

Arne Kjennerud

Permeabilitet – korrosjon av mørtel og betong ved gjennomgang av aggressivt vann



Norges
byggforsknings
institutt
1974
særtrykk
232



Permeabilitet – korrosjon av mørtel og betong ved gjennomgang av aggressivt vann

ARNE KJENNERUD

Permeability – corrosion of mortar and concrete by penetration of water

UDK 666.97.017:539.217.3:620.193

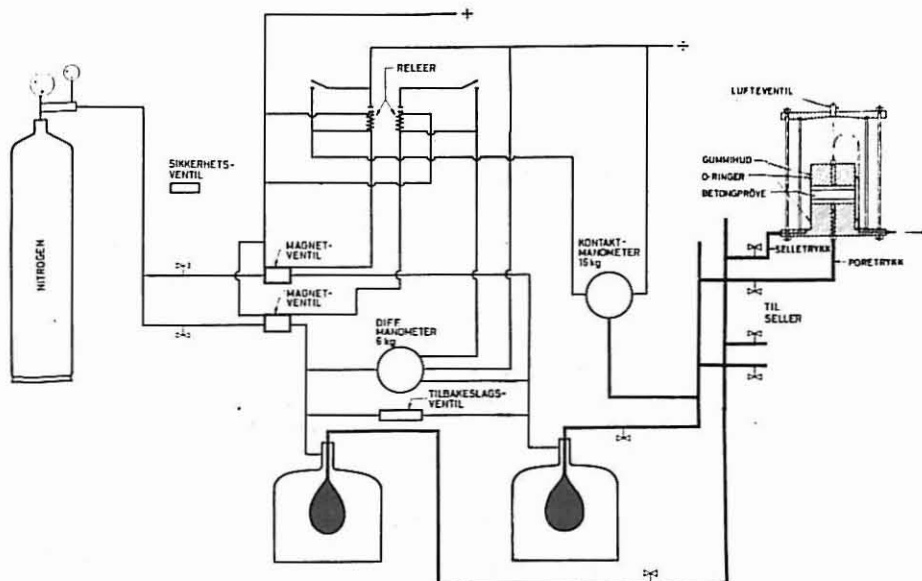
Innledning

Ved Norges byggeforskningsinstituttets kjemiske laboratorium har man i en tid arbeidet med et prosjekt hvor hensikten var å utvikle en prøvemethode, en apparatur, som skulle kunne brukes til måling av byggematerialers permeabilitet. Foruten dette var det av betydning at apparaturen også kunne anvendes i studiet av nedbrytningsmekanismer, dersom materialene undergikk kjemiske reaksjoner med det gjennomstrømmende vannet. Dette siste var av særlig interesse for cement-bundne materialer, idet vi ønsket å få et bedre kjennskap til de kjemiske reaksjoner og prosesser som foregår når mørtel og betong utsettes for naturlige, aggressive løsninger, enten ved direkte gjennomgang eller ved rene overflateangrep fra disse. Samtidig håpet vi at forsøkene ville gi oss nyttige informasjoner om holdbarheten for betongkonstruksjoner, slik at man senere, ut fra et gitt kjemisk miljø og egenskaper av materialet forøvrig, kunne få et mere sikkert grunnlag for bedømmelse av konstruksjoners levetid.

I denne artikkelen er det vesentlig lagt vekt på å belyse den måletekniske siden av problemet med permeabilitetsmålinger, og når det gjelder nedbrytningsmekanismen for betongmaterialer har vi hovedsakelig behandlet innvirkningen av rent vann og karbondioksydholdig vann. Senere er det meningen å utvide programmet til også å omfatte andre typer vann, f.eks. vann som inneholder sulfat, magnesiumsalter o.l., særlig med tanke på betongmaterialers bestandighet overfor sjøvann.

Forsøksmetode – utstyr

For å kunne gjennomføre prosjektet var det nødvendig å skaffe tilveie en apparatur som kunne opprettholde konstante trykkforhold i prøvestykkene under hele forsøksperioden. Spesielt gjaldt dette gradienttrykket, da permeabilitetsmålinger var en viktig del av undersøkelsene. Dernest måtte prøvingene være av ikke-destruktiv karakter, slik at prøvestykkene etter endt eksponering kunne tas ut uskadd og underkastes andre typer av prøving, f.eks. trykkprøving. Av hensyn til de kjemiske analyser av det gjennomstrømmende vann, var det også en forutsetning at prøver av dette vannet kun-



Figur 1. Prinsippet for måling av vanngjennomgang og utlutning av betong. ■ Principle for the measurement of water penetration and extraction of concrete.

ne tas ut ved bestemte tidspunkter, slik at de respektive utlutningskurver ble tett belagt med observasjonspunkter. Med utgangspunkt i dette ble det således bygget en apparatur som i prinsipp og virkemåte er gjengitt i fig. 1. Apparaturen er her vist med bare en celle, men består i virkeligheten av 3 stk. celler hvor 3 sylindriske prøvestykker med $D=100$ mm kan prøves samtidig og under samme forhold. Alle metalldele på vannsiden består av korrosjonsresistente materialer og vannreservoarene for de to trykksystemer er av butyl-gummi av hensyn til liten diffusjon av gass gjennom gummiblæren og inn i vannet. Oppløst gass i gjennomstrømningsvannet ville senere kunne bevirke utfelling av gassblærer i prøvestykkene og derved introdusere feil i permeabilitetsmålingene. Prøvens høyde avpasses etter tilslagsart og korntørrelse, maksimum 10 cm. Før prøvestykkene kan monteres i cellene blir de lagt under vann i minst 2 døgn og under redusert trykk. Dette gjøres for å få best mulig definerte tilstander av prøvestykkene, og slik at den vesentlige delen av innestengt luft blir erstattet av vann.

Selve beregningsgrunnlaget for vanngjennomgangstallet eller permeabiliteten er basert på Darcy's lov som vi har valgt å bruke på formen:

$$\frac{Q}{t} = k \cdot \frac{H}{L} \cdot A$$

$\frac{Q}{t}$ = gjennomstrømmet vann i tidsenheten

$\frac{H}{L}$ = trykkgradienten

K = permeabilitetskoeffisienten

A = prøvestykkets areal

På bakgrunn av dette fremkommer permeabilitetskoeffisienten k med benevnningen m/sek, altså hastigheten ved enhetsgradienten

De kjemiske undersøkelser er i sin helhet basert på atomabsorpsjonsspektrografi (Perkin Elmer 290) en metode som er hurtig og tilstrekkelig nøyaktig samtidig som den krever små vannmengder for en total analyse av gjennomstrømmet vann.

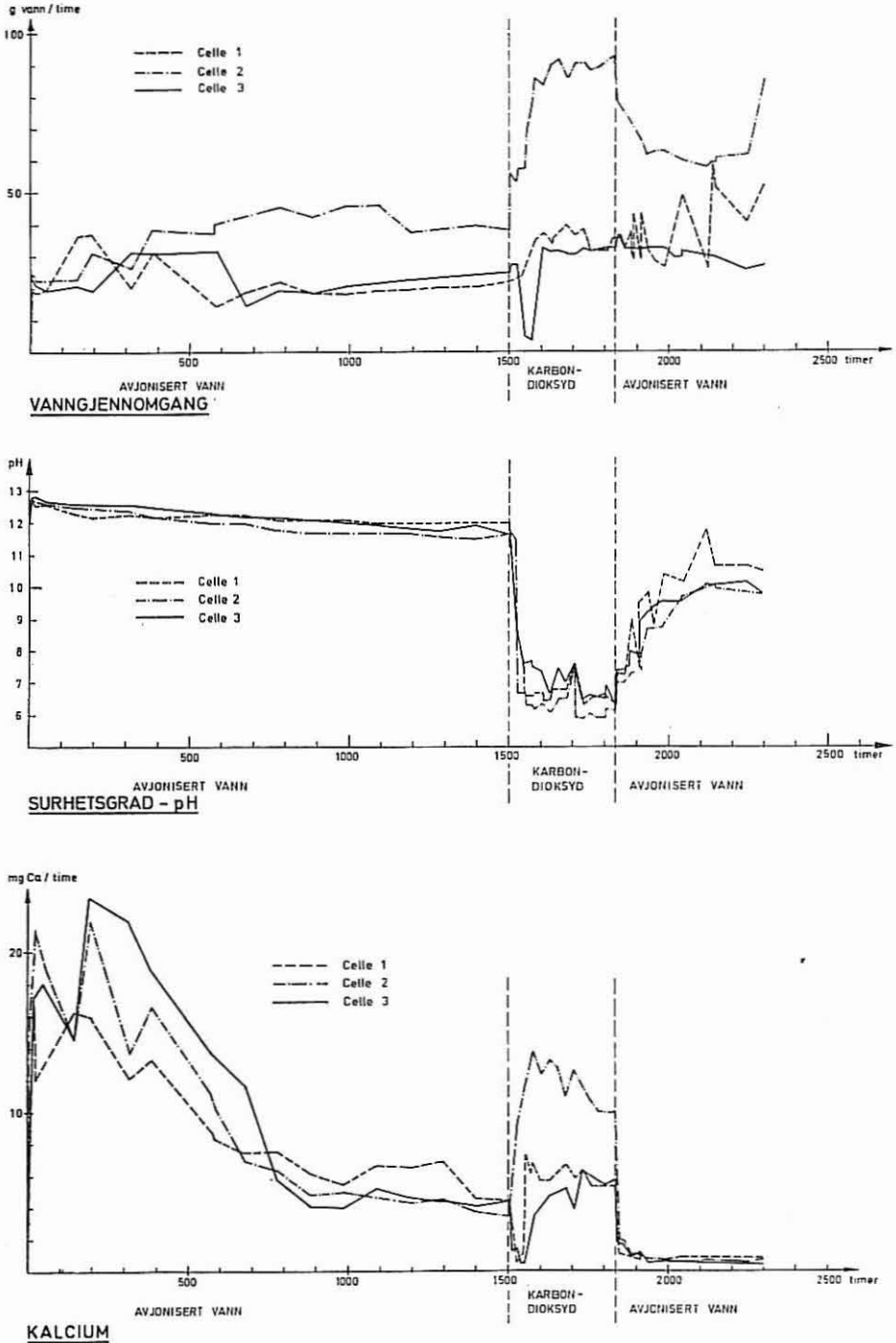
I analyseopplegget er det utført 82 enkelt observasjoner med analyse av vannet fordelt på ca. 2500 timer (se kurvene bakerst) som er elektronisk databehandlet etter et program laget av NBI. Av forståelige grunner er observasjonene tatt meget hyppig i begynnelsen av prøveserien, da det rimeligvis skjer noe med materialet. Senere

er observasjonene noe mere sporadiske, men hele tiden under kontrollerte forhold.

Utførte forsøk – kommentarer

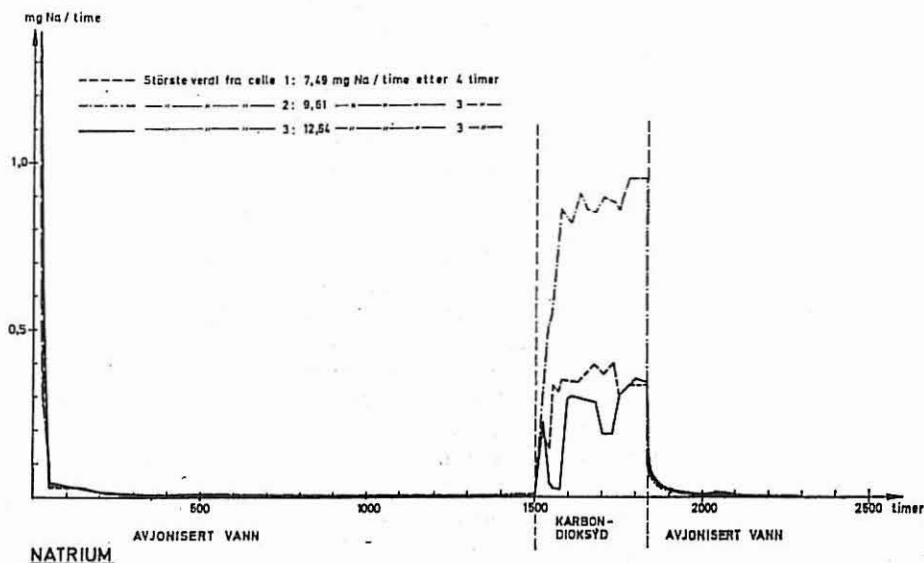
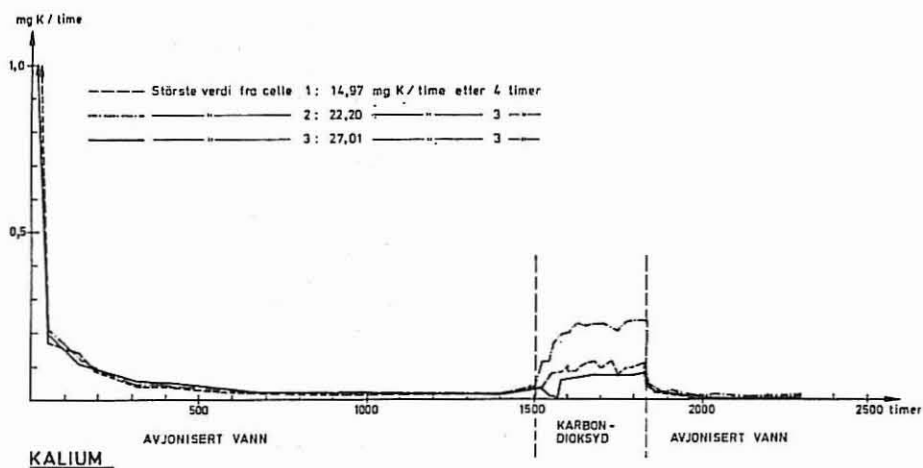
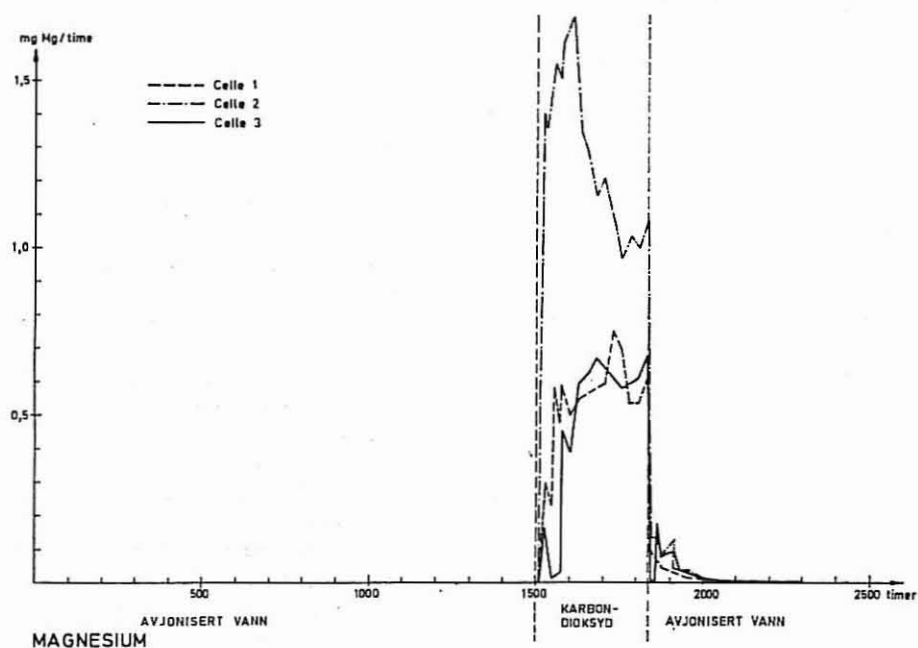
Vanngjennomgang – permeabilitet

I denne serien inngikk dels materialer som reagerte kjemisk med gjennomstrømningsvannet (puss, mørtel, betong) og dels materialer som var inaktive overfor vannet (tegl, Leca, keramiske materialer, etc.). Alle prøvestykkene er boret ut (10 cm ø sylindrerbor) av større enheter – blokker, terninger, plater, etc. — som på forhånd var ferdigherdet og hadde ligget i laboratorieluft i lengre tid. Selve fremgangsmåten og forsøksbetingelsene er de samme for samtlige av materialene i denne serien. Ved måling av vanngjennomgangstallet erfarte vi at vanngjennomgangen avtok jevnt med tiden for alle prøvene, bortsett fra prøvene med naturstein (gneis) som hadde et tilnærmet konstant forløp, eller muligens en svak økende tendens. At vanngjennomgangen avtar som funksjon av tiden er forsåvidt ikke noe nytt, og litteraturen beskriver en rekke tilfeller, særlig i forbindelsen mørtel/betong, hvor vanngjennomgangen kan avta eller øke alt etter prøvens forhistorie. En redusert vanngjennomgang kan således skyldes stoffutfelling både fra vannet og fra materialet, eller at oppløst luft i gjennomstrømningsvannet felles ut i materialet og derved blokkerer. Disse forklaringer synes imidlertid ikke å passe i våre forsøk, idet vi hele tiden har benyttet avionisert og mest mulig gassfritt vann som gjennomstrømningsvæske. Årsaken synes heller ikke å være oppløst stoff fra materialet, siden man har den samme tendens også for inaktive materialer som ikke skulle reagere nevneverdig med vannet. Ut fra disse forsøkene sammenholdt med målinger som er gjort på støpte vannlagrete betongprøver, mener vi forklaringen må ligge i selve porestrukturen og vann-metningsgraden i materialene. I ethvert porøst materiale vil det være en bestemt fordeling av små og store, avsnørte og gjennomgående porer hvor væsketransporten vil foregå og dette vil være bestemmende for strømningsforløpet. Hvordan vannet som bringes i kontakt med et porøst materiale vil fordele seg innover i dette, avhenger av flere forhold:



Figur 2. Utlutningsforløpet av de enkelte ioner som funksjon av tiden. ■ Course of extraction of the individual ions as a function of time.

1. Poresystemets struktur med hensyn til porestørrelser, porefordeling, poreforbindelser
 2. Materialets fukttilstand
 3. Vanntrykket ved overflaten i forhold til lufttrykket i porene
 4. Strømningsretninger
- I hydrofile materialer avtar kapillarenes sugeskraft med økende porediameter og det samme gjør strømningsmotstanden. Når vannet strømmer inn i et materiale på grunn av en trykkgradient, vil materialets sugeskraft være av un-

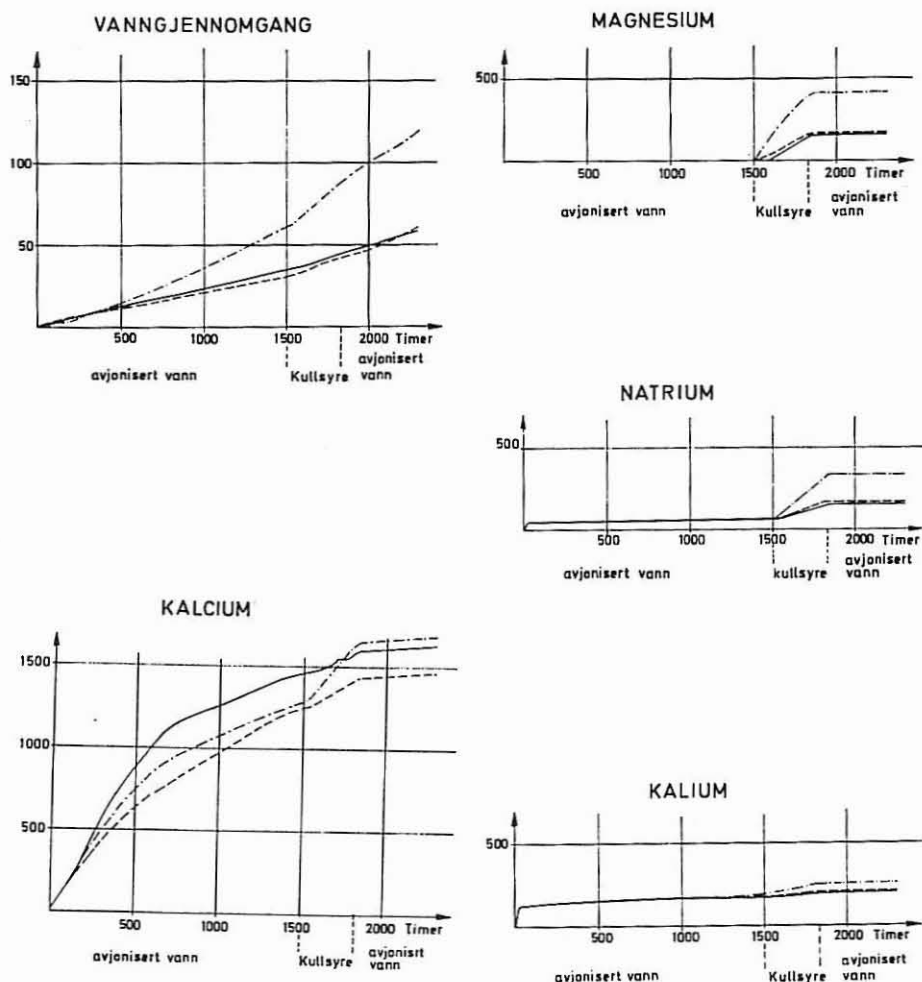


derordnet betydning, og vannet vil strømme hurtigst i de største kapillarene. Gjennomløpende kapillarer med større diametre vil først fylles med vann, og kapillarer med mindre diametre kan blokkeres av menisker, slik at luften ikke unnslipper. Til denne typen hører såkalte sekkeporer der større porer ligger ved enden av trange kapillarer. Men hva vil skje hvis luften blir stengt inne i poresystemet? En trykkøkning i den innesluttende luften vil føre til økt oppløsning av luft i vannet. Ettersom trykkøkningen avhenger av små porestørrelser, er det rimelig å anta at oppløsning av luft særlig foregår i de små porer, men ikke i de aller minste. Der er vannet så sterkt bundet til materialet at evnen til å løse luft er vesentlig redusert. Ettersom luft fra en boble går i oppløsning, vil boblens størrelse avta. Det fører igjen til stigning i trykket og dermed en sterkere tendens til at luften løses. Forholdet ser ut til å være at store bobler vokser på bekostning av små, hvilket vil si at luft som er innesluttet i små porer vil diffundere – eller (oppløst i vannet på annen måte) transporteres til de større porer hvor den avgis. Den på forhånd store boblen vokser, og lufttrykket i den avtar. Ved overføring av en bestemt mengde luft, fra en liten til en stor boble under isoterme forhold, vil volumet av luftmengden øke omvendt i forhold til trykkene, og dette bidrar uten tvil til blokkeringseffekten. Innvirkningen fra innesluttet luft i poresystemet er sterkere jo mindre luft vannet inneholder på forhånd, men totalt sett vil blokkeringseffekten bli større med et luftholdig vann. Disse betraktningene er gjort under forutsetning av isoterme forhold og bibehold av stabilt atmosfærisk lufttrykk.

Om et tørt materiale senkes i vann, vil en stor del av poresystemet forbli luftfylt i første omgang, siden luften på grunn av oppdriften stort sett bare kan unngå i gjennomgående porer over en viss størrelse. Ved å sette et undertrykk på vannet vil ytterligere en del av luften i større porer komme ut på grunn av poreluftens ekspansjon. Luft som er innesluttet mellom menisken som kan ta større belastning enn det vannets undertrykk representerer kan ikke tømmes på denne måten. Fra disse kan luften bare unngå ved

Figur 2. Fortsettelse. ■ Continued.

UTLUTNINGSFORLØPET KUMULATIVT



Figur 3. Utlutningsforløpet kumulativt. ■ Course of extraction, cumulatively.

diffusjon. Om vannet er luftfritt, vil det ha en sterkere tendens til å ta opp luft, spesielt luft innesluttet i mikrokapillarene der trykket er størst. Hvorvidt en blokkering vil skje under disse forhold, vil avhenge av mengde innestengt luft i forhold til gjennomstrømmende vannmengde. Det er sannsynlig at materialet etterhvert vil tømmes for luft, og dermed øker permeabiliteten.

Ut fra det som er sagt til nå, er det åpenbart at vanngjennomgangen for de aktuelle prøveserier må avta med tiden. Grunnen er at prøvestykkene er boret ut av større enheter (plater, blokker,

etc.), og luften i alle typer porer har vært i likevekt med vanlig laboratorieluft. Da man senere skulle erstatte denne luftmengden med vann, lot det seg ikke gjøre for mikrokapillarenes vedkommende, ikke engang om lagring under vann hadde vært foretatt i måneder, kanskje år. Luften i makrosystemet derimot vil lett erstattes med vann, særlig hvis det er gjennomgående kapillar. Når man så senere utsetter prøvene for en trykkgradient, vil vannfronten fortrinnsvis følge makrosystemet som er vannfylt, og luften i mikrokapillarene i samme nivå vil drives ut i de åpne kanaler. Her vil luften enten

kunne løses og felles ut senere eller fortsette som luftblærer for så å sette seg fast ved innsnevninger.

Korrosjonsforsøk med mørtel

For å kunne studere de kjemiske reaksjoner og prosesser som foregår mellom et cement-basert materiale og vannet det er i kontakt med, er kvaliteten av materialet for såvidt av underordnet betydning bare prøvene henger sammen. I de følgende seriene inngår det derfor prøvestykker av mørtel i blandingsforholdet 1:7, altså en meget dårlig mørtel, av hensyn til en rimelig vanngjennomgang i, og en hurtig nedbrytning av prøvestykkene. Av samme grunn er også tilslagsfraksjonen > 4,8 mm og < 0,15 mm blitt fjernet før utstøpningen. Samtlige prøver er lagret og herdet under vann slik at uttørring og karbonatisering ikke har forekommet. Ved forsøkene er det benyttet et gradienttrykk i prøvene tilsvarende 20 m vannsøyle og et allsidig trykk i cellene på 20 m vannsøyle. De første 1500 timene er gjennomført med avjonisert vann, deretter har man kjørt ca. 300 timer med karbondioksydholdig vann (tilsvarende 140 mgCO₂/l) og de resterende ca. 500 timer er kjørt med avjonisert vann.

Resultater og kommentarer

Resultatene av undersøkelsen er gjengitt i figur 2, og viser hvordan utlutningen av de forskjellige ioneslag fordeles seg på de aktuelle tidsrom. For perioden med avjonisert vann er konsentrasjonen i vannprøvene bare betinget av utlutet mengde fra prøvene, mens i kullsyreperioden utgjør konsentrasjonen summen av innholdsstoffene i vannet på forhånd og utlutede mengder fra prøvene. Det kumulative forløp er også gjengitt i diagramform.

Ser man på kurvene for vanngjennomgangen som funksjon av tiden, så viser disse stort sett et konstant forløp i motsetning til de tidligere permeabilitetsmålinger hvor vanngjennomgangen i de samme typer prøver avtok jevnt med tiden — til tross for at prøvestykkene var nøyaktig de samme. Prøvenes forhistorie har denne gang vært en helt annen. De har ikke vært tørre på noe tidspunkt, de er støpte og ikke utboret, og har ikke vært utsatt for CO₂-påvirkning under lagring. Dette har bevirket

at vannfasen i alle typer kapillarer er kontinuerlige, de er ikke blitt avsnørt av luftblærer på noe sted.

Et interessant trekk ved kurvene er at selv om vanngjennomgangen i perioder forandres, så innvirker ikke dette nevneverdig på de utlutede stoffmengder for perioden. Det synes derfor som om tiden, altså den tiden vannet er i kontakt med mineralene, er den viktigste faktor og at man følgelig ved lave gjennomstrømningshastigheter ligger nær opp til metting for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i vannet.

Det er først og fremst utlutningen av kalsium som er av størst interesse. I perioden med avionisert vann vil kalsium lutes ut i form av $\text{Ca}(\text{OH})_2$, som i første fase kvantitativt vil være betinget av den fri mengde portlanditt som er dannet ved avbindingen av cementen. Dette er en ren kjemisk oppløsning som vil kulminere etter kort tid, fra 10 til 20 timer, avhengig av hvor lett tilgjengelig den utkrystalliserte portlanditten er. Etter dette vil nedbrytningen av de hydratiserte cementmineraler ta til, de undergår en hydrolyse med avspaltning av nye mengder med portlanditt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Det samme vil også være tilfelle med de uomsatte faser ved etterhydratiseringen av cementmineralene. Ved avspaltning av CaO til vannet vil det samtidig avspaltes Si, enten i form av vannløselige silikater eller som utfelte SiO_2 -geler.

Kurvene for pH viser en avtagende tendens gjennom hele perioden. Det indikerer at samtlige mineraler nå ligger utenfor sitt stabilitetsområde og er under konstant nedbrytning. Kurvene for kalium og natrium viser et liknende forløp som for kalsium, med et høyt nivå tidlig i perioden som avtar gradvis til et lavt nivå gjennom resten av perioden. Det høye nivået i starten skyldes dels alkalisulfater og dels avbygging av de akkumulerte mineraler gjennom hydrolyse. Stanses forsøkene en viss tid, vil konsentrasjonene både av kalsium, kalium og natrium øke meget raskt til et høyt nivå i vannfasen, og dette må skje ved diffusjonsprosesser. Kurvene for magnesium viser 0 gjennom hele perioden for avionisert vann, og det indikerer at magnesium under de rådende pH-forhold må være utfelt som hydroksyd. Dette kommer

også til uttrykk i kullsyreperioden, idet alt oppsamlet magnesium fra foregående periode nå går i løsning som $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

I kullsyreperioden inntreder det visse forandringer med kurvene, siden det blir større innbyrdes forskjell mellom de tre cellene. Dette gjelder såvel mengden av gjennomstrømmet vann (pH) som mengden av utlutede ioner. Først inntreder et bratt fall i kurvene for kalsium; dette tolkes dithen at man får et overtrekk av kalsiumkarbonat på de opprinnelige mineraler, og derved vil disse ligge beskyttet som pansrede relikter. Etter denne "kalsiumdepresjonen" øker så kalsiuminnholdet relativt raskt som tegn på at det kullsyreholdige vannet nå overtar nedbrytningen av mantellagret, senere også av de andre mineralene. At celle nr. 2 har et noe annet forløp enn de to andre, kan bero på at vanngjennomgangen her er høyere, dermed vil også den totale mengde av aggressiv CO_2 være høyere. Økningen av magnesium i kullsyreperioden skyldes som tidligere nevnt det utfelte magnesiumhydroksyd som nå går i løsning i form av magnesiumbikarbonat $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. For kalium og natrium er det ingen slik effekt å spore – den mengden som går inn på prøvestykke- ne går også ut igjen.

Perioden som følger med avionisert vann, bevirker at forløpet går tilbake til omtrent det nivået man hadde før. Magnesium forsvinner, dvs. det er en liten etterslep på grunn av en noe svakere stigning i pH. Vanngjennomgangen er den samme, og kalkutlutningen ligger adskillig lavere, fordi den siste resten av CO_2 -perioden har bevirket utfelling av kalsiumkarbonat i porene. Derved vil kalsiummengden i vannet nå være betinget av løseligheten av CaCO_3 i rent vann, samt av diffusjonen av Ca^{++} ioner som foregår fra det indre i massen.

De andre ionene som Fe, Al og Si er ikke systematisk analysert i forbindelse med denne serien, men vi har foretatt kontroller hele tiden og funnet at disse ikke er til stede i nevneverdig omfang og at de derfor må foreligge utfelt inne i prøvene.

Sluttbemerkninger

Forsøkene har vist at apparaturen, metoden, er fullt ut anvendbar både for

permeabilitetsmålinger og for akseletert prøving av materialene, dersom disse undergår kjemiske forandringer med gjennomstrømningsvæsken. Vanngjennomgangen i porøse materialer synes å være avhengig av materialenes lagringsbetingelser i så måte at vanngjennomgangen avtar med tiden og til dels stopper opp, hvis materialene er herdet i luft. For mørtel og betong innebærer dette at konstruksjoner som er avbundet i luft, vil få en sterkt redusert vanngjennomgang når de senere utsettes for trykkgradient. Dette på grunn av tetningseffekten av innstengt luft i mikroporsystemet som vil blokkere transportveiene. For konstruksjoner som er avbundet under vann, vil hele poresystemet være vannmettet og vanntransporten kan foregå uhindret selv ved små gradienter. Det samme vil også være tilfelle for konstruksjoner som er avbundet i luft og som senere utsettes for store vanntrykk eller senkes ned på store dyp. Innstengt luft i materialet vil på grunn av trykket løses i vannet og transporten av oppløst materiale vil kunne foregå uhemmet. Dette har uten tvil betydning for bestandigheten av konstruksjoner som senkes på store havdyp.

Forsøkene har videre vist at for bløte vanntyper vil utlutet mengde kalk fra de kalsiumholdige mineraler være uavhengig av vannets strømningshastighet. Avionisert vann og grunnvann som er særlig rikt på karbondioksyd vil løse ut omtrent like mye kalk fra betong. Regnvann er således det mest skadelige av alle naturlige vanntyper.

Vanntyper med store mengder aggressiv karbondioksyd vil bevirke at kalsiumkarbonat felles ut i hele dybde-tverrsnittet så lenge betingelsene for utfelling er tilstede. Senere vil det utfelte gå i løsning igjen som $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Nedbrytningsmekanismen av cementbundne materialer synes å være av en type tilsvarende selektiv korrosjon, idet kalsium, magnesium, kalium og natrium går i løsning som ioner og forlater systemet, mens de forbindelser som ut fra løselighetsforhold ikke kan eksistere i løsning blir tilbake og rekrystalliserer. Den opprinnelige struktur vil til en viss grad opprettholdes slik at vanngjennomgangen ikke endres ve-

sentlig, men styrken er gått tapt. Ved demonteringen av prøvestykkene fant man på overflaten, der vannet var gått inn, en mengde små krystallansamlinger som tydelig var nydannet og hadde vokst i gradientens retning. Disse krystaller var uløselige i syre.

Summary

The investigation deals with problems in connection with water penetration in different materials under influence of external water pressure differences. An apparatus has been designed and constructed for determining the permeability coefficient of materials. At the same time we have made studies

on the leaching effect of materials which react chemically with the penetration medium (water). Permeability tests on several materials have been performed and the deterioration effect on cement based material has especially been studied in connection with pure water and water with dissolved carbon dioxide. Test series of mortar specimens have been exposed for several thousand hours and the leaching mechanism of cement minerals has been measured as a function of the time.

The main findings are:

- The permeability decreases with time:

The main reason assumed to be precipitation of air bubbles from the micro pores.

- The quality of dissolved compounds are not dependent of the quantity of the penetrated water.
- The deterioration of the mortar is caused by a type of corrosion similar to selective corrosion.

Forfattere:

Cand real Arne Kjennerud
Norges byggforskingsinstitutt
Forskningsveien 1
Oslo 3

Utgitt av Biblioteket ved
NORGES BYGGFORSKNINGSINSTITUTT



98YJ00582