Wpływ środków odladzających na beton przeznaczony na nawierzchnie lotniskowe

DEICER EFFECTS TO AIRFIELD PAVEMENT CEMENT CONCRETE

Streszczenie

Octany i mrówczany sodu i potasu są coraz powszechniej stosowane jako środki odladzające/przeciwoblodzeniowe na lotniskach. Wymienione środki w stosunku do tradycyjnych środków odladzających posiadają szereg zalet. Są przyjazne dla środowiska ze względu na fakt, że łatwo ulegają biodegradacji z utworzeniem nieszkodliwych i nietoksycznych produktów, nie zawierają również związków azotowych. Są bardziej efektywne w niższych temperaturach, działają szybciej i dłużej, stosuje się je w mniejszych ilościach. Jednak obserwowane przedwczesne uszkodzenia nawierzchni lotniskowych (siatka spękań, uszkodzenia przy szczelinach, pęknięcia włosowate, odpryski), do odladzania których stosowano środki nowej generacji sugerują możliwość udziału tych środków w powstawaniu lub przyspieszaniu niekorzystnych procesów.

Dane literaturowe wskazują, że uszkodzenia betonu wynikające z oddziaływania środków odladzających mają związek ze złożonymi procesami wynikającymi z fizycznych i chemicznych przemian zachodzących w matrycy cementowej i kruszywie, uzależnionych od takich czynników jak skład środka odladzającego, rodzaj cementu, rodzaj i reaktywność kruszywa. Istnieje pogląd, że niszczenie betonu pod wpływem środków odladzających może rozpoczynać się od reakcji fizycznych powodujących powstawanie mikro- i makropęknięć. Spękany beton staje się bardziej przepuszczalny, a w związku z tym bardziej narażony na wnikanie jonów powodujących chemiczną degradację. Chemiczne niszczenie betonu może zachodzić w wyniku wypłukiwania i rozkładu produktów hydratacji cementu, przyspieszonej karbonatyzacji, jak również reakcji alkalia-krzemionka (ASR). Wyniki badań wskazują też na oddziaływanie na beton składników soli lub środków odladzających zawierających inhibitory korozji prowadzące do wytrącania się osadów.

W referacie przedstawiono wyniki badań, betonów przeznaczonych na nawierzchnie lotniskowe, ze szczególnym uwzględnieniem zmian w ich strukturze po narażeniu na mróz i środki odladzające na podstawie obserwacji metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM/EDS) oraz obserwacji mikroskopowych na cienkich szlifach (mikroskopia optyczna).

Abstract

Acetate and formate-based chemicals are more and more commonly used as de-icing/ anti-icing agents in winter maintenance practices of cement concrete airfield pavements. These deicing chemicals possess several advantages over traditional deicing chemicals. They are more environmentally friendly, since they are readily biodegradable, leaving behind only harmless, non-toxic residues and contain no nitrogen. They are also more effective at lower temperatures, work faster and longer and require fewer applications.

An increase in the premature deterioration of airfield pavements (map-cracking, joint damage, hair cracs, scaling, aggregate pop-out) exposed to new generation deicing chemicals may suggest that there is a relation between the damages and the application of the deicers (potential contribution in initiating and accelerating deleterious processes).

Literature review indicate that concrete deterioration due to deicing chemicals related to both physical and chemical processes in cement past and aggregates depended on several factors including composition of deicing agent, cement type, type and reactivity of aggregates.

It is believed that concrete deterioration due to deicing chemicals may begin with physical reactions, which generate micro- and macrocracks in concrete. Because the cracks make concrete more permeable and more vulnerable to the ingres of deicing chemical ions, chemical deterioration is then provoked. Chemical deterioration of the concrete may result from leaching and decomposition of cement hydration products, as well as accelerated concrete carbonation and alkali-silica reaction (ASR). Research has demonstrated that salt substitutes or deicing salts with a corrosion inhibitor also interact with concrete materials and lead to precipitate production.

The paper presents the microstructural changes occuring in airfield concrete after undergoing the standard freezing and thawing and scaling resistance tests. Concrete specimens were investigated using scanning electron microscope (SEM/EDS) and under an optical polarizing microscope on prepared from concrete thin sections.

1. Przegląd literatury

1.1. Wprowadzenie

Podstawowe problemy związane z trwałością mrozową betonu to: wewnętrzne pękanie spowodowane cyklami zamrażania i odmrażania oraz powierzchniowe łuszczenie w obecności soli odladzających.

Stosowanie w sezonie zimowym ze względu na bezpieczeństwo ruchu, środków odladzających może być przyczyną przyspieszonej degradacji nawierzchni betonowych. Beton w obecności środka odladzającego (obniżającego temperaturę zamarzania wody) poddawany jest cyklicznemu zamrażaniu-odmrażaniu, w wyniku czego w warstwie powierzchniowej konstrukcji pojawiają się oznaki niszczenia w postaci np. złuszczeń, czy pęknięć, przy czym niszczenie wynikające z destrukcyjnego oddziaływania środka odladzającego może przebiegać szybciej niż niszczenie w procesie zamrażania-odmrażania bez udziału środka odladzającego, [1].

Zwiększenie uszkodzeń przypisuje się również chemicznemu oddziaływaniu środków odladzających na beton. Chemiczne niszczenie betonu może zachodzić w wyniku wypłukiwania i rozkładu produktów hydratacji cementu, przyspieszonej karbonatyzacji, jak również reakcji alkalia-krzemionka (ASR). Wyniki badań wskazują też na oddziaływanie składników soli lub środków odladzających zawierających inhibitory korozji na beton, prowadzące do wytrącania się osadów. Istnieje pogląd, że niszczenie betonu pod wpływem środków odladzających może rozpoczynać się od reakcji fizycznych powodujących powstawanie mikro- i makropęknięć. Spękany beton staje się bardziej przepuszczalny, a w związku z tym bardziej narażony na wnikanie jonów powodujących chemiczną degradację, [2].

Na lotniskach jako środki odladzające/przeciwoblodzeniowe są w coraz większej ilości stosowane octany i mrówczany sodu i potasu. Ze względów bezpieczeństwa na lotniskach nie stosuje się środków odladzających na bazie chlorków, z uwagi na możliwość uszkodzeń korozyjnych elementów konstrukcji samolotów oraz wyposażenia lotniskowego. W związku z uszkodzeniami (np. siatka spękań, odpryski kruszywa) występującymi na nawierzchniach lotniskowych sugerowano, że mogą one wynikać z wpływu "zewnętrznych" alkaliów, pochodzących ze środków odladzających, prowadzącym do wystąpienia reakcji ASR w betonie [3]. Powstałe uszkodzenia powodują nie tylko konieczność wykonania kosztownych napraw, ale również stwarzają zagrożenie zasysania ciał obcych przez silniki statków powietrznych.

1.2. Zmiany w strukturze betonu pod wpływem środków odladzających na bazie octanów i mrówczanów

Wpływ chemicznego oddziaływania środków odladzających na bazie octanów i mrówczanów na beton jest przedmiotem prowadzonych badań.

Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych i badań polowych, [3, 4, 5, 6, 7, 8] wskazują, że narażenie betonów zawierających reaktywne kruszywo, szczególnie na roztwór octanu potasu (ale i innych octanów i mrówczanów metali alkalicznych) powoduje zwiększenie uszkodzeń wywołanych reakcją alkalia-krzemionka (ASR). Sugerowano, że mechanizm reakcji z udziałem octanów lub mrówczanów może być odmienny od konwencjonalnego, [4, 5, 6]. Badania, [4, 5, 6, 9] wpływu środków odladzających na beton wykazały, że octan potasu (KAc) może wywoływać reakcję ASR w agresywnych warunkach laboratoryjnych (zaprawy z kruszywem reaktywnym i cementem wysokoalkalicznym), ale nie odgrywa decydującej roli na obiektach rzeczywistych, prawdopodobnie ze względu na ograniczoną głębokość penetracji w beton w warunkach polowych (ok. 1–3 mm). Wywoływanie lub przyspieszanie reakcji ASR może mieć miejsce w warstwie przypowierzchniowej nawierzchni, a zjawisko to można wytłumaczyć wzrostem pH roztworu porowego, na skutek uwalniania jonów hydroksylowych, gdy zachodzi kontakt octanu potasu z wodorotlenkiem wapnia. Obserwacje mikroskopowe (SEM/EDS) zaczynów i zapraw moczonych w octanie potasu potwierdziły brak obecności portlandytu w matrycy cementowej oraz ujawniły obszary (pojedyncze przypadki) zawierające głównie potas i siarkę, ale również wapń. Uznano, że powstały produkt (prawdopodobnie siarczan potasu) może być przyczyną pęcznienia próbek.

Badania, [7] próbek pobranych z nawierzchni lotniskowych wykazujących objawy reakcji ASR niezależnie od tego, czy do betonu zastosowano popiół lotny klasy C, czy nie, potwierdziły badania odnośnie do głębokości obserwowanych uszkodzeń charakterystycznych dla reakcji ASR (mikropękniecia w strefie kontaktowej kruszywo-zaczyn, obecność żelu w pęknięciach i porach powietrznych w pobliżu ziaren kruszywa), które występowały w rejonach głębiej położonych (na całej wysokości odwiertów), niż wynikałoby to z głębokości penetracji octanu potasu (max. 10–15 mm). Wysunięto wniosek, że obserwowany w roztworze skok pH w wyniku oddziaływania octanu potasu z wodorotlenkiem wapnia, [10] spowodowany jest wzrostem aktywności jonów hydroksylowych, a nie wzrostem ich stężenia. Chociaż powodem wystąpienia reakcji ASR w betonach lotniskowych było zastosowanie nieodpowiednich materiałów (reaktywne kruszywo, cement wysokoalkaliczny) i brak działań zapobiegawczych, a nie działanie środków odladzających, powstałe uszkodzenia odwiertów poddanych w laboratorium cyklom zamrażania-odmrażania w obecności octanu potasu świadczą o wrażliwości niektórych betonów na ww. warunki narażenia. Kwestia ta nie została rozstrzygnięta.

Obserwowano również powierzchniowe mikropęknięcia betonu nawierzchniowego nie zawierającego reaktywnego kruszywa, nie związane z reakcją ASR, [11]. Badania próbek pobranych z takich nawierzchni lotniskowych (stosowany octan potasu jako środek odladzający przez ok. 10 lat) wskazały na istnienie warstwy przypowierzchniowej (ok. 5 mm) o podwyższonej zawartości potasu. W strefie tej stwierdzono brak monosiarczanu (siarczanoglinian wapnia, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$) i etringitu ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{32}$) oraz oznaki two-rzenia siarczanu potasu. Wysunięto hipotezę, że tworzenie się nowej fazy jest przyczyną pęcznienia. Podobnych zjawisk nie obserwowano w przypadku podobnego betonu, na który podczas zimowego utrzymania nie stosowano środków odladzających.

Na podstawie przeprowadzonych badań Thomas i Hayman, [11] wykazali, że stwardniałe próbki zaczynów cementowych wykonane z cementem portlandzkim bez dodatków oraz z cementem i dodatkiem popiołu lotnego lub żużla pęcznieją i ulegają uszkodzeniom po narażeniu na stężony (50%) roztwór octanu potasu. Nie zaobserwowano oznak degradacji przy mniejszych stężeniach octanu potasu. Stopień pęcznienia i narastania uszkodzeń zależał od temperatury i składu spoiwa. Próbki szybciej ulegały degradacji w wyższej temperaturze oraz gdy zastosowano popiół lotny wysokowapienny. Najlepsze własności wykazały próbki bez dodatku popiołu i żużla. Przedstawiono dowody na to, że siarczanogliniany wapnia reagują z octanem potasu z utworzeniem siarczanu potasu (arkanit) i uwodnionego glinianu wapnia (prawdopodobnie C_4AH_{10}).

Powód pęcznienia i uszkodzeń betonu mógł być też związany z tworzeniem się octanów i mrówczanów wapnia w reakcji środków odladzających z wodorotlenkiem wapnia, w wyniku czego wzrasta stężenie jonów hydroksylowych (OH⁻) w roztworach

porowych betonu [3]. Wyniki przeprowadzonych badań betonów z różnymi rodzajami cementu, wskazują, że reakcja ASR może być zainicjowana i przyspieszona w betonach z kruszywem reaktywnym, poddanych działaniu środków odladzających zawierających jony metali alkalicznych, szczególnie środków na bazie octanów i mrówczanów, przy czym nawet zastosowanie cementów niskoalkalicznych nie zapobiega opóźnionej reakcji ASR. Ponadto, w pobliżu powierzchni betonu narażonego na roztwór mrówczanu potasu, ujawniono obecność krystalicznej fazy, podobnej pod względem morfologii do etringitu. Sugerowano, że może to być karboglinian (3CaO·Al₂O₂·3CaCO₂·32H₂O). Badania wykonane metodą XRD jednoznacznie jednak tego nie potwierdziły. Prowadzone badania na syntetycznych i rzeczywistych roztworach porowych, analiza symulacyjna i testy na próbkach zapraw i betonów doprowadziło do wniosku, że wydaje się, iż dwa czynniki mogą prowadzić do wzmożonej reakcji alkalicznej kruszywa: dodatkowe źródło alkaliów oraz rozpuszczanie się Ca(OH), będące powodem wzrostu stężenia jonów OH⁻ w roztworze porowym i wzrost pH. Czynniki te stanowią również wyjaśnienie dlaczego zastosowanie cementu niskoalkalicznego może opóźnić reakcję ASR, ale nie zapobiega jej wystąpieniu w betonie z kruszywem reaktywnym, a także z kruszywem o umiarkowanej reaktywności narażonym na oddziaływanie środków odladzających na bazie octanów i mrówczanów.

Wang, Nelsen i Nixon, [2] przedstawili wyniki badań wpływu pięciu środków chemicznych, w tym octanu potasu o stężeniu 50% (m/m) zawierającego poniżej 1% inhibitora korozji na bazie krzemiano-fosforanów (produkt handlowy), na beton napowietrzony z kruszywem wapiennym poddany cyklom zamrażania-odmrażania (F-T) oraz cyklom moczenia-suszenia (W-D). Cykle moczenia i suszenia próbek przeprowadzono stosując środki odladzające w stanie dostarczenia, natomiast cykle zamrażania-odmrażania próbek wykonano z zastosowaniem środków odladzających rozcieńczonych (13,6% KAc) tak, aby próbki mogły podczas badań zamarzać.

Octan potasu spowodował niewielkie złuszczenia związane z karbonatyzacją warstwy powierzchniowej betonu po cyklach moczenia-suszenia, co nie miało wpływu na ich wytrzymałość na ściskanie. Analiza EDS próbek wskazywała na przebieg reakcji karbonatyzacji. Sugerowano, że obok reakcji powodujących znikanie etringitu (zastępowanie jonów siarczanowych przez jony węglanowe), mogłaby w zaczynie cementowym zachodzić reakcja produktu karbonatyzacji (K_2CO_3) z CH i/lub anhydrytem (CaSO₄). Badania próbek wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie ujawniły obecności nowych produktów w stosunku do próbek poddanych cyklom moczenia w wodzie destylowanej i suszenia.

Poddanie próbek 60 cyklom zamrażania-odmrażania w octanie potasu spowodowało niewielki przyrost masy (0,25%) i ok. 15% spadek wytrzymałości na ściskanie oraz brak złuszczeń, a obserwacje mikroskopowe, ani badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie ujawniły oznak degradacji, ani obecności nowych związków.

Wpływ rozcieńczonych roztworów środków odladzających na beton badali X. Shi i in., [12]. Spośród badanych środków odladzających największym uszkodzeniom (ubytek masy, widoczne zniszczenia powierzchniowe) uległy próbki narażone na roztwór octanu potasu. W oparciu o badania mikroskopowe (SEM/EDS) betonów poddanych cyklom zamrażania-odmrażania w obecności roztworu octanu potasu wysunięto hipotezę, że narażenie matrycy cementowej na octan potasu prowadzi do rozpuszczania w pierwszej kolejności fazy wysokokrzemianowej CSH typu I, z uwolnieniem siarczanu wapnia (CaSO₄) z uwodnionych glinianomonosiarczanów wapnia (faza AF_m) i uwodnionych glinianotrójsiarczanów wapnia (faza AFt) i tworzeniem kryształów uwodnionego octanu wapnia oraz pewnych struktur warstwowych. Rozkładowi matrycy cementowej i tworzeniu nowych uwodnionych związków towarzyszy znaczący ubytek masy i widoczne uszkodzenia próbek. Działanie rozcieńczonego (3%) roztworu mrówczanu potasu ma podobny wpływ jak octanu potasu, z tym że powstają kryształy uwodnionego mrówczanu wapnia i fazy AFt, a w przypadku mieszaniny octanu i mrówczanu sodu – kryształy uwodnionego octanu wapnia i uwodnionego mrówczanu wapnia.

Rolę pyłów (cząstki poniżej 75 µm) wprowadzanych z kruszywem do betonu, na degradację betonu narażonego na oddziaływanie środka odladzającego na bazie octanu potasu, badali Silva i in., [13] w celu ustalenia możliwości niszczenia betonu pod wpływem octanu potasu, w obecności lub nieobecności pyłów mineralnych oraz zrozumienia mechanizmu wpływu pyłów wprowadzonych z kruszywem (zapylone kruszywo) na mikrostrukturę i produkty hydratacji w betonie. Betony narażone na działanie KAc w warunkach podwyższonych temperatur i wysokiej wilgotności wykazały widoczne oznaki degradacji. Stopień uszkodzeń zależał od mineralogicznego i chemicznego składu pyłów, ich ilości oraz od głębokości penetracji środka odladzającego w matrycę cementową.

Degradacja przejawiała się w zwiększonej porowatości próbek w późniejszych stadiach badań. Obserwowano wizualnie całkowitą degradację strefy kontaktowej kruszywo-zaczyn (ITZ). Ponadto, w strefie kontaktowej stwierdzono występowanie dużych obszarów utworzonych z kryształów siarczanu potasu. Zwykle obecność siarczanów związane jest z gipsem, źródłem potasu może być środek odladzający. Jony siarczanowe pochodzące z gipsu w początkowym okresie procesu hydratacji zwykle wchodzą w skład etringitu, a następnie ewentualnie – monosiarczanu. Zatem jony siarczanowe do utworzenia siarczanu potasu mogą pochodzić z etryngitu, monosiarczanu lub pyłów. Przemiany takiej należy oczekiwać w strefie ITZ, ale również możliwa jest w innych miejscach matrycy, gdzie występuje etringit, monosiarczan lub nieprzereagowany gips. Matryca cementowa była bogata w potas, przy czym potas prawdopodobnie występował w połączeniu z octanem (środek odladzający zaadsorbowany na powierzchni C-S-H).

Julio-Betancourt, [14], na podstawie badań zapraw, potwierdził wpływ rozcieńczenia środka odladzającego na bazie octanu potasu na poziom degradacji. Stwierdził, że środek nierozcieńczony (50% KAc) powoduje znaczne uszkodzenia próbek, w odróżnieniu od środka rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 (25% KAc), podobnie jak Wang [2]. Istnieją również wyniki badań odporności na powierzchniowe łuszczenie z udziałem 3% roztworu KAc, przeprowadzonych już w 1992 r. [15], na podstawie których stwierdzono brak oznak degradacji próbek. Natomiast handlowy środek odladzający nierozcieńczony (50% KAc) spowodował spadek własności wytrzymałościowych i odpryski zaprawy odsłaniające ziarna kruszywa. Proces niszczenia został po pewnym czasie samorzutnie wstrzymany. Stwierdzono obecność siarczanu potasu, który spowodował oznaki ekspancji i ubytek masy.

Sugerowano, że proces tworzenia się siarczanu potasu związany jest z rozpuszczaniem się wodorotlenku wapnia i etringitu (lub faz zawierających siarczany) ze względu na wysokie pH (>13) i wykorzystaniem jonów potasowych pochodzących ze środka odladzającego. Potencjalny atak chemiczny (możliwy atak kwasu octowego w strefie kontaktowej powierzchni z octanem potasu) zależy od stężenia środka odladzającego (KAc).

2. Wymagania dotyczące lotniskowych betonów nawierzchniowych

Zgodnie z normą obronną NO-17-A204:2015, [16], wymaga się, aby beton do budowy warstwy jezdnej nawierzchni lotniskowych był klasy C30/37, C35/45, C40/50 lub C45/55.

Do produkcji mieszanki betonowej (wymagany stosunek wodno-cementowy $\leq 0,40$) należy stosować sprawdzone materiały, odpowiedniej jakości, w tym:

- cement: czysto klinkierowy portlandzki o klasie wytrzymałości nie niższej niż CEM I 32,5 (najczęściej od 32,5 MPa do 52,5 MPa), o zawartości alkaliów Na₂O_{eq} \leq 0,60%,
- kruszywo grube zalecane stosowanie kruszywa granitowego o wielkości ziaren nie przekraczającej 31,5 mm. Możliwe jest zastosowanie innego kruszywa ze skał głębinowych.

Beton do budowy nawierzchni lotniskowych powinien być napowietrzony, zawartość powietrza w mieszance betonowej powinna się mieścić w przedziale od 4,5% do 5,5%.

Poszczególnym klasom betonu przyporządkowano odpowiednie wymagania dotyczące właściwości fizycznych i mechanicznych:

- średnia wartość nasiąkliwości w wodzie oraz w środkach odladzających nie powinna być większa niż 5% dla betonu klasy C30/37 (4,8% dla betonu klasy C45/55),
- wytrzymałość na zginanie po 28 dniach twardnienia betonu klasy C30/37, określona na belkach 70 cm x 15 cm x 15 cm (obciążanie dwupunktowe, rozstaw podpór dolnych: 60 cm; belka obrócona o 90° w stosunku do kierunku, w którym była formowana), nie niższa niż 5 MPa (dla pojedynczego wyniku). W przypadku betonu klasy C45/55 wartość ta wynosi 5,7 MPa.
- wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu po 28 dniach twardnienia betonu klasy C30/37, określona zgodnie z PN-EN 12390-6:2011 na odwiertach o średnicy 15,0 cm pobranych z nawierzchni lub na kostkach 15 cm x 15 cm x 15 cm, nie powinna być niższa niż 3,3 MPa (dla pojedynczego wyniku). W przypadku betonu klasy C45/55 wartość ta wynosi 3,8 MPa.

Wymagania dotyczące trwałości mrozowej lotniskowego betonu nawierzchniowego są następujące:

- mrozoodporność w wodzie: po 200 cyklach zamrażania w powietrzu i rozmrażania w wodzie – ubytek masy ≤ 5,0%, spadek wytrzymałości ≤ 20%, na powierzchniach próbek nie powinny występować mikrorysy.
- odporność na środki odladzające, określona metodą A, B lub C po 200 cyklach zamrażania – rozmrażania – ubytek masy ≤ 5,0%, spadek wytrzymałości ≤ 20%, na powierzchniach próbek nie powinny występować mikrorysy.
- odporność na powierzchniowe łuszczenie po 56 cyklach zamrażania-odmrażania masa materiału złuszczonego nie powinna przekraczać 0,01 kg/m².

3. Opis przeprowadzonych badań

3.1. Badane betony

Do badań zastosowano 4 betony nawierzchniowe, oznaczone jako I, II i III, IV, przy czym pierwsze trzy były przeznaczone do budowy nawierzchni lotniskowych. Kruszywo drobne zastosowane do betonów stanowił piasek płukany różnego pochodzenia. Jako kruszywo grube zastosowano kruszywo łamane: grys granodiorytowy, grys granitowy (z dwóch kopalni) oraz grys bazaltowy. Betony różniły się ponadto zastosowanym cementem (cement CEM I 42,5 z różnych cementowni) oraz domieszkami. Skład betonów (na 1 m³ mieszanki betonowej) przedstawiono w tabeli 1.

	Beton I	Beton II	Beton III	Beton IV
klasa betonu	B40 (C30/37)	B40 (C30/37)	C35/45	C35/45
cement	CEM I 42,5 N– NA 380 kg	CEM I 42,5 MSR NA 395 kg	CEM I 42,5 395 kg	CEM I 42,5 HSR NA 390 kg
kruszywo grube	grys granodiory- towy 4/20 mm – 464 kg, 2/5 mm – 583 kg	grys granitowy 16/22 mm – 487 kg 8/16 mm – 243 kg 2/8 mm – 434 kg	grys granitowy 16/22 mm – 525 kg, 8/16 mm – 425 kg 2/8 mm – 340 kg	grys bazaltowy 16/22 mm – 480 kg 8/16 mm – 465 kg 2/8 mm – 450 kg
kruszywo drobne	piasek płukany 0/2 579 kg	piasek płukany 0/2 573 kg	piasek płukany 0/2 500 kg	piasek płukany 0/2 590 kg
woda	141 l	154 l	150 1	145 l
w/c	0,37	0,39	0,38	0,37
superplastyfi- kator plastyfikator	1,71 kg	1,78	1,7 kg	1,17 kg 3,12 kg
środek napowie- trzający	0,46 kg	1,38	0,4 kg	3,12 kg
zawartość powietrza w mieszance betonowej	5,3%	4,8%	4,5%	5,5%

Tabela 1. Skład badanych betonów (na 1 m³ mieszanki betonowej)

Przyjęte do badań betony nawierzchniowe, wykonane zgodnie z ustalonymi recepturami, w zakresie właściwości fizyko-mechanicznych spełniały wymagania norm przedmiotowych dla zaprojektowanej klasy, oprócz betonu IV, w przypadku którego nie zostały spełnione wymagania odnośnie do nasiąkliwości oraz wytrzymałości na zginanie. Odwierty z betonu IV pobrane z nawierzchni nie spełniły też wymagania dotyczącego spadku wytrzymałości po badaniach mrozoodporności w wodzie.

3.2. Metody określania trwałości mrozowej betonów nawierzchniowych narażonych na oddziaływanie mrozu i środków odladzających

Badania mrozoodporności w wodzie i w środkach odladzających przeprowadzono zgodnie z metodykami opisanymi w normie NO-17-A204:2015, [16]. Do badań zastosowano środki odladzające na bazie octanu potasu (KAc) i mrówczanu potasu (KF).

Badania trwałości betonu nawierzchniowego polegały na poddaniu próbek laboratoryjnych w postaci kostek betonowych lub próbek w postaci odwiertów rdzeniowych 200 cyklom zamrażania-odmrażania. Próbki po nasączeniu w środku odladzającym rozmrażano w wodzie, przy czym co 50 cykli próbki wyjmowano z komory i ponownie nasączano środkami odladzającymi (metoda B) lub rozmrażano w środku odladzającym (metoda A), inne – umieszczono w komorze do zamrażania w pojemniku zawierających środek odladzający (metoda C). Ponadto, dla porównania, cyklom zamrażania-odmrażania poddano próbki nasączone wodą (rozmrażanie w wodzie). Badania przeprowadzono przy użyciu automatycznej komory do zamrażania. Temperatura w komorze podczas cyklu zamrażania wynosiła -18 ± 2°C.

Wykonano również badania odporności na powierzchniowe łuszczenie, które przeprowadzono wg NO-17-A204:2015, [16] metodą *slab test*. Próbki przygotowano z kostek pobranych z betonu III oraz z odwiertów rdzeniowych (powierzchnia z fakturą) pobranych z betonu IV. Próbki narażono na oddziaływanie środków odladzających na bazie octanu potasu i mrówczanu potasu.

3.3. Analiza mikroskopowa

3.3.1. Mikroskopia optyczna

Próbki do przygotowania cienkich szlifów pobierano z warstwy przypowierzchniowej. Badania mikroskopowe w świetle widzialnym wybranych próbek betonów wykonano na płytkach cienkich w mikroskopie polaryzacyjnym w świetle przechodzącym. Obserwacje mikroskopowe prowadzono z wykorzystaniem mikroskopu Olympus BX 51 połączonego z kamerą cyfrową oraz oprogramowaniem do pomiarów, stanowiącym wyposażenie Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN. Obserwacje przeprowadzono w świetle spolaryzowanym (skrzyżowane nikole i równoległe nikole). Analizy fotografii płytek cienkich, wykonanych z badanych betonów miały charakter jakościowy.

3.3.2. Mikroskopia skaningowa

Analizy mikroskopowe wykonano w IWC PAN, w skaningowym mikroskopie elektronowym typu Zeiss-SUPRA firmy Zeiss. Z próbek wykonano preparaty z powierzchni i świeżych przełamów próbek. Próbki pokryto warstwą węgla o grubości około 10 nm w urządzeniu Baltec SCD 005. Powierzchnia preparatów poddana obserwacjom w SEM wynosiła nie mniej niż 1,0 cm². Zakres stosowanych powiększeń od 200x do 25000x, sporadycznie większych rzędu 50 tysięcy razy. Dla wybranych mikroobszarów wykonano mikroanalizy, przy wykorzystaniu mikroanalizatora firmy Bruker, model Quanta 400.

Obserwacje mikroskopowe wykonano również w ICiMB w Warszawie przy powiększeniach x400, x1000, x5000 i x10000 w warunkach wysokiej próżni i napięciu przyspieszającym 15 kV, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową firmy FEI, model Nova NanoSEM 200. Obrazowanie SE (morfologia) wykonano z zastosowaniem detektora ETD, obrazy BSE (skład chemiczny na powierzchni próbki) wykonano z zastosowaniem detektora vCD, analizę jakościową EDS przeprowadzono z zastosowaniem detektora SDD Apollo X firmy EDAX. Próbki (świeże przełamy) przed badaniami napylono węglem (z prętów węglowych warstwą 25 nm) w napylarce Leica EM SCD 500.

Wykonano chemiczną analizę punktową i z wybranych mikroobszarów, oznaczając orientacyjnie zawartości następujących pierwiastków: tlenu, wapnia, węgla, krzemu, glinu, magnezu, sodu, potasu, żelaza, siarki, fosforu, chloru.

4. Wyniki badań

4.1. Trwałość mrozowa betonów

Na podstawie przeprowadzonych badań mrozoodporności z udziałem środków odladzających stwierdzono, że spadek wytrzymałości na ściskanie i ubytek masy próbek (kostki lub odwierty) betonu I, II i III nie przekracza wartości dopuszczalnych wg normy NO--17-A204:2015, [16]. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Spadek wytrzymałości na ściskanie po badaniach mrozoodporności w środku odladzającym w stosunku do próbek świadków przetrzymywanych w wodzie oraz wyniki badań ubytku masy po badaniach mrozoodporności w środku odladzającym

	Spadek wytrzymałości na ściskanie, [%]	Ubytek masy, [%]
beton I – próbki sześcienne 15x15x15 cm (meto- da A w KAc)	15,9	0,27
beton I – odwierty o średnicy 15 cm – (metoda A w KAc)	0,64	0,01
beton I – próbki sześcienne 15x15x15 cm (meto- da A w KF)	-2,0 (wzrost)	-0,20 (wzrost)
beton II – odwierty o średnicy 15 cm (metoda A w KF)	16,3	-1,15 (wzrost)
beton III – próbki sześcienne 15x15x15 cm (me- toda B w KF)	-4,3 (wzrost)	0,00
beton III – próbki sześcienne 15x15x15 cm (me- toda C w KF)	-2,0 (wzrost)	-0,34

W wyniku badań odporności na powierzchniowe łuszczenie po 56 cyklach zamrażania-odmrażania na żadnej z badanych próbek nie stwierdzono obecności materiału złuszczonego w ilości przekraczającej wartość dopuszczalną (odporność na łuszczenie – bardzo dobra). Zaobserwowano natomiast początki degradacji na próbkach odwiertach rdzeniowych pobranych z betonu IV. Na wybranych próbkach określono również wytrzymałość na odrywanie warstwy powierzchniowej (tabela 3) wg PN-EN 1542:2000, [17]. Podane wartości obniżenia wytrzymałości odnoszą się do próbek świadków lub próbek poddawanych badaniom z udziałem wody. Zgodnie z wymaganiami normy NO--17-A204:2015, [16] średnia wytrzymałość na odrywanie warstwy powierzchniowej nowych (wiek do 10 lat) lotniskowych nawierzchni betonowych powinna wynosić nie mniej niż 2 MPa (wartość pojedynczego pomiaru nie mniej niż 1,8 MPa), natomiast nawierzchni starszych - nie mniej niż 1,8 MPa (wartość pojedynczego pomiaru nie mniej niż 1,6 MPa).

Próbka	Wytrzymałość na odrywanie, wartość średnia [MPa]	Obniżenie wytrzyma- łości w stosunku do próbek świadków,%
Beton I – odwierty, świadki w wodzie	4,07	
Beton I – odwierty, mrozoodporność w wodzie	4,03	0,98
Beton I – odwierty, świadki w KAc	2,88	
Beton I – odwierty, mrozoodporność w KAc (metoda A)	2,70	6,3
Beton I – odwierty, slab test w wodzie	2,82	
Beton I – odwierty, slab test w KAc	3,01	-6,7 (wzrost)
Beton I – odwierty, slab test w KF	3,18	-12,7 (wzrost)
Beton II – odwierty, świadki w wodzie	3,58	
Beton II – odwierty, mrozoodporność w wodzie	3,09	13,7
Beton II – odwierty, świadki w KF	2,73	
Beton II – odwierty, mrozoodporność w KF (metoda A)	1,58	42,1
Beton II – kostki, slab test w wodzie	2,86	
Beton II – kostki, slab test w KAc	2,49	12,9
Beton II – kostki, slab test w KF	2,11	26,2
Beton III – kostki, slab test w wodzie	3,14	
Beton III – kostki, slab test w KF	1,96	37,6
Beton IV – odwierty, slab test w wodzie	3,88	
Beton IV – odwierty, slab test w KAc	2,95	24,0
Beton IV – odwierty, slab test w KF	2,75	29,1

Tabela 3. Wytrzymałość na odrywanie próbek po badaniach mrozoodporności (200 cykli) w wodzie i w środkach odladzających oraz próbek świadków, a także próbek po badaniach odporności na powierzchniowe łuszczenie

Podczas badań wytrzymałości na odrywanie głównym rodzajem zniszczenia było zniszczenie kohezyjne w betonie. W przypadku próbek betonu III narażonych na mróz i środek odladzający KF zniszczenie kohezyjne w betonie występowało tuż przy powierzchni próbki (warstwa przypowierzchniowa).

4.2. Analiza płytek cienkich w świetle przechodzącym spolaryzowanym

Płytki cienkie przygotowano z warstwy powierzchniowej betonu I (odwiert) narażonego na działanie środka odladzającego na bazie mrówczanu potasu (metoda A). Charakterystyczne fotografie obrazów mikroskopowych cienkich płytek wykonanych z betonu I przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Na podstawie wykonanych obserwacji mikroskopowych badanego betonu stwierdzono obecność (oprócz kruszywa grubego i kruszywa drobnego), tkwiące w stwardniałym zaczynie cementowym, nie uwodnione relikty klinkieru oraz pory powietrzne, najczęściej o zaokrąglonych kształtach. Rozmieszczenie porów i ich wielkość w badanej próbce betonowej jest zróżnicowane. Ponadto, ujawniły się wyraźnie otoczki krystaliczne wokół ziaren piasku i porów powietrznych, krystalizacja w porach oraz mikrorysy.



Rys. 1. Beton I, płytka cienka, pow.100x zaokrąglone, większe ziarna kruszywa grubego, mniejsze ziarna piasku w matrycy cementowej, okrągłe pory powietrzne, zabarwiony na żółto, drobne, ciemniejsze relikty klinkieru; widoczne mikrorysy i wokół ziarn kruszywa



Rys.1a .Widok jak na rys. 2, tylko przy nikolach x, widoczne cienkie otoczki krystaliczne wokół ziaren kwarcu i oraz drobne utwory krystaliczne w samej matrycy cementowej oraz wokół ziarn kruszywa



Rys. 2. Beton I, płytka cienka, pow.100x zaokrąglone, większe ziarno kruszywa grubego, mniejsze ziarna piasku w matrycy cementowej, okrągłe pory powietrzne, zabarwiony na żółto, drobne, ciemniejsze relikty klinkieru; widoczne mikrorysy i wokół ziarn kruszywa



Rys. 2a .Widok jak na rys. 3, tylko przy nikolach x; widoczna krystalizacja w porach powietrznych oraz cienkie otoczki krystaliczne wokół ziaren kwarcu i oraz drobne utwory krystaliczne w matrycy cementowej

4.3. Analiza mikroskopowa w SEM

Obserwacjom w SEM poddano warstwę powierzchniową i część środkową próbek (do 10 mm od powierzchni). Mikrostruktury powierzchni i przełamów wybranych próbek betonów narażonych na oddziaływanie środków odladzających wraz z danymi mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) wybranych mikroobszarów matryc cementowych przedstawiono na rysunkach 3+11. Rysunki dotyczą badań następujących próbek:

- beton I (odwiert) metoda A w KAc, 200 cykli rys. 3 i 4,
- beton III (kostka) metoda C w KF, 200 cykli rys. 5 i 6,
- beton III (kostka) slab test w KF, 56 cykli rys. 7 i 8,
- beton IV (kostka) slab test w KAc, 56 cykli rys. 9 i 10,
- beton IV (kostka) slab test w KF, 56 cykli rys. 11.



Rys. 3. Beton I (metoda A w KAc), krystalizacja na powierzchni, pow. 5 KX



Rys. 4. Beton I (metoda A w KAc), przełam, pow. 5 KX, krystalizacja w porze



Rys. 3a. Beton I. Mikroanaliza fragmentu powierzchni



Rys. 4a. Beton I. Mikroanaliza fragmentu przełamu



Rys. 5. Beton III (metoda C w KF), powierzchnia pow. 2 KX



Rys. 6. Beton III (metoda C w KF) przełam, pow. 2 KX – krystalizacja w porze blisko powierzchni (zaznaczony mikroobszar)



Rys. 5a. Beton I. Mikroanaliza fragmentu powierzchni



Rys. 6a. Beton III (metoda C w KF). Mikroanaliza fragmentu przełamu – mikroobszar



Rys. 7. Beton III (slab test w KF), pow. 10 KX – krystalizacja na powierzchni (zaznaczony mikroobszar)



Rys. 7a. Beton III (metoda C w KF). Mikroanaliza fragmentu powierzchni – mikroobszar



Rys. 8. Beton III (slab test w KF) przełam, pow. 5 KX – krystalizacja w porze, zaznaczony mikroobszar



Rys. 8a. Beton III (slab test w KF). Mikroanaliza mikroobszaru



Rys. 9. Beton IV (slab test w KAc) przełam, ok. 300 mm pod powierzchnią, pow. 5 KX



Rys. 9a. Beton IV (slab test w KAc) analiza EDX mikroobszaru, C - 10,6%, O - 48,8%, Ca - 37,5%



Rys. 10. Beton IV (slab test w KAc) przełam, pow. 10 KX, miejsce w pobliżu kruszywa, utwory tkwiące w CSH



Rys. 10a. Beton IV (slab test w KAc) analiza EDX (mikroobszar), O - 34,2%, S - 15,7%, K - 42,8%



Rys. 11. Beton IV (slab test w KF) przełam, pow. 1 KX – por powietrzny



Rys. 11a. Beton IV (slab test w KF) przełam, pow. 5 KX – por powietrzny. Zaznaczone miejsca 1 i 2





Rys. 11b. Beton IV (slab test w KF) przełam Mikroanaliza EDS (miejsce 1)





Rys. 11c. Beton IV (slab test w KF) przełam Mikroanaliza EDS (miejsce 2)

Obserwacje mikroskopowe w SEM wykazały, że w warstwie powierzchniowej występują zwykle liczne i głębokie mikrospękania. Powierzchnia próbek pokryta jest zazwyczaj kryształami węglanu wapnia w postaci drobnych bryłek i kryształów płytkowych, prawdopodobnie octanu lub mrówczanu potasu lub wapnia. Na powierzchni oraz w warstwie przypowierzchniowej stwierdzono obecność fosforu – tworzenie się fosforanów potasu i wapnia, wykształconych w kilku formach. Na niektórych próbkach powstawały kryształy, na innych masywna, bezpostaciowa warstwa. W obszarach przypowierzchniowych próbek, niezależnie od sposobu narażenia i zastosowanego środka odladzającego (octan potasu, mrówczan potasu) stwierdzono obecność nowego produktu. Z mikroanalizy wynika, że jest to siarczan potasu, który najczęściej wypełnia pory powietrzne. W przypadku betonu IV, siarczan potasu umiejscowiony jest również w fazie CSH. W wymienionym betonie nowy produkt występuje najobficiej.

5. Podsumowanie

5.1. Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego dotyczącego wpływu octanów i mrówczanów na zaprawy i beton stwierdza się, co następuje:

- Na podstawie obserwacji objawów przedwczesnego niszczenia nawierzchni lotniskowych z betonu odladzanych środkami odladzającymi na bazie octanów lub mrówczanów sugerowano, że mechanizm niszczenia jest spowodowany reakcją ASR, wywołaną lub przyspieszoną przez środek odladzający. Hipoteza taka nie została w pełni potwierdzona. W wyniku badania odwiertów pobranych z nawierzchni lotniskowych stwierdzono objawy reakcji ASR nie tylko w warstwie przypowierzchniowej, ale również w warstwach głębszych, w których brak było oznak penetracji środka odladzającego.
- 2) Przemiany związane z oddziaływaniem octanu potasowego na beton, mimo podobieństw, nie są związane z reakcją ASR, ponieważ zachodzą zarówno w próbkach z kruszywem reaktywnym, jak i niereaktywnym.

- 3) Poziom zniszczenia zależy od stężenia środka odladzającego, przy czym brak jest zgodności odnośnie do stężenia wywołującego największe uszkodzenia. Większość wyników badań wskazuje jednak, że tylko zastosowanie środków odladzających w stanie nierozcieńczonym (zwykle 50% wag.) powoduje widoczną degradację.
- 4) W wyniku oddziaływania octanów / mrówczanów obserwuje się ekspansję próbek, którą tłumaczy się (na podstawie obserwacji mikroskopowych) obecnością nowopowstałych produktów reakcji w warstwie przypowierzchniowej np. siarczanu potasu (arkanit). Tworzenie się K₂SO₄ wiąże się z brakiem monosiarczanu i etryngitu w obszarach, gdzie występuje arkanit. Wyniki badań wskazują również, że arkanit powstaje w obszarach skupisk pyłów wprowadzanych z kruszywem. Powód pęcznienia i uszkodzeń betonu może być również związany z tworzeniem się octanów i mrówczanów wapnia. Nowopowstałym produktem może być też trójwęglanoglinian wapnia (3CaO·Al₂O₃·3Ca-CO₃·32H₂O).
- 5) Przemiany następują zarówno w temperaturze pokojowej, podczas cykli moczeniasuszenia, jak i podczas cykli zamrażania-odmrażania.
- 6) Obserwacje mikrostruktury próbek narażonych na oddziaływanie handlowych środków odladzających mogą się różnić od mikrostruktury próbek, które narażano na roztwór octanu lub mrówczanu przygotowanym z odczynników chemicznych, ze względu na możliwość oddziaływania na matrycę cementową obecnych w produktach handlowych dodatków lub zanieczyszczeń prowadzących do wytrącania się osadów.

5.2. Na podstawie badań własnych dotyczących wpływu środków odladzających na bazie octanu lub mrówczanu potasu na betony nawierzchniowe o różnym składzie stwierdzono:

- Podczas badań mikroskopowych na przełamach obserwowano zmiany związane z oddziaływaniem środków odladzających i cykli starzeniowych, głównie w warstwie przypowierzchniowej badanych próbek, polegające na wchodzeniu potasu w strukturę. Wzbogaceniu w potas ulegały strefy przypowierzchniowe fazy C-S-H. Potas wbudowywał się również w tworzące się kryształy. Mikroskopia skaningowa potwierdziła występowanie siarczanu potasu. Obecności faz nietypowych nie stwierdzono w przypadku próbek poddanych cyklom zamrażania-odmrażania w wodzie.
- 2) Obecność nowego produktu stwierdzono w obszarach przypowierzchniowych próbek, niezależnie od sposobu narażenia i zastosowanego środka odladzającego (octan potasu, mrówczan potasu). Siarczan potasu najczęściej wypełnia pory powietrzne, ale może również umiejscawiać się w fazie CSH.
- 3) Na powierzchni oraz w warstwie przypowierzchniowej stwierdzono obecność fosforu, prawdopodobnie w postaci fosforanów potasu i wapnia, wykształconych w kilku formach. Na niektórych próbkach powstawały kryształy, na innych masywna, bezpostaciowa warstwa.
- Powierzchnia próbek pokryta jest zazwyczaj kryształami węglanu wapnia w postaci drobnych bryłek i kryształów płytkowych, prawdopodobnie octanu lub mrówczanu potasu lub wapnia.
- 5) Działanie środków odladzających może powodować, że podczas badań wytrzymałości na odrywanie zerwanie kohezyjne w betonie następuje w warstwie przypowierzchniowej (poniżej 5 mm).

Literatura

- Pigeon M., Marchand J., Pleau R.: Frost resistant concrete. Construction and Buildings Materials, Vol. 10, No. 5, pp.339–348, 1996
- [2] Wang K., Nelsen D. E., Nixon W. A.: Damaging effect of deicing chemicals on concrete materials. Cement & Concrete Composites 28 (2006) 173–188
- [3] Giebson, C, Seyfarth, K, and Stark, J: Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements. Cement & Concrete Research (40): 537-545, 2010
- [4] Rangaraju, P.R., Sompura, K, Olek, J. (2007). Investigation of Influence of Potassium Acetate Deicer in Inducing ASR Using a Modified Concrete Prism Test. Journal of Transportation Research Board, Transportation Research Record 202-:50–59
- [5] Rangaraju, P. R., Sompura K. R., Olek J., Diamond S., Lovell J.: Potential for Development of Alkali-Silica Reaction in Presence of Airfield Deicing Chemicals. Proceedings of the 8th International Conference on Concrete Pavements, Colorado Springs, Aug. 14–18, 2005
- [6] Rangaraju P.R., Sompura K., Desai J., Olek J. "Potential of Acetate Deicer to Induce ASR in Concrete, and its mitigation. Airfield and Highway Pavements, 2006
- [7] Rangaraju P.R., Olek J.: Potential for ASR in Concrete in Presence of Airfield Deicing Chemicals. Research Report IPRF-01-G-002-03-9. Innovative Pavement Research Foundation, Skokie, IL, 2007, p. 127
- [8] Rangaraju P.R., Olek J.: Performance of Concrete in the Presence of Airfield Pavement Deicers and Identification of Induced Distress Mechanisms. Research Report IPRF-01-G-002-05-7. Innovative Pavement Research Foundation, Skokie, IL, 2011, p. 60
- Balachandran C.: Potential for Inducing and Accelerating Alkali Silica Reactions in Concretes Exposed to Potassium Acetate Deicer: Laboratory and Field Studies (Thesis) Purdue University, 2009 (PQDT. UMI Number: 1476091)
- [10] Diamond S., L. Kotwica, J. Olek, P.R. Rangaraju, J. Lovell: chemical aspects of severe ASR induced by potassium acetate airfield pavement deicer solution. Proceedings of the 8th CANMET International Conference n Recent Advancesin Concrete Technology, Marc-Andre Berube Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete. Montreal, Canada, 2006, pp. 261–277
- [11] Thomas MDA, Hayman S. (2011): Deterioration of cement paste exposed to potassium acetate solution. XIII ICCC/International Congress on the Chemistry of Cement. July 3 – July 8, 2011, Mardid, Spain
- [12] Shi, X, Fay, L, Peterson, M, and Yang, Z (2010): Freeze-thaw damage and chemical change of Portland cement concrete in the presence of diluted deicers. Materials and Structures (43): 933–946
- [13] Silva J.M.S., Cramer S.M., Anderson M.A., Tejedor M.I., Muňoz J.F.: Concrete microstructural responses to the interaction of natural microfines and potassium acetate based deicer. Cement and Concrete Research 55 (2014) 69–78
- [14] Julio-Betancourt G. A.: Effect of De-Icer Chemicals on the Durability, Microstructure, and Properties of Cement-Based Materials (Ph. D. Dissertation), University of Toronto, 2009
- [15] Hudes, P..P., MacInnis, C., Achampong, F. Evaluation of various concrete deicers. Ninth International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, 1992. New Delhi, India: National Council for Cement and Building Materials
- [16] NO-17-A204:2015 Nawierzchnie lotniskowe. Nawierzchnie z betonu cementowego. Wymagania i metody badań
- [17] PN-EN 1542:2000 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych Metody badań – Pomiar przyczepności przez odrywanie