikytų laboratorijos aplinkoje šaldymo ir mirkymo bandymo rezultatai. Iš jų matyti, kad bandiniai be opokos priedo suiro po 45 bandymo ciklų, o su 20-30% opokos pradėjo irti po 85-110 ciklų. Bandiniai su šlakiniu cementu CEM III/B 32,5 taip pat pradėjo irti po 85 ciklų.

Kai granuliuoto šlako milteliais buvo keičiama CEM I 42,5 R cemento dalis (nuo 25% iki 75%), bandymo rezultatai, kaip matyti iš 8.3 lentelės, tarp savęs skiriasi pagal jų kietėjimo trukmę iki šaldymo bandymo. Kai bandiniai iki bandymo kietėjo 28 paras, bandiniai išlaikė maždaug vienodą ciklų skaičių (nuo 55 iki 65 ciklų). Kai šaldymo bandymas pradėtas po 4 mėnesių kietėjimo, atsparumas šalčiui buvo žymiai didesnis su 40% šlako priedu ir pasiekė 125 ciklus. Šlako kiekį padidinus iki 50%, atsparumas šalčiui buvo 70 ciklų ir nedaug skyrėsi nuo atsparumo bandinių su (65-75)% šlako kiekiu.

Šlakinis cementas, kaip minėta anksčiau, lėtai kietėja, todėl iki agresyvaus poveikio jį reikia ilgiau išlaikyti.

Sulfatams atspariu šlakiniu cementu yra laikomas CEM III/B ir CEM III/C, kurių sudėtyse šlako yra 65-80% ir 81-95%. Šlakinis cementas, kurio sudėtyje yra (40-50)% šlako, priskiriamas CEM III/A tipui. Tačiau, kaip matome, laboratorinėmis sąlygomis pagamintas CEM III/A taip pat yra atsparus kompleksiniam sulfatų ir šalčio poveikių bandymui.

8.2 lentelė. *Smulkiagrūdžio šutinto betono (1:3) su opokos miltelių priedais bandymo rezultatai, periodiškai mirkant 5% Na_2SO_4 (16-18)^oC tirpale ir šaldant -17^oC temperatūros aplinkoje. CEM I 42,5 R, V/C=0,5*

Rodikliai	Be priedų	Dalis cemento pakeista opoka, %					Šlakinis CEM III/B 32,5 cementas
		10	20	30	40	50	
1	2	3	4	5	6	7	8
Stipris lenkiant/gniuždant iki šaldymo bandymo, MPa	7,4/39	6,8/42	6,2/32	6,8/34	5,5/27	4,4/18	7,3/41
Tankis, kg/m3	2170	2160	2050	2040	2040	2030	2060
Įgėris 5% Na_2SO_4 tirpale, %	4,2	4,2	4,4	4,0	4,8	5,37	6,3
Išlaikė šaldymo ir sulfatų tirpale mirkymo ciklų	45	100	110	85	35	35	85
Išlaikė mirkymo 5% Na_2SO_4 tirpale (be šaldymo), mėn.	6	7	>24	>24	>24	>24	>24
Išlaikė periodinio mirkymo 5% Na_2SO_4 tirpale ir džiūvimo ore, mėn. (5 paras mirkomi ir 2 paras laikomi ore)	4	6	11	>12	>12	>12	>12
Palyginimui: betono bandinių atsparumas šalčiui: ciklai [1]	270	270	330	390	330	190	-
Išlaikymo 5% Na_2SO_4 tirpale trukmė, mėn	6	7	17	>24	>24	>24	-

[1)] Bandymas atliktas pagreitintu metodu – bandiniai šaldomi ore, o šildomi kambario temperatūros 5% NaCl tirpale

8.3 lentelė *Granuliuoto aukštakrosnių šlako priedų įtaka betono bandinių (1;3) eksploataciniam atsparumui*

Rodikliai	CEM I 42,5 R pakeitimo šlaku, %				
	25	40	50	65	75
Stipris lenkiant/gniuždant, MPA	4,1/19,2	3,6/16	3,4/14,8	3/12	2/7
Tankis, kg/m^3	2100	2080	2000	2080	2050
Išlaikė šaldymo ciklų, kai bandymas pradėtas po 28 parų	60	65	60	55	55
Išlaikė šaldymo ciklų, kai bandymas pradėtas po 4 mėn.	65	125	70	60	60
Bandiniai pradėjo irti 5 paras mirkant 5% Na_2SO_4 tirpale ir 2 paras laikant ore, mėn.	4	4	4	5	5
Įmirkis 5% Na_2SO_4, %	3,8	4	4	4,5	6,3

Bandant gamyklinio šlakinio cemento ir cemento su 20% opokos priedu bandinius su skirtingu smėlio kiekiu (1:1, 1:2, 1:3) po 28 parų natūralaus kietėjimo (8.4 lentelė), geriausi rezultatai buvo gauti, kai cemento ir smėlio santykis 1:3. Bandiniai išlaikė (110-140) kompleksinio bandymo ciklų. Panašūs rezultatai gauti ir bandant CEM I 42,5 R, pakeičiant jo 20% malta opoka (8.4 lentelė). Esant cemento ir smėlio santykiui 1:3, bandiniai išlaikė 160 ciklų.

8.4 lentelė *Skirtingos sudėties smulkiagrūdžio betono (1:1 – 1:3) šlakinio cemento ir CEM I 42,5 R su 20% opokos bandinių (1;2 ir 1:3) atsparumas kompleksiniam bandymui*

Rodikliai	Šlakinio cemento ir smėlio santykis			CEM I 42,5 R su 20% opokos	
	1:1	1:2	1:3	1:2	1:3
Tankis, kg/m^3	2000	2100	2100	2100	2100
Išlaikė mišraus bandymo ciklų	110	110	140	75	160
Įmirkis 5% Na_2SO_4, %	3,4	3,8	3,6	3,1	3,8

Iš atliktų tyrimų matyti, kad metodas, bandinius šaldant ore ir mirkant 5% Na_2SO_4 tirpale, gali būti naudojamas laboratorinėje praktikoje, tiriant betono ilgaamžiškumą. Be to, matyti, kad, naudojant maltos Stoniškio opokos ir aukštakrosnių granuliuotų šlakų priedus ir pirmosios grupės portlancemenčius, galima gauti sulfatų ir šalčio poveikiams atsparius cementus ir betonus.

Yra žinoma, kad pucolaniniame cemente susidarę CSH produktai yra purūs, mažo tankio. Vėliau jie sustandėja, didėja jų baziškumas [54]. Todėl po ilgesnio kietėjimo laiko gerėja betono savybės, taip pat ir atsparumas šalčiui, ką nustatėme savo tyrimuose, naudodami ne SiO_2 mikrodulkes, bet opoką, kurios sudėtyje esantis SiO_2 yra nuosėdinės kilmės ir standesnis. Be to, opokoje yra daug kristalinės kilmės kalcito, todėl aktyvus SiO_2 su Ca(OH) sudaro kitokios struktūros produktus, kurie ne blogina, bet ir gerina betono ilgaamžiškumo savybes. Aukštakrosnių granuliuoti šlakai taip pat žymiai neblogina betono atsparumo šalčiui.

8.1 Išvados

1. Betono irimas aukštesnės koncentracijos sulfatų tirpaluose paspartėja. Tačiau naudoti tokius tirpalus laboratorinėje praktikoje yra nepatogu. Išbandytas ir pasiteisino literatūroje aprašytas atsparumo sulfatams metodas, kuris remiasi padidinta bandinių plėtra sulfatų ir NaOH tirpaluose, paaiškinamas vadinamos U fazės ($4CaO{\cdot}0{,}9Al_2O_3{\cdot}1{,}1SO_3{\cdot}0{,}5Na_2O{\cdot}16H_2O$) susidarymu. Tačiau šis metodas taip pat nepatogus ir mažai susijęs su realiomis betono eksploatacijos sąlygomis.

2. Pasiūlytas ir išbandytas naujas betono kompleksinės atsparumo sulfatams ir šalčiui nustatymo metodas, kuris pagrįstas ciklišku betono šaldymu ore ir šildymu 5% Na_2SO_4 tirpale. Šis metodas, sukaupus daugiau laboratorinės praktikos, galėtų būti naudojamas greitai nustatyti betono atsparumą šarminei korozijai ir šalčiui, nes rezultatas išryškėja po 3-6 mėn.

9 skyrius. OPOKOS PRIEDO KIEKIO ĮTAKA

Stoniškio karbonatinė opoka buvo sumalta maždaug iki cemento smulkumo.

Opokos sudėtis: 60% SiO_2, 19% CaO, 18% kaitmenų, hidraulinis aktyvumas – 260 mg CaO/g.

Buvo gaminamos betono arba skiedinio (4x4x16) cm prizmės. Betono mišinys susidėjo iš 220-440 kg/m^3 portlancemenčio, 950 kg/m^3 granitinės skaldelės, kurios dalelių dydis nuo 4 iki 10 mm ir Rizgonių karjero 650-875 kg/m^3 smėlio. Skiedinio bandinių gamybai buvo naudojamas standartinis smėlis.

Atsparumas sulfatinei korozijai buvo tiriamas dvejus metus laikant betono bandinius 5% Na_2SO_4 tirpale ir retkarčiai juos apžiūrint. Atsparumas šalčiui buvo nustatomas LST L 1428.17 pagreitintu metodu, t.y. bandiniai buvo šaldomi ore, o atšildomi 5% NaCl tirpale. Buvo šaldoma iki bandinių suirimo.

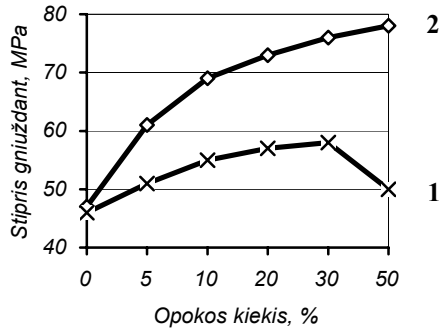
9.1 lentelėje pateikti duomenys apie opokos įtaką rišamosios medžiagos normaliajai tešlai, rišimosi trukmėms ir standartinių bandinių stipriui. Opoka, kaip matome, didina vandens poreikį normaliai tešlai gauti, šiek tiek trumpina rišimosi trukmę bei nežymiai mažina skiedinio stiprį gniuždant.

9.1 lentelė. *Opokos įtaka portlandcemenčio savybėms*

Savybės	Opoka, pakeitusi cementą, %			
	0	10	20	40
Normalioji tešla, %	24	28	31	36
Rišimosi trukmė: h.min				
- pradžia	3-10	3-0	2-15	1-10
- pabaiga	4-25	4-0	3-40	3-35
Stipris gniuždant, MPa:				
- po 28 parų	44	40	39	38
- po šutinimo	29	28	26	23

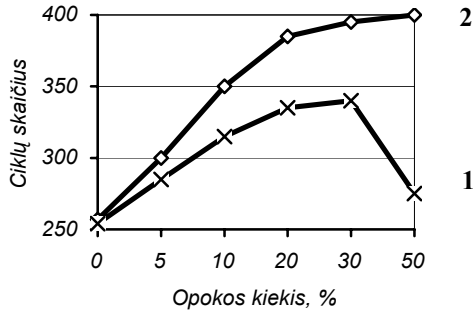
Betono bandinių stipris, kaip matome iš 9.1 pav. duomenų, priklauso ne tik nuo opokos, bet ir nuo cemento kiekio betone. Visais atvejais betono bandinių stipris su opokos priedu yra

didesnis negu be jo. Tačiau kai opokos priedas keičia daugiau kaip 30% cemento, stipris gniuždant pradeda mažėti. Kai cemento kiekis betone pastovus (440 kg/m^3), o opoka keičia dalį smėlio, stipris didėja (9.1 pav. 2 kreivė). Stiprio lenkiant pasikeitimas, didėjant opokos kiekiui, neryškus, stipris išlieka maždaug vienodo lygio (duomenys nepateikti).



9.1 pav. *Betono bandinių stiprio gniuždant priklausomybė nuo opokos kiekio. 1 – opoka pakeitė dalį cemento; 2 – dalį smėlio (cemento kiekis 440 kg/m^3)*

Betono bandinių atsparumo šalčiui priklausomybė nuo opokos kiekio betono mišinio sudėtyje pavaizduota 9.2 pav.

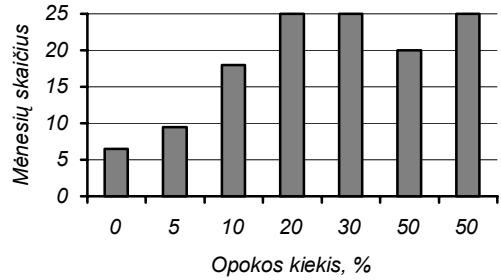


9.2 pav. *Betono bandinių su karbonatinės opokos priedu atsparumo ciklišk am šaldymui-šildymui priklausomybė nuo opokos kiekio: 1 – opoka keitė dalį cemento; 2 – opoka keitė dalį smėlio. Bandymas atliktas pagreitintu metodu, bandiniai šaldomi ore ir šildomi 5% NaCl tirpale*

Priimta manyti, kad pucolaniniai priedai mažina cemento bei betono atsparumą šalčiui. Tačiau karbonatinės opokos atveju šis

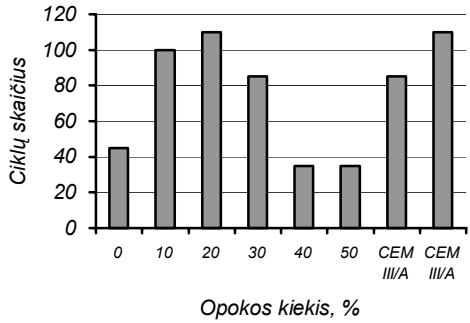
teiginys nepasitvirtina. Betonas su įvairiu opokos kiekiu yra šalčiui atsparesnis negu be šio priedo. Iš to galima spręsti, kad opokos priedas gerina cementinio akmens ir betono struktūrą, todėl atsparumas šalčiui didėja. Kai (20-30)% cemento pakeista opoka arba kai opoka pakeičia dalį smėlio, betono bandiniai išlaikė 330-400 pagreitintu metodu šaldymo – šildymo ciklų, o tai atitinka 800 paprasto bandymo ciklų.

9.3 pav. pavaizduotas betono bandinių atsparumas sulfatinei korozijai. Bandiniai be opokos priedo paprastai pradeda irti po (5-6) mėn. Su (20-30)% opokos priedu bandiniai nesuiro ir po dviejų metų. Tačiau kai opoka betone pakeitė 50% cemento ir jo kiekis betone liko tik 220 kg/m^3, atsparumas sulfatams šiek tiek sumažėjo (9.3 pav.). Iš to matyti, kad ypač didelis opokos priedo kiekis, sumažėjus cemento kiekiui, atsparumo sulfatams požiūriu nenaudingas.



9.3 pav. *Betono bandinių atsparumas sulfatinei korozijai. Bandiniai su 20% ir 30% opokos nesuiro, o su 50% opokos pradėjo irti po 20 mėn, kai ji pakeitė pusę viso cemento (priešpaskutinis stulpelis)*

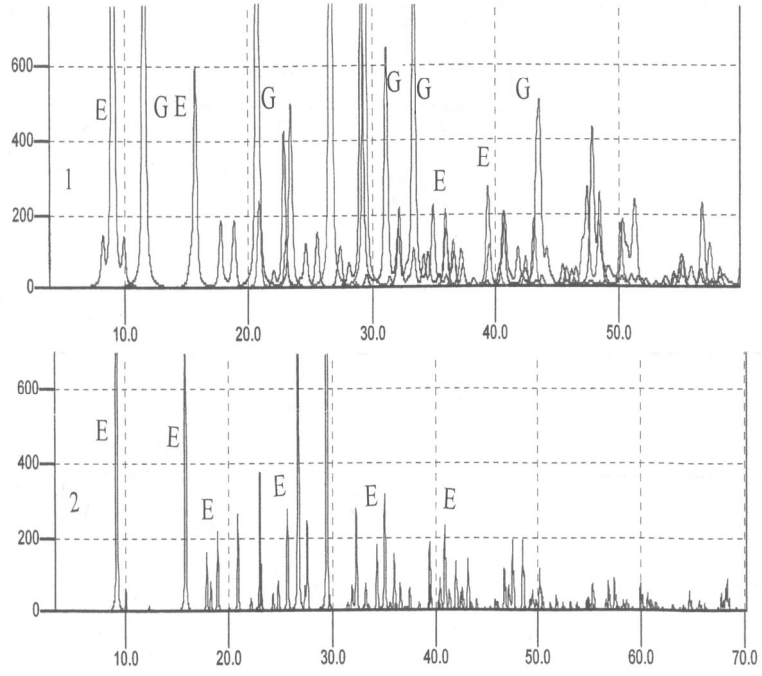
Buvo bandoma pagreitinti atsparumo sulfatinei korozijai ir šalčiui bandymus, naudojantis kompleksiniu metodu, kaip nurodyta 8 skyriuje. Bandiniai buvo mirkomi 5% Na_2SO_4 tirpale ir po to pakaitomis šaldomi, esant minus (15-20)^oC oro temperatūrai. Šio bandymo rezultatai pavaizduoti 9.4 pav.



9.4 pav. *Skiedinio (1:3) bandinių atsparumo kompleksiniam 5% Na_2SO_4 tirpalo ir cikliško šaldymo poveikiams (ciklais) priklausomybė nuo opokos kiekio. (Du paskutiniai stulpeliai – bandinių su šlakiniu cementu)*

Šiam bandymui buvo panaudoti cementinio skiedinio (1:3) bandiniai, dalį cemento pakeitus malta opoka. Lygiagrečiai buvo bandomi analogiški bandiniai su šlakiniu cementu CEM III/B, kuris yra pripažintas kaip sulfatams atsparus. Matome, kad bandiniai be opokos priedo suiro po 45 bandymo ciklų, o su (20-30)% opokos priedu pradėjo irti po 85-110 ciklų. Panašiai elgėsi ir šlakinio cemento bandiniai. Iš to matyti, kad betono ilgaamžiškumo požiūriu tinkamiausias yra 20-30% karbonatinės opokos kaip cemento dalinio pakaitalo kiekis. Be to, minimalus cemento kiekis betone yra apie 300 kg/m^3. Toks cementas ilgaamžiškumo požiūriu prilygsta šlakiniam cementui ir gali būti laikomas kaip sulfatams atsparus antrosios grupės sudėtinis portlancementis CEM II/B-M arba sudėtinis CEM V/A. Iš šių tyrimų taip pat matome, kad portlandcemenčio, kuriame didelis karbonatinės opokos kiekis (apie 50%), atsparumas sulfatinei korozijai mažėja. Bandėme išsiaiškinti šio mažėjimo reiškinio priežastis.Tuo tikslu po atsparumo sulfatinei korozijai ir šalčiui bandymo suirusių bandinių likučiai porcelianiniame grūstuvėlyje buvo lengvai patrinami, sijojami užpildai, o paruošti milteliai tiriami difraktometru DRON-6 su CuK_α spinduliuote. Būdingesnės difraktogramos pateiktos 9.5 pav., o aptiktų kristalinių junginių sąrašas 9.2 lentelėje. Iš jų galima matyti, kad betone, be opokos priedo, yra kvarco, $CaCO_3$, vaterito, gipso,

etringito ir $Ca(OH)_2$ kristalai. Kai bandinyje buvo 20-40% opokos, randamas gipsas ir etringitas, o kai buvo 50% opokos, nerandama gipso, o etringito randama nedaug. Šiuo atveju difraktogramoje vyrauja $CaCO_3$ ir kvarco smailės. Taumazito smailių rentgenodifrakcinėse kreivėse nebuvo aptikta, tačiau negalima tvirtinti, kad šio mineralo nebuvo, nes artimame taumazitui diapazone yra neatpažintų smailių.



9.5 pav. Suirusių bandinių difraktogramos: 1 – su 20% opokos; 2 – su 50% opokos. E – etringitas, G – gipsas. Kvarco ir $CaCO_3$ smailės nepažymėtos

Kai bandiniai buvo pagaminti su šlakiniu cementu CEM III/B, jų irimo produktuose šalia SiO_2 ir $CaCO_3$ buvo randami etringito ir gipso kristalai.

9.2 lentelė. *Suirusio betono bandiniuose aptikti junginiai rentgenodifrakcinės analizės metodu*

Eilės Nr.	Priedų kiekis, % ir jų pavadinimas	Aptikti junginiai	Bandiniai suiro po
1	Be priedų	Kvarcas, $CaCO_3$, vateritas ($CaCO_3$), gipsas, etringitas, $Ca(OH)_2$	45 ciklų kompleksinio bandymo
2	20% karbonatinės opokos	Kvarcas, $CaCO_3$, gipsas, etringitas	100 ciklų
3	30% karbonatinės opokos	Kvarcas, $CaCO_3$, gipsas, etringitas, $Ca(OH)_2$	110 ciklų
4	40% karbonatinės opokos	Kvarcas, $CaCO_3$ (kalcitas), gipsas, etringitas	35 ciklų
5	50% karbonatinės opokos	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}$ $26H_2O$.	35 ciklų
6	Bandiniai pagaminti su šlakiniu cementu	Kvarcas, $CaCO_3$, vateritas ($CaCO_3$), gipsas, etringitas,	85 ciklų
7	30% NMS	Kvarcas, $CaCO_3$, gipsas, etringitas, tenarditas (Na_2SO_4)	Po 4 metų laikymo 10% Na_2SO_4 tirpale

Kai bandiniai pagaminti be opokos, bet su 30% NMS priedu ir laikyti 10% Na_2SO_4 tirpale, šalia etringito ir gipso kristalų rasti ir tenardito (Na_2SO_4) kristalai. Tai rodo, kad tenarditas kristalizavosi betono bandinių porose.

Beveik visose suirusių bandinių rentgenodifrakcinėse kreivėse buvo randami antrinių plėtriųjų junginių – gipso ir etringito kristalų smailės. Gipso nerasta tik tada, kai karbonatinės opokos priedas sudarė 50% cemento masės.

Naudojant ne opoką, bet NMS, ir bandinius laikant 10% Na_2SO_4 tirpale, suirusio betono liekanose šalia gipso ir etringito buvo rastas ir tenarditas (Na_2SO_4). Šis bandinys šaldomas nebuvo. Betono porose kristalizuodamasis, šis junginys taip pat gali sukelti betono irimą. Matyti, bandinys pradėjo irti dėl etringito susidarymo, o atsiradusiuose plyšeliuose augo tenardito kristalai, kurie pagreitino betono irimą.

Iš atliktų bandymų rezultatų galima spręsti, kad didesni hidraulinių priedų kiekiai negu jų reikia laisvosioms kalkėms surišti (pvz., daugiau kaip 30% karbonatinės opokos arba daugiau kaip 15% SiO_2 mikrodulkių) gali pabloginti betono ilgaamžiškumą dėl CSH irimo cementiniame akmenyje [87, 98].

9.1 Išvados

1. Patvirtinamos ankstesnės išvados, kad karbonatinės opokos priedas didina betono bandinių atsparumą sulfatinei korozijai ir ciklišKam šaldymui – šildymui. Tačiau minėtas atsparumų didėjimas priklauso nuo opokos priedo ir portlancemenčio (klinkerio) kiekių betone.
2. Didžiausias atsparumo sulfatams ir šalčiui didėjimas pasiekiamas tada, kai karbonatinės opokos kiekis sudaro (20-30)% nuo portlandcemenčio masės, o betono sudėtyje cemento kiekis yra 300 kg/m^3 arba didesnis.
3. Portlandcementis, kurio sudėtyje yra (20-30)% karbonatinės opokos, gali būti pripažintas sulfatams atsparus kaip ir šlakinis cementas CEMIII/B ir jam suteiktas atitinkamas standartinis žymuo.

10 skyrius. BETONO KARBONIZACIJA

Ore yra apie 0,03 tūrio procentų CO_2. Esant atitinkamam oro ir betono drėgniui bei temperatūrai CO_2 dujos gali difunduoti ir betono sluoksniuose reaguoti su laisvu $Ca(OH)_2$ ir kalcio hidrosilikatais. Esant įprastinei teigiamai oro temperatūrai, palankiausias karbonizacijai oro drėgnis yra 50-60%. Kai oras arba betonas yra sausas arba šlapias, karbonizacija praktiškai nevyksta. Didėjant oro temperatūrai, karbonizacija spartėja, o kai temperatūra yra žemesnė kaip 0^oC – karbonizacija nevyksta.

Betono karbonizacija yra labai lėtas procesas ir priklauso nuo CO_2 difuzijos į betoną greičio. Šis greitis priklauso nuo betono tankio, poringumo, priedų, panaudoto cemento tipo ir kt. Karbonizacijos greitis gali siekti iki 1 mm per metus. Karbonizacijos metu susidarę $CaCO_3$ kristalai padengia betone esančių kalkių bei kalcio hidrosilikatų paviršių, sudarydami tankią plėvelę, kuri trukdo tolesnę karbonizaciją ir ją lėtina.

Mechaninio stiprumo požiūriu betono karbonizacija yra nekenksminga, nes betonui karbonizuojantis, jo stiprumas didėja. Tačiau karbonizacija padidina betono traukimąsi ir mažina karbonizuoto sluoksnio šarmingumą, t.y. sumažina betono porų tirpalo pH. Abu minėti faktoriai nepageidautini, nes betonas dėl traukimosi gali pleišėti, o dėl pH žymaus sumažėjimo gali pasireikšti plieno armatūros korozija.

Gelžbetonio gaminių norminiuose dokumentuose yra nurodoma, kokio storio betono sluoksnis turi dengti plieno armatūrą, kad apsaugotų ją nuo korozijos. Šio apsauginio sluoksnio storis priklauso nuo betono gaminių eksploatavimo sąlygų, betono stiprio klasės ir kitų betono savybių. 10.1 lentelėje yra pateikti gelžbetonio gaminių apsauginių sluoksnių storiai pagal LST EN 13369 “Bendrosios surenkamųjų betono gaminių taisyklės”. Nurodyto storio betono sluoksnis turi apsaugoti armatūrą nuo agresyvių druskų, ypač chloro poveikio, ir palaikyti aplink armatūrą pakankamą pH. Šio rodiklio dydis, kai kurių

autorių nuomone turi būti didesnis kaip 9, bet yra nuorodų, kad jis turi būti ne mažesnis kaip 11,8 [1].

10.1 lentelė. Mažiausias betono apsauginio sluoksnio storis, mm

Betono klasė	Aplinkos agresyvumas ir jo žymėjimas pagal LST EN 206-1	Naudojant armatūros strypus	Naudojant įtemptąją armatūrą
C 20/25	Nulinis X_o	10	10
C 20/25	Žemas XC_1	10	15
C 25/30	Vidutinis XC_2 - XC_3	15	25
C 30/37	Normalus XC_4	20	30
C 30/37	Aukštas $XD_1 – XS_1$	25	35
C 30/37	Labai aukštas $XD_2 – XS_2$	30	40
C 35/45	Ekstremalus $XD_3 – XS_3$	35	45

Manoma, kad betono su mineraliniais priedais karbonizacija greitėja [54], nes laisvąjį $Ca(OH)_2$ suriša ne tik CO_2, bet ir aktyvusis SiO_2. Tačiau kai kurie tyrinėtojai, pavyzdžiui F.Masazza, kurį cituoja [54], nurodo, kad CO_2 beveik neveikia $Ca(OH)_2$, kuris yra cemento su pucolanais akmenyje, nes aktyvusis SiO_2 jį sutankina ir taip apsunkina CO_2 difuziją. Todėl cemento ir pucolanų mišinyje visada yra $Ca(OH)_2$ ir kalcio hidrosilikatų jonai. Laisvųjų kalkių karbonizacija vyksta pagal lygtį:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \xrightarrow{H_2O} CaCO_3 + H_2O \qquad (101)$$

Išsiskyręs vanduo iš betono gali išgaruoti, todėl betonas džiūdamas traukiasi.

Kalkių koncentracijai sumažėjus, vyksta ir CSH grupės kalcio hidrosilikatų karbonizacija pagal lygtį:

$$CSH + CO_2 \xrightarrow{H_2O} CaCO_3 + SH \qquad (102)$$

Kai karbonizuojasi CSH fazė, susidaro ne tik $CaCO_3$, bet ir SiO_2 gelis, kuris gali surišti daleles ir sudaryti aglomeratus.

CSH fazės mineralų karbonizaciją detaliai nagrinėjo G.Pavliuk [104] ir E.Rupšytė [105]. Mineralai buvo sintetinami autoklaviniu būdu. G.Pavliuk nustatė, kad daugiausia susitraukia vienbaziai kalcio hidrosilikatai ir mažiausiai – dvibaziai. Kai šių hidrosilikatų pagrindu pagaminti silikatiniai gaminiai susitraukia ne daugiau kaip 0,9 mm/m, plyšiai nepasireiškia. E.Rupšytė [105] nustatė, kad, esant kambario temperatūrai, iš tobermorito grupės mineralų intensyviausiai karbonizuojasi C-S-H grupės mineralai, sudarydami vateritą. Kai C-S-H (I) persigrupuoja į kristalinį tobermoritą, jo reakcija su CO_2 vyksta žymiai lėčiau. Reakcijos produktas – kalcitas. SiO_2 gelis kristalus sujungia į aglomeratus. Atspariausias karbonizacijai yra ksonotlitas. Tobermorito karbonizacijai lemiamą įtaką turi H_2O garų kondensacija jo porose. Vyraujančios pagal didumą poros prisipildo vandens garų, kai aplinkos santykinis oro drėgnis $\varphi > 85\%$. Mažėjant santykiniam drėgniui φ, porų prisipildymas vandeniu mažėja, sulėtėja ir karbonizacijos greitis. Autorės nuomone, karbonizacijos procesas vyksta stadijomis: 1) H_2O kapiliarinė kondensacija; 2) CO_2 adsorbcija porų vandenyje ir $CO_2 \cdot H_2O$ susidarymas; 3) reakcija su tobermorito tarpsluoksniuose esančiais Ca^{2+}jonais ir $CaCO_3$ susidarymas.

Mūsų tyrime buvo siekiama nustatyti, kokią įtaką betono karbonizacijai daro karbonatinės opokos priedas. Rišamojoje medžiagoje šio priedo buvo 10%, 20% ir 40%. Bandymai karbonizacijai tirti buvo atlikti su betono (100x100x100)mm dydžio kubais ir susitraukimo deformacijoms nustatyti – su (100x100x400)mm prizmėmis. Atsižvelgiant į 10.1 lentelės duomenis, buvo pasirinkta C20/25 betono klasė. Betono sudėtys ir bandinių savybės pateiktos 10.2 lentelėje.

Betono kubai po 28 parų kietinimo normaliomis sąlygomis buvo sudėti į karbonizacijos kamerą, į kurią iš baliono buvo pastoviai paduodamas 100% CO_2 dujos, nesudarant kameroje

slėgio. CO_2 dujų debitas – vienas litras per parą. Be to, į kamerą buvo įdėti keli indai su $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ tirpalu, siekiant palaikyti joje apie 56% santykinį drėgnį.

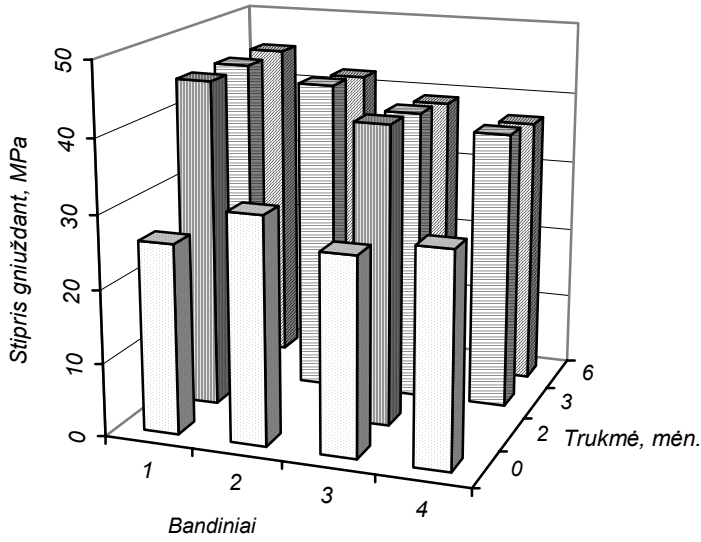
10.2 lentelė. Betono bandinių su opokos priedu sudėtys ir savybės

Rodikliai	Opokos kiekis, %		
	10	20	40
Betono sudėtis, kg/m^3:			
- portlandcementis	252	265	230
- opoka	28	65	150
- žvyro skalda	1180	1160	1140
- smėlis	750	700	650
V/C	0,6	0,6	0,6
Stipris gniuždant, MPa, po			
- 28 parų	25,3	25,8	25,0
- 90 parų	28	28,3	26,8
- 180 parų	30	28	28
- po šutinimo ir 28 parų	30	29,3	27,6
- po šutinimo ir 90 parų	37	38	39

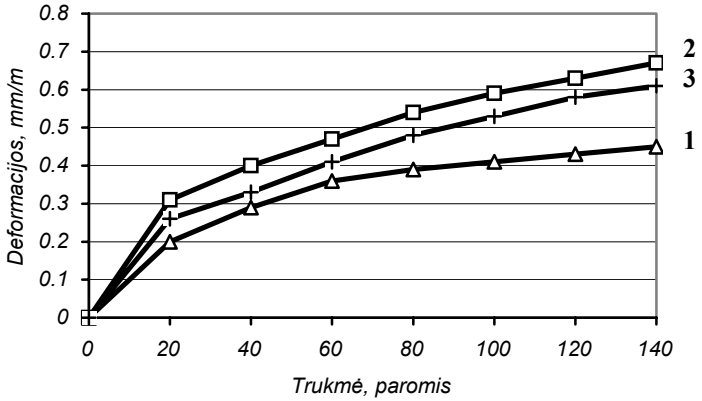
Bandiniai kameroje buvo laikomi 6 mėn. ir patikrinami po 2, 3 ir 6 mėn. Tikrinant buvo nustatomas karbonizuotų bandinių stipris gniuždant ir karbonizacijos gylis. Taupant karbonizacijos kameros tūrį, buvo karbonizuojami tik bandiniai, kuriuose buvo 10% ir 40% opokos. Bandinių stiprio gniuždant po karbonizacijos rezultatai pateikti 10.1 pav.

Iš jų matome, kad karbonizacija nuo 37% iki 80% padidino bandinių stiprį gniuždant. Toks rezultatas nėra netikėtas, nes betonas karbonizuodamasis stiprėja. Supleišėjimo reiškinių nepastebėta. Karbonizacijos gylis po 6 mėn. intensyvaus karbonizavimo siekė 10-15 mm. Giliau karbonizavosi bandiniai, kuriuose didesnis opokos kiekis ir kietinti šutinimo kameroje.

Susitraukimo bandymai buvo atlikti naudojant šutinimo kameroje, esant 80^{o}C temperatūrai, kietintas (100x100x400)mm prizmes, kuriose buvo įbetonuoti nerūdijančio plieno antgaliai. Prizmės po kietinimo ir atvėsinimo tuo jau pat buvo išdėstomos



10.1 pav. Betono su opokos priedais bandinių stipris gniuždant po karbonizacijos: 1 – su 10% opokos; 2 – taip pat, bandiniai šutinti; 3 – su 40% opokos; 4 – taip pat, bandiniai šutinti



10.2 pav. Betono su opokos priedu susitraukimo deformacijos: 1 – su 10%; 2 – su 20%; 3 – su 40% opokos

karbonizacijos patalpoje, kurioje buvo padidintas CO_2 dujų kiekis, ir pradedama matuoti, naudojant laikrodinius indikatorius. Rezultatai pateikti 10.2 pav.

10.2 pav. kreivės atspindi betono traukimąsi dėl džiūvimo ir iš dalies dėl karbonizacijos. Traukimosi deformacijos nėra didelės. Per 140 parų jos pasiekė 0,44-0,62 mm/m. Didėjant opokos kiekiui betone, susitraukimo deformacijos didėja, tačiau neproporcingai. Pavyzdžiui, betonas su 20% opokos traukėsi šiek tiek daugiau negu su 40% opokos.

Iš atliktų tyrimų matome, kad pridėjus iki 40% karbonatinės opokos, karbonizuojamo betono savybės žymiai nepasikeitė. Betono karbonizacijos gylis didėjo nedaug, susitraukimo deformacijos po karbonizacijos apytiksliai padidėjo 15-20%. Tačiau karbonizacijos įtakos priklausomybę nuo betono priedų reikia ištirti detaliau.

11 skyrius. BENDROSIOS IŠVADOS IR PREVENCINĖS PRIEMONĖS

11.1 Bendrosios išvados

Nustačius ir išanalizavus betono, pagaminto su I ir II grupių portlandcemenčiais atsparumo sulfatinei bei šarminei korozijai ir šalčiui priklausomybę nuo norvegiškų (NMS) ir ukrainietiškų (UMS) SiO_2 mikrodulkių, klinčių ir opokos priedų bei jų kiekio, galima daryti tokias išvadas:

1. Betonas su įprastiniu užpildu ir I bei II grupių portlandcemenčiais (be priedų) jau po 0,5-1 metų natrio sulfato tirpale pradeda irti, jo plėtros deformacijos didesnės kaip 1,4 mm/m.
2. Karbonatinės opokos ir 15% SiO_2 mikrodulkių priedai gerina betono atsparumą šio tipo korozijai. SiO_2 mikrodulkių įtaka betono savybėms priklauso nuo jų kilmės ir aktyvumo. Smulkiagrūdis betonas su II grupės portlandcemenčiu ir 15% negranuliuotų ukrainietiškų SiO_2 mikrodulkių yra atsparesnis Na_2SO_4 tirpalų poveikiui. SiO_2 mikrodulkių aktyvumą galima padidinti jas susmulkinus, pavyzdžiui, kai ruošiamas betono mišinys, tam tikrą laiką maišant su stambiu užpildu.
3. 20–30% opokos priedas suteikia betonui su I ir II grupių portlandcemenčiais atsparumą sulfatams. Opokos priedas užtikrina geresnį portlandcemenčio atsparumą sulfatų veikimui negu atitinkamas $CaCO_3$ ir SiO_2 mikrodulkių mišinio kiekis. Šis faktas paaiškinamas didesniu opokos tankumu ir tinkamesniu kalcito ir opalo dalelių pasiskirstymu.
4. Parengta SiO_2 mikrodulkių ir kitų hidraulinių priedų potencialaus aktyvumo nustatymo metodika.

5. SiO_2 mikrodulkės ir opoka kietėjančiame betone reaguoja su išsiskiriančiu iš cemento $Ca(OH)_2$, sukietėjusiame betone sumažėja laisvų kalkių ir mažiau susidaro antrinių plėtriųjų junginių. Kai betonas neatsparus sulfatinei korozijai, suirusių bandinių rentgenogramose aptinkamos ryškios $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ir etringito smailės. Šių bandinių betono skiedininėje dalyje randami dideli SO_3 kiekiai. Nustatyta, kad apytikslė suirimo riba yra apie 10% SO_3 nuo cemento masės betone. Galima teigti, kad gipso susidarymas yra pirminė ir esminė betono suirimo Na_2SO_4 priežastis. Toliau gali susidaryti ir etringitas, o esant sąlygoms, ir taumazitas. Didesnis kaip 30% karbonatinės opokos arba 15% mikrosilikos (NMS) priedo kiekis gali būti betono atsparumo sulfatinei korozijai mažėjimo priežastis. Kai hidraulinių priedų kiekis betone yra per didelis, sumažėja betono šarmingumas, iš aplinkos patekę SO_4^{-2} jonai gali ardyti kai kuriuos cemento kietėjimo junginius, pavyzdžiui, CSH. Kalcio karbonato priedas betone stabilizuoja CSH ir iki tam tikros ribos (iki 10% $CaCO_3$) yra naudingas.
6. Granuliuotų norvegiškų (10% ir daugiau) bei ukrainietiškų SiO_2 mikrodulkių priedas (20% ir daugiau) gali būti betono atsparumo šalčiui mažėjimo priežastis, nes mažėja betono uždarasis poringumas. Tačiau į betoną pridėjus porodarių, jo atsparumas šalčiui didėja. Be to, ilgą laiką iki šaldymo laikytų (1,5 – 3 metus) bandinių atsparumas šalčiui taip pat žymiai didėja. Pabrėžtina, kad, naudojant SiO_2 mikrodulkių priedus, būtina imtis priemonių didinti betono uždarąjį poringumą, pavyzdžiui, naudojant porodarius.
7. Pasiūlytas ir išbandytas betono atsparumo šalčiui ir sulfatų poveikiams pagreitintas nustatymo metodas, kurį taikant atsakymą galima gauti po 3-6 mėn.

8. Lietuvos betono užpildai yra užteršti reaktyviomis uolienomis. Todėl betonai gali suirti ne tik dėl sulfatinės korozijos bei cikliško šalčio poveikio, bet ir dėl šarminės korozijos. Visų minėtų suirimų pobūdis yra vienodas. Todėl kiekvienas atvejis turi būti detaliai ištirtas ir nustatytos suirimo priežastys.
9. Tiriant betono su opokos priedu karbonizaciją nustatyta, kad į betoną, pridėjus iki 40% šio priedo, betono stiprumas padidėjo 37-80%, o susitraukimas praktiškai nepablogėjo, bet betonas su opokos priedu karbonizuojasi šiek tiek giliau (10-15%). Betono su aktyviais mineraliniais priedais karbonizacija turėtų būti tiriama toliau.

11.2 Prevencinės priemonės

Atsižvelgdami į šioje monografijoje gautus rezultatus, galime išskirti toliau nurodytas betono irimo dėl sulfatinės bei šarminės korozijos ir šalčio poveikių prevencines priemones:

1. Rekomenduojama betono gamybai naudoti portlandcementį su Stoniškio karbonatinės opokos priedais. Tinkamas opokos priedo kiekis yra 20-30% nuo klinkerinės cemento dalies masės. Cemento klinkerinės dalies sąnaudos betono gamybai turi būti ne mažesnės kaip 300 kg/m^3. Cementas su 20-30% opokos priedu pagal betono ilgaamžiškumo užtikrinimo savybes prilygsta šlakiniam cementui CEM III/B.
2. Vietoje portlandcemenčio su opokos priedu betono gamybai galima naudoti įprastinį portlandcementį ir iki cemento smulkumo sumaltą opoką (20-30%), įmaišant ją į betoną tiesiog betono mišinio ruošimo metu, panašiai kaip ir naudojant SiO_2 mikrodulkes.
3. Betono atsparumą su I ir II grupių portlandcemenčiais sulfatinei korozijai taip pat galima padidinti, pridedant į

betoną 15% SiO_2 mikrodulkių, o dar geriau 15% SiO_2 mikrodulkių ir nuo 5% iki 10% klintmilčių ir, užtikrinant deramą atsparumą šalčiui, pridėti įprastinį kiekį porodarių. Būtina sąlyga – gerai sumaišyti betono mišinį su ≥ 300 kg/m^3 cemento.

4. Naudojant smulkius hidraulinius priedus – karbonatinę opoką arba SiO_2 mikrodulkes, gerėja ir betono atsparumas šarminei korozijai. Pridedant minėtus kiekius hidraulinių priedų, ribinis šarmų (Na_2O_{ekv}) kiekis betone gali būti padidintas taip pat, kaip ir naudojant šlakinį cementą, t.y. iki 1,1% Na_2O_{ekv} cemente arba 5,5 kg/m^3 Na_2O_{ekv} betone. Šias ribas, sukaupus daugiau patyrimo, būtų galima padidinti iki 2% Na_2O_{ekv} cemente ir 10 kg/m^3 Na_2O_{ekv} betone.

LITERATŪRA

1. **Алексеев С., Иванов Ф., Модры С., Шиссль П.** Долговечность железобетона в агрессивных средах. Москва, 1990. С. 93.
2. **Bing Tian, Cohen Manashi D.** Does Gypsum Formation during Sulfate Attack on Concrete Lead to Expansion? Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, N.8. P. 1289-1297.
3. **Dron Roger.** A Discussion of the Papers "Mechanism of Sulphate Expansion" by P.Xie and L. J. Beaudoin. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 23. P. 745-746.
4. **Hime William G., Mather Bryant.** "Sulfat attack", or is it? Cement and Concrete Research. 1999. Vol.29.N. 5. P.789-791.
5. **Торвальдсон Т.** Солестойкость растворов и бетонов. Труды 3-его международного конгресса по химии цемента. Москва, 1958. С. 267-306.
6. **Mituzas A.** Portlandcemenčio klinkerio mineralų faziniai virsmai degimo ir hidratacijos metu, tiriant atrankiniais reagentais. (Habilitacinis darbas). KTU - Kaunas, 1999.
7. **Stich R., Ettel W.P.** Zement, Kalk, Gips International. 1997. N. 4. P. 222-231.
8. **Mituzas J., Mituzas A.** Frakcionuoto cemento savybės. Cheminė technologija. 2001, Nr. 2 (19). P. 25–31.
9. **Sasnauskas K., Skripkiūnas G.** Vandens ir kietosios dispersinės fazės sąveika statybiniuose mišiniuose. Cheminė technologija. 2001, Nr. 4 (21). P. 25–30.
10. **Batic Oscar R., Milanesi Carbos A., Maiza Pedro J., Marfil Silvina A.** Secondary Etringite Formation in Concrete Subjected to Different Curing Conditions // Cement and Concrete Research. 2000.Vol. 30, N. 9, P.1407-1412.
11. **Vang James G.** Sulfate attack on hardened Cement paste. Cement and Concrete Research. 1995. Vol. 25, N 6. P. 1360-1368.
12. **Skalny Jan, Odler Ivan, Young Francis.** Discussion of the paper "Sulfate attack" or is it?" by W. G. Hime and B. Mather. Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, N.1. P.161-162.

13. **Brown P.W., Badger Steven.** The Distributions of Bound Sulfates and Chlorides in Concrete Subjected to mixed NaCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4 Attack. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 23. P. 745-748.

14. **Kazyuki Torri R.S, Kawamura Mitsunori.** Effects of fly Ash and Silica fume on the resistance of Mortar to Sulphuric Acid and Sulfate Attack. Cement and Concrete Research. 1995. Vol. 24, No 2. P. 361-370.

15. **Mbessa Michel, Pera Jean.** Durability of High- Strength Concrete in Ammonium Sulfate Solution. Cement and Concrete Research. 2001. Vol. 31, N. 8. P. 1227.

16. **Sellevold E. J., Badger D. H., Klitgaard Jensen K., Knudsen T.** Silica Fume-Cement Pastes: Hydration and Pore Structure. Condense Silica Fume In Concrete. Report BML, 1982. P. 19-50.

17. **Monteiro P.J., Maso J.C., Ollivier J. P.** The Aggregate-Mortar Interface. Cement and Concrete Research. 1985. Vol.15, N 6. P. 953-958.

18. **Santhanam Manu, Cohen Menashi D., Olek Jan.** Sulfate Attack Research – Whither Now? Cement and Concrete Research. 2001. Vol.31, N. 6, P. 845-851.

19. **Biczok I.** Concrete Corrosion Concrete Protection. Chemical publishing. New York. 1967 (cituotas 26 lit. šalt.).

20. **Tumidajski P.J., Chan G.W., Philipose K. E.** Effective Diffusity for Sulfate Transport into Concrete. Cement and Concrete Research. 1995. Vol. 25, N 6.. P. 1159-1163.

21. **Bensted J.** Thaumasite – Background and Nature in Deterioration of Cements, Mortars, and Concretes. Cem. Concrete Compositions. 1999. Vol 21, N. 1. P 117-121.

22. Guide for the Use of Silica Fume in Concrete. ACI 234R-96 (reaproved 2000).

23. **Thomas M.D.D., Shehata M.H., Shashiprakash S.G., Hopkins D.S, Cail K.** Use of Ternary Cementitious Systems Containing Silica Fume and Fly Ashes in Concrete. Cement and Concrete Research. 1996. Vol. 26, No. 7. P. 1073-1081.

24. **Paya J., Monro J., Borzachero M.V., Peris E., Gonzales-Lopez E.** Mechanical Treatments of Fly Ashes. Part II. Studies on Strength Development of Ground Fly Ashes (SFX)-Cement Mortars. Cement and Concrete Research. 1997. Vol. 27, N 9. P. 1356-1377.

25. **Невиль А.М.** Свойства бетона, Изд.Лит-ры по строительству. М., 1972.

26. **Шейкин А.Е., Добшиц Л.М.**, Цементные бетоны высокой морозостойкости. Стройиздат, Лен. Отд, Л., 1989.

27. СН и П 2.03 II-85 Защита строительных конструкций от коррозии. Москва, 1985.

28. Guide to durable concrete, ACI 201.2R-92.

29. **Navickas A., Štuopys A., Vektaris B., Žvironaitė J.** Kietėjimo sąlygų ir plastiklių-greitiklių priedų įtaka šlakinio cemento betono kietėjimui. Cheminė technologija, 2005.Nr.2(36). P.109-116.

30. **Stanton T.E.** The expansion of concrete through reaction betweeen cement and aggregate. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng. 1940. Vol. 66. P. 1781–1811.

31. **Dent Glaser L., Kataoka N.** On the role of calcium in the alkali-aggregate. Cement and Concrete Research. 1982. Vol. 12. P. 321–331.

32. **Бенштейн Ю., Ершова Л., Панина Н.** Роль кремнеземистой добавки в предотвращении внутренней коррозии бетона. ЖПХ, 1985. № 6. С. 1308–1312.

33. **Wang H., Gillot J.** Mechanism of alkali-silika reaction and the significance of calcium hydroxide. Cement and Concrete Research. 1991. Vol. 21, N 4.
P. 647–654.

34. **Brouxel M.** The alkali-aggregate reaction rim: Na_2O, SiO_2, K_2O and CaO chemical distribution. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 23. P. 309–320.

35. CR 1901:1995. Regional Specification and Recommendation for the evidence of damaging alkali silica reactions in concrete.

36. **Lane D. S., Ozyldirim C.** Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems). Cement and concrete research. 1999. Vol. 29. P. 1281–1288.

37. **Zdenek P. Bažant, Alexander Steffens.** Mathematical model for alkali-silica reactions in concrete. Cement and concrete research. 2000. Vol. 30. P. 419–428.

38. **Turanli L., Shomglin K., Ostertag C.P., Monteiro P.J. M.** Reduction in alkali-silica expansion. Cement and concrete research. 1999. Vol. 29. P. 1281–1288.

39. **Marflil S.A., Maiza P.J.** Deteriorated pavenements due to alkali-silica reaction. A petrigrafic study of three cases in Argentina. Cement and concrete research. 2001. Vol. 31. P. 1017–1023.

40. **Gumuliauskas A., Navickas A., Štuopys A.** SiO_2 mineralų struktūrinės būsenos įtaka užpildų reaktyvumui. Statyba. 1996. Nr.3 (7). P. 46–53.

41. **Navickas A.A.** Užpildų užterštumas reaktyviosiomis uolienomis ir jo poveikio šarminei betono korozijai prognozavimas. (Daktaro disertacija). Kaunas, 1997.

42. LST 1476.10:1997. Betono ir skiedinio užpildai. Bandymo metodai. Sulfatų, chloridų, kietėjimą trukdančių ir reaktyviųjų uolienų kiekių nustatymas.

43. **Daunoravičius M., Vektaris B.** Dolomitas silikatinėse kompozicijose. // Lietuvos dolomitas. Vilnius, 1994, 218 p.

44. **Prince William, Castanier Gilbert, Giafferi Jean Louis.** Similarity between alkali-aggregate reaction and the natural alternation of rocks. Cement and concrete research. 2001. Vol 31. P. 271–276.

45. **Gumuliauskas A., Vektaris B., Žvironaitė J.,** Betono šarminė korozija Lietuvos sąlygomis. Cheminė technologija. 2002. Nr.1 (22). P.33-39.

46. **Бутт Ю.М.** Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. Москва. 1953.

47. **Ganesh Babu E., Surya Prakash P.V.** Efficiensy of Silica Fume in Concrete. Cement and Concrete Research. 1982. Vol.12, N 5. P.587-595.

48. **Mehta P.K., Gjorv O.E.** Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly Ash and Condensed Silica Fume. Cement and Concrete Research. 1995. Vol.25, N 6. P.1273-1283.

49. **Huang Cheng-yi and Feldman R.F.** Hydration Reaction in Portland cement- Silica Fume Blends. Cement and Concrete Research. 1985. Vol.15, N 4. P. 585-592.

50. **Gollop R.S., Taylor H.F.** Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack IV. Reaction of a Slag Cement Paste with Sodium and Magnesium Sulfate Solutions. Cement and Concrete Research. 1996. Vol. 26, N.. 7. P. 1015- 1028.

51. **Gollop R.S., Taylor H.F.** Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack V. Comparision of Different Slag Blends. Cement and Concrete Research. 1996. Vol. 26, N 7. P. 1029- 1044.

52. **Schiesl P., Hardtl R., Meng B.** Sulfatwiderstand von Beton mit Steinkohlenfugashe. Betonwerk+ Fertigteil- Techn. 1966, N 12. P. 97-105.

53. **Ozyildirim C., Halstead W.J.** Improved Concrete Quality with Combination of fly Ash and Silica Fume. ACI Materials Journal. 1994, November-December.
P. 587-594.

54. **Рамачандран В. С. и др.** Добавки в бетон. Справочное пособие. Москва, 1988. С. 260-297.

55. **Nishikawa Tadakiro, Takatsu Manabu, Daimon Masaki.** Fracture Behaviour of Hardened Cement Paste Incorporating Mineral Additions. Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 25, N 6. P. 1218-1224.

56. **Lilkov Vili, Tortchkov Vanyo.** Effect of the "Pozzolit" Active Mineral Admixture on the Properties of Cement Mortars and Concretes. Part 2: Pozzolanic Activity. Cement and Concrete Research.. 1996. Vol. 26, No. 7. P. 1073-1081.

57. **Mangat P.S., Khatib J.M.** Influence of Fly Ash, Silica Fume and Slag on Resistance of Concrete. ACI Materials Journal. 1995. No 5. P. 542-552.

58. **Khatri R.P., Sirivivatnanon V., Yang J.L.** Role of Permeability in Sulphate Attack. Cement and Concrete Research. 1997. Vol. 27, N. 8. P. 1179-1189.

59. **Chrest A.P.** Guide to Using Silica Fume in Precast / Pressed Concrete Products. PCI Journal. 1994, Vol.39, No.5. P 36-45.

60. **Papadakis Vagelis G.** Experimental Investigation and Theoretical Modelling of Silica Fume Activity in Concrete. Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, N. 1. P. 79-86.

61. **Houssam A. Toutanji, Takar El-Korchi.** The Influence of Silica Fume on the Comprehensive Strength of Cement Paste and Mortar. Cement and Concrete Research.

62. **Zelic J., Krstulovic R., Tkalčec E., Krolo P.** The properties of Portland cement - limestone-silica fume mortars. Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, N. 1. P.145-152.

63. **Skripkiūnas G., Midveris V., Vaitkevičius V.** SiO_2 mikrodulkių įtaka cementinio akmens ir betono savybėms. Betonas ir gelžbetonis KTU konf. pranešimų medžiaga. - Kaunas, 2000. P. 95-102.

64. **Трофимов Б., Горбунов С.** Исследование отходов производства ферросилиция. Бетон и железобетон. 1987. N 4. С. 39-40.

65. **Boddy A.M., Hooton R.D., Thomas M.D.A.** The Effect of Product form of Silica Fume on its Ability to control Alkali- Silica Reaction. Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, N.8, P. 1139-1150.

66. **Sanchez de Rojas M.I., Rivera J., Frias M.** Influence of the Microsilica State on Pozzolanic Reaction Rate. Cement and Concrete reasearch. 1999. Vol.29, N. 6. P. 945-949.

67. **Metha P.K.** Proceedings of the 3-th International conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete. ACI., I, Trondheim, 1989. S-114

68. **Zelic J., Rušic D., Veža D., Krstulovic R.** The role of Silica Fume in the Kinetics and Mechanisms during the Early Stage of Cement Hydration. Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, N. 11. P. 1655-1662.

69. **Detwiler R.J., Monteiro P.J. M., Wenk H.R., Zhong Z.** Texture of Calcium Hydroxide near the Cement Paste-Aggregate Interface. Cement and Concrete Research. 1988. Vol.18, N 5. P. 823-829.

70. **Alexander M.G., Magee B.J.** Durability Performance of Concrete Containing Condensed Silica Fume. Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, N.6, P. 917-922.

71. **Wang J., Liu B., Xie S., Wu Z.** Improvement of Paste-Aggregate Interface by Adding Silica Fume. Proceedings, 8^{th} International Congress of Chemistry of cement, Rio de Janeiro, V. III, P. 460-465.

72. **Alshamsi A.M., Sabouni A.R., Bushlaibi A.H.** Influence of Set-Retarding Superplasticisers and Microsilica on Setting Times of Pastes at Various Temperatures. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 23. P. 592-598.

73. **Hooton R.D., Emery J.J.** Glass content determination and strength development perdications for vitrified blast furnace slag. ASI SP 79. 1983. P. 943-962.

74. **Vektaris B., Kaziliūnas A., Vilkas V.** SiO_2 mikrodulkių ir plastifikatorių įtaka cemento rišimosi ir kietėjimo laikui. Silikatų technologija: Tarptautinės konferencijos pranešimų medžiaga.- Kaunas, 1998.- P. 79-82.

75. **Shamim Khan Mohamad, Ayers Michael E.** Curing Requirements of Silica Fume and Fly Ash Mortars. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 23. P. 1480-1490.

76. **Appa Rao G.** Development of Strength with Age of Mortars Containing Silica Fume. Cement and Concrete Research. 2001. Vol.31, N.8. P. 1141-1146.

77. **Khedr S.A., Abou Zeid N.** Characteristics of Silica Fume Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering. 1994, Vol. 6, N 3. P. 351-375.

78. **Oh B.H., Cho Y.G., Jang B.S.** Prediction of corrosion resistance of concrete structures. Durability of building Materials and Components. 1999. N 8, Canada. P. 354-364.

79. **Gudmundsson Gisli, Olafsson Hakon.** Alkali- Silica Reactions and Silica Fume 20Years of experience in Iceland. Cement and Concrete Research. 1999, Vol. 29, N. 8. P. 1289-1297.

80. **Maria S., Kosta-Gdotos, Surenda P. Shah.** Hidration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag. Cement and Concrete Research. 2003. Vol. 33. P. 1269-1276.

81. **Akoz Fevizyve, Turker Fikret, Koral Sema, Yuzer Nabi.** Effects of Sodium Sulfate Concentration on the Resistance of Mortars with and without Silica Fume. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 25. P. 1360-1368.

82. **Navickas A., Štuopys A., Žiogas V.** Cementinio akmens korozija sulfatiniuose tirpaluose. Statyba ir architektūra: KTU konferencijos pranešimų medžiaga.- Kaunas, 1998. -P. 259-264.

83. **Skripkiūnas G., Kersnauskas K.** Aktyvių dispersinių priedų panaudojimas cementinio akmens modifikavimui. Statyba ir architektūra: konferencijos pranešimų medžiaga. Kauno technologijos universitetas, 1966. P. 170-175.

84. **Bonen A.** Microstructural Study of Effect Produced by Magnesium Sulfate on Plane and Silica Fume – Bearing Portland Cement Mortars. Cement and Concrete Research. 1993. Vol. 23. N 3. P. 541-553.

85. **Turker Fikret, Akoz Fevizyve, Koral Sema, Yuzer Nabi.** Effect of Magnesium Sulfate Concentration on the Sulfate Resistance of Mortars with and without Silica Fume. Cement and Concrete Research. 1997. Vol. 27, N 8. P. 1179-1189.

86. **Halliwell M. A. and Crammond.** Avoiding the Thaumasite Form of Sulfate Attack. Durability of building Materials and Components. 1999. N 8, Canada. P. 139-148.

87. **Park Young-Shick, Suh Jin-Kook, Lee Jae-Hoon, Shin Young-Shick.** Strength Deterioration of High Strength Concrete in Sulfate Environment. Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29,. N. 9. P. 1397-1402.

88. **Kaminskas R., Vektaris B.** Karbonatinės opokos įtaka portlandcemenčio kietėjimui ir betono savybėms. Cheminė technologija. 1999. Nr. 2(11). P.65-74.

89. **Aleinikovas, Jasiukevičius V., Latvys V., Martynaitis M., Vektaris B.** Bendrosios silikatų technologijos laboratoriniai darbai. Vilnius. Mintis. 1967.
P. 99.

90. **Matulis B., Vektaris B.** Apie dolomito sąveiką su kalkėmis. Lietuvos MA darbai, serija B, 2 (33), 1963. P. 185 –192.

91. **Li G., Le Bescop P., Moranville M.** Expansion mechanism associated with the secondary formation of the U phase in cement-based systems containing high amount of Na_2SO_4. Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, No 2, p. 195-201.

92. **Vaitkevičius V.** Stipriojo betono struktūros ir gamybos technologijos tyrimai. Daktaro disertacijos santrauka. Kaunas, 2002.

93. **Chaterji G., Jeffery I. A.** New Hypotesis of Sulfate Expansion. Mag. of Concrete Research 1983. Vol.15, N 44. P. 83-86.

94. **Manu Santhanam, Menashi D.Cohen, Jan Olek.** Effects of gypsum formation on the perfomance of cement mortars during external sulfate attack. Cement and Concrete Research: 2003. Vol.33 N.3. 325-332 p.

95. **Irassaar E.**, **Bonavetti V., Gonzalez M.** Micro-structural study of sulfate attack on ordinary and lime stone Portland cements at ambient temperature, Cement and Concrete Research. 2003. Vol. 33, No 1. P. 31-41.

96. **Zelic J., Krstulovic R., Tkalčec E., Krolo P.** Durability of the Hydrated Limestone-Silica Fume Portland Cement Mortars under Sulphate Attack // Cement and Concrete Research. 1999. Vol. 29, N 6. P. 819-826.

97. **Fu Yan, Ding Jian and Beaudoin J. J.** Expansion of Portland Cement Mortar due to Internal Sulfate Attack. Cement and Concrete Research. 1997.Vol. 27, N. 9. P. 1299-1306.

98. **Sunil Kumar and C. V. S. Kameswara Rao.** Sulfate Attack on Concrete in Simulated Cast-in-situ and Precast Situations. Cement and Concrete Research. 1995. Vol. 25, N. 1. P.1-8.

99. **Yilmaz A.B., Yacizi B., Erbil M.** The Effects of Sulphate Ion on Concrete and Reinforced Concrete. Cement and Concrete Research. 1997. Vol. 27, N. 8. P. 1271-1279.

100. **Xu George J. Z., Watt Daniel F, Hudec Peter P.** Effect of mineral Admixtures in Reducing ASR Expansion. Cement Concrete Research. 1995.Vol. 25, N. 6. P.1225-1236.

101. **Tsivilis S., Batis G., Chaniotakis E., Grigoriadis Gr., Theodosis D.** Properties and Behaviour of Limestone Cement Concrete and Mortar. Cement and Concrete Research. 2000. Vol. 30, N. 11. P. 1697-1683.

102. **Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Bati.** Hydration Products of C_3A, C_3S and Portland Cement in the Presence of $CaCO_3$. Cement and Concrete Research. 2000. Vol.30, N. 7 P. 1073-1077.

103. **Bonavetti V. L., Rahhal V. F., Irassar E.F.** Studies on the Carboaluminate Formation in Limestone Filler-Blend Cements. Cement and Concrete Research. 2001. Vol.31, N. 6. P. 853-859.

104. **Павлюк Г.** Пути повышения долговечности ячеистого бетона. Daktaro disertacijos santrauka, Kaunas, 1968.

105. **Rupšytė E.** Kalcio hidrosilikatų mineraloginės sudėties ir savybių kitimas vykstant karbonizacijai. Daktaro disertacijos santrauka, Kaunas, 2002.

STABILITY OF CONCRETE

S u m m a r y

The study aims at the analysis of the impact of the additions of Norwegian and Ukrainian silica fume, carbonate opoca and granulated blastfurnace slag on sulphate corrosion of concrete and on its frost resistance when ordinary portlandcements of the first and second group produced in Lithuania are used. Here the alkaline corrosion of concrete under Lithuanian climatic conditions has also been investigated. The discussion of the results of the experimental research and the analysis of the scientific sources allowed for the following conclusions which could also serve as the recommended prevented measures:

1. Concrete with the ordinary aggregates and portlandcements of the first and second group (without additions) starts deteriorating after being kept for 0.5-1 year in the sodium sulphate solution and the deformations of its expansion are larger than 1.4 mm/m.
2. The additions of carbonate opoca and 15% silica fume improve concrete's resistance to the mentioned type of corrosion. The impact of silica fume on the properties of concrete depends on their origin and activity. Small-grain concrete with portlandcement of the second group and 15% of non-granulated Ukrainian silica fume is more resistant to the impact of the sodium sulphate solution. The activity of silica fume may be improved by its pulverization, for instance, during the preparation of the concrete mixture and by mixing it with the coarse aggregates for an adequate period of time.
3. The addition of 20–30% of opoca strengthens concrete's resistance to sulphates when it includes portlandcements of the first and second group; such addition guarantees the portlandcement's higher resistance to the impact of sulphates

than an adequate amount of the mixture of $CaCO_3$ and silica fume. The mentioned fact could be explained by the higher thickness of opoca and by a more suitable distribution of the calcite and opal particles.

4. The method for the determination of the potential activity of silica fume and other hydraulic additions has been worked out.
5. In the hardening concrete, silica fume and opoca react with $Ca(OH)_2$ that is detached from cement. In the hardened concrete, the amount of free lime gets smaller or nearly disappears, therefore a smaller number of secondary expanding combinations are formed.

   When concrete is non-resistant to sulphate corrosion, the distinct peaks of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and etringite are seen in the X-raygrams of the deteriorated samples. In the mortar part of concrete of these samples, big amounts of SO_3 have been found. It has been determined that an approximate boundary of deterioration in concrete is observed when about 10% of SO_3 from the cement mass is used. It is possible to claim that the formation of gypsum makes the primary and essential reason for the concrete deterioration by Na_2SO_4. Later on etringite and, under adequate conditions, taumazite may be formed. The amount of carbonate opoca larger than 30% and the amount of silica fume larger than 15% may become the reason for concrete's diminishing resistance to sulphate corrosion. When the amount of hydraulic additions in concrete is too big, conctete's alkalinity gets essentially diminished, the SO_4^{-2} ions coming from the environment may deteriorate some combinations that are formed during cement hardening, such as CSH, because, in the sulphate environment, the solubility of $Ca(OH)_2$ increases. $CaCO_3$ addition stabilizes CSH in concrete up to a certain limit (i.e. 10%) and plays a positive role.
6. The additions of the granulated Norwegian (10% and more) and Ukrainian silica fume (20% and more) may be the reason for the decrease of concrete's resistance to frost since

concrete's close porosity decreases. However, when the air entraining additions are put into concrete, its resistance to frost increases. To say more, when before freezing the samples were kept hardening for 1,5–3 years, their resistance to frost increased considerably. It should be stressed that, when the additions of silica fume are used, it is necessary to increase the close porosity of concrete, for instance, with the help of air entraining additions.

7. The method for an accelerated determination of concrete's resistance to frost and sulphate effect has been offered and tested. With its application, the answer may be received in 3–6 months.
8. In Lithuania, aggregates for concrete are poluted with reactive rocks. Therefore such concrete may get deteriorated not only due to sulphate corrosion and cyclic frost effects but also due to alkaline corrosion. Actually, the character of all the discussed deteriorations is not identical. Therefore each case should be carefully examined and the reasons causing deteriorations should be determined.
9. During the examination of the carbonization of concrete with opoca addition it has been determined that, with up to 40% of such addition, concrete's strength increases for around 37-80%; its contraction remains nearly unaffected, and the depth of carbonization increases inconsiderably.

Preventive measures

On the basis of the results discussed in the monograph the following preventive measures against the deteriorations of concrete caused by sulphate and alkaline corrosion and frost effect may be distinguished:

1. Portlandcement with the addition of carbonate opoca from Stoniškės might be used for concrete production. The optimal amount of the opoca addition is 20–30% from the

mass of the clinker part in cement. The amount of such cement for the concrete production should not be lower than 300 kg/m^3. Due to the properties that could guarantee concrete's durability, cement with the addition of 20-30% of opoca is similar to the slag cement CEM III/B.

2. In the production of concrete portlandcement with the opoca addition may be replaced by ordinary portlandcement and by 20-30% of finely ground opoca ground to the fineness of cement. It should be poured into concrete during the preparation of the concrete mixture (a similar case as it is with silica fume).
3. The resistance of concrete including portlandcements of the first and second group to sulphate corrosion might also be increased by pouring 15% of silica fume into concrete. It might be even better to put 15 % of silica fume and 5 – 10 % of limestone. Concrete's resistance to frost might be achieved by adding an ordinary amount of air entraining additions. The necessary condition is making the concrete mixture with ≥ 300 kg/m^3 of the clinker part of cement.
4. When the fine hydraulic additions – carbonate opoca or silica fume – are used, concrete's resistance to alkaline corrosion gets improved. With the mentioned amounts of hydraulic additions, the limited amount of alkaline (Na_2O_{ekv}) in concrete may be increased as it is in the case of slag cement, i.e. up to 1.1 % Na_2O_{ekv} in cement or 5.5 kg/m^3 Na_2O_{ekv} in concrete. With more experience, the limits might be extended to 2% Na_2O_{ekv} in cement or 10 kg/m^3 Na_2O_{ekv} in concrete.

CONTENTS

		P.
Introduction ……...…….……		5
Section 1. Impacts of sulphate waters on conrete……		7
1.1	The essence of sulphate corrosion……..	7
1.2	Peculiarities of clinker cement……	14
Section 2. Criteria for the estimation of aggressive environment……..		21
Section 3. Requirements for cement……		27
Section 4. Methods for the determination of concrete's resistance to sulphate corrosion…….		33
Section 5. Concrete resistance to frost…….		37
5.1	Determination of frost resistance……	39
5.2	Determination of frost resistance by one-sided freezing……..	44
Section 6. The influence of hydraulic additions on concrete's resistance to sulphate corrosion and frost……		51
6.1	The influence of silica fume……..	51
6.2	Accelerated method for the determination of the activity of silica fume and other hydraulic additions…….	59
6.3	The efect of silica fume on fine-grained concrete……...	66
6.4	The influence of the carbonate and hydraulic additions on concrete's resistance to sulphate corrosion…….	74
6.4.1	The influence of additions on concrete's strength..	78

6.4.2 Concrete deformations and mass alterations in sulphate envirronment……. 80
6.4.3 Investigation of resistance to frost…….. 84
6.4.4 Structural and chemical analysis…… 88
6.5 Conclusions…….……... 94

Section 7. Concrete's alkaline corrosion……. 96
7.1 Methods for the investigation of concrete's alkaline corrosion…….. 109
7.2 Conclusions…..…….. 115

Section 8. Acceleration of the investigation of concrete's resistance to sulphate corrosion and frost…….. 116
8.1 Conclusions……. 123

Section 9. The influence of the amount of opoca addition… 124
9.1 Conlusions…….……. 130

Section 10. Carbonization of concrete……. 131

Section 11. General conclusions and preventive measures…. 137
11.1 General conclusions…….. 137
11.3 Preventive measures.…… 139

LITERATURE .....…… 141

Summary…..... 150

Резюме..... 156

СТОЙКОСТЬ БЕТОНА

Р е з ю м е

В данной монографии представлены результаты исследований сульфатостойкасти, морозостойкости и щелочной коррозии цементного бетона. При экспериментальных исследованиях применялись обычный портландцемент первой и второй групп (по LST EN 197-1), местные заполнители и добавки гранулированной норвежской и непереработанной украинской (Стахановского завода) микросилики, карбонатной опоки и известняка.

1. Установлено, что обычный цементеый бетон, изготовленный с применением обычных заполнителей и обычного портландцемента в сульфатных растворах начинает разрушаться уже через 0,5–1 года, расширение образцов бетона превышает 1,4 мм/м.

2. Добавки карбонатной опоки или 15% микросилики существенно повышают сопротивление бетона к действию сульфатных вод. Влияние микросилики на свойства бетона зависит от ее вида (источника получения) и активности. Мелкозернистый бетон на портландцементе II группы с добавкой негранулированной украинской микросилики отличается повышенной сульфатостойкостью по сравнению с гранулированной норвежской. Активность гранулированной микросилики можно повысить путем ее измельчения, например, предварительным ее перемешиванием с крупным заполнителем во время подготовки бетонной смеси.

3. Подготовлена и представлена методика ускоренного определения потенциальной активности микросилики и других гидравлических добавок.

4. 20-30% добавка карбонатной опоки обеспечивает сульфатостойкость бетона на портландцементе I и II групп. При этом опока оказывает более высокую сульфатостойкость по сравнению с соответствующей смесью известнякового порошка и микросилики. Это объясняется повышенной плотностью опоки и лучшим распределением частиц кальцита и опала в ее составе.

5. Микросилика и опока взаимодействуют в твердеющем бетоне с выделившимся при гидратации цемента $Ca(OH)_2$, образуя CSH. При этом в затвердевшем бетоне уменьшается свободной извести и исключается возможность образования вторичных, способствующих расширению твердой фазы бетона, соединений. Если гидравличских добавок в бетоне не достаточно, бетон может обладать недостаточной сульфатостойкостью. В таком случае на рентгенограммах разрушивсихся образцов обнаруживаются линии гипса и эттрингита. В таких образцах при химическом их анализе обнаруживаются значительное содержание сульфатных ионов. Можно утверждать, что максимальный предел содержания сульфатов в бетоне составляет приблизительно 10% SO_3 от массы цемента. Изходя из этих результатов, а также из того, что в растворах Na_2SO_4 растворимость $Ca(OH)_2$почти

в два раза повышается и настолько же уменьшается растворимость двуводного гипса, можно заключить, что первоначальная причина низкой сульфатостойкости бетона является образованием в нем вторичного гипса. Далее может образоваться эттрингит, а при определенных условиях и таумасит. Когда гидравлических добавок в бетоне слишком много, например, если добавка карбонатной опоки значительно превышает 30% или микросилики 15%, сульфатостойкость бетона также может понизиться, так как в таком случае уменьшается щелочность бетона и сульфатные ионы из окружающей среды могут разрушительно действовать на CSH фазу. Наличие в бетоне $CaCO_3$ до некоторого предела (до 10%) стабилизирует CSH и тем самым повышает сульфатостойкость бетона.

6. Добавка гранулированной норвежской (более 10%) или украинской (20% и более) микросилики может быть причиной уменьшения морозостойкости бетона, так как уменьшается его закрытая пористость. При применении микросилики совместно с порообразующими добавками морозостойкость бетона повышается. Повышению морозостойкости бетона также способствует удлинение выдержки образцов (1,5-3 года) до их испытания. В любом случае при использовании микросолики в качестве добавки для бетона необходимо применять и порообразующие добавки.

7. Предложен и испытан комплексный метод оперативного определения морозостойкости и сульфатостойкости бетона. При его применении образцы замораживают в холодильной камере, а оттаивают в растворе Na_2SO_4. Результат можно получить через 3-6 месяцев.

8. Почти все заполнители для бетона в Литве засорены реактивными породами. Поэтому бетон может разрушатся как из-за действия сульфатных растворов, циклического замораживания и оттаивания, так и из-за щелочной коррозии. Все названные разрушения по внешнему виду весьма похожие. Поэтому каждый конкретный случай разрушения бетона должен быть детально исследован и установлены его причины.

9. При искусственной карбонизации бетона установлено, что с применением опоки до 40% от массы вяжущего, прочность на сжатие образцов бетона класса С 20/25 по сравнению с исходной прочностью повышается на 37-80%. Глубина карбонизации и усадка бетона при этом повышается на 10-15%. Вопросы карбонизации бетона с активными минеральными добавками подлежат дальнейшему изучению.

Превентивные мероприятия

Согласно результатам проведенных исследований рекомендуются следующие превентивные мероприятия для повышения стойкости бетона.

1. Для изготовления стойкого бетона следует применять портландцемент с добавкой карбонатной опоки. Количество этой добавки – 20-30% от массы клинкерной части портландцемента. При этом расход цемента должен составлять не менее 300 кг/м^3, в пересчете на клинкерную часть цемента. Такой цемент по его сульфатостойкости может быть приравнен шлаковому цементу типа CEM III/B.

2. Молотая опока может применяться не только в виде пуццоланового цемента, но и в качестве добавки бетона и добавляться во время изготовления бетонной смеси. Количество этой добавки также 20-30% от массы клинкерной части портландцемента.

3. Повышение сульфатостойкости бетона на портландцементе типа CEM I или CEM II достигается добавлением 15% микросилики или еще лучше 15% микросилики + (5-10)% $CaCO_3$. В этих случаях необходимо применять и обычное количество порообразующих добавок. Необходимое условие – тщательное перемешивание бетонной смеси и расход цемента (в пересчете на клинкерную часть) – не менее 300 кг/м^3.

4. При использовании гидравлических добавок – опоки или микросилики улучшается и сопротивление бетона против щелочной коррозии. Выше упомянутое количество этих добавок позволяет повысить содержание щелочей в цементе до 1,1% $Na_2O_{экв.}$ или 5,5 кг/м^3 в бетоне. При накоплении больше опыта этот предел вероятно повысится до 2% $Na_2O_{экв.}$ в цементе и до 10% $Na_2O_{экв.}$ в бетоне.

ОГЛАВЛЕНИЕ

		С.
Введение...……...……		5
Глава 1. Воздействия сульфатных вод на бетон.....		8
1.1	Суть сульфатной коррозии.....	8
1.2	Особенности шлакового цемента.....	14
Глава 2. Критерии оценки агрессивности среды.....		21
Глава 3. Требования для цемента.....		27
Глава 4. Методы определения сульфатостойксти бетона или цементного камня.....		33
Глава 5. Морозостойкость бетона.....		37
5.1	Определение морозостойкости объемным методом.....	39
5.2	Определение морозостойкости при одностороннем замораживании.....	43
Глава 6. Влияние гидравлических добавок на сульфатостойксть и морозостойкость бетона.....		51
6.1	Влияние добавки микросилики.....	51
6.2	Ускоренный метод определения активности микросилики и других гидравлических добавок.....	59
6.3	Влияние микросилики на мелкозернистый бетон.....	66
6.4	Влияние карбонатных и гидравлических добак на сульфатостойксть бетона.....	74
6.4.1	Влияние добавок на прчность бетона.....	78

6.4.2 Изменение деформаций и массы бетона в сульфатной среде..... 80
6.4.3 Исследование морозостойкости..... 84
6.4.4 Структурные и химические исследования..... 88
6.5 Выводы..... 94

Глава 7. Щелочная коррозия бетона..... 96
7.1 Выводы..... 108
7.2 Методы исследования щелочной коррозии бетона..... 108

Глава 8. Ускорение исследований сульфатостойксти и морозостойкости бетона..... 116
8.1 Выводы…..……. 123

Глава 9. Влияние количества добавки опоки..... 124
9.1 Выводы……. 130

Глава 10. Карбонизация бетона..... 131

Глава 11. Общие выводы и превентивные меры..... 137
11.1 Общие выводы..... 137
11.2 Превентивные меры..... 139

ЛИТЕРАТУРА .....……. 141

Summary…..... 150

Резюме..... 156

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
ARCHITEKTŪROS IR STATYBOS INSTITUTAS

Bronius VEKTARIS, Vytis VILKAS

BETONO TVARUMAS

Monografija

STABILITY OF CONCRETE

Monograph

Redagavo Vytautas Baršys

SL 344. 2006-11-13. 10,25 leidyb. apsk. l. Tiražas 120 egz.
Kaina sutartinė. Užsakymas 515.
Išleido leidykla „Technologija“, K. Donelaičio g. 73, LT- 44029 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, LT- 51424 Kaunas