Studie úrovně korozního poškození skelných vláken v textilní skelné výztuži při expozicích simulující pórové roztoky betonu

Study of damage extent to glass fibre in glass-fibre fabric reinforcement during exposure simulating concrete pore solution

Pokorný P.¹, Bouška P.¹, Bittner T.¹, Kolísko J.¹, Vokáč M.¹, Mandlík T.¹, Müllerová J.²

¹ ČVUT – Kloknerův ústav

² TU Liberec – Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace

E-mail: Petr.Pokorny@vscht.cz

Článek posuzuje prostřednictvím technik FT-IR a SEM/EDS úroveň korozního poškození kompozitní textilní skelné výztuže v prostředích simulující pórový roztok betonu (odstupňované pH: 12,6; 13,0 a 13,5), pórový roztok zkarbonatovaného betonu (pH: 8,1) a zkarbonatovaného betonu kontaminovaného chloridovými anionty (pH: 8,1+Cl⁻). Ověřován byl rovněž vliv koroze na pevnost v tahu segmentovaných textilních skelných vláken a zjišťován byl rovněž specifický druh ochranného organického povlaku na skelných vláknech. Výsledky vypovídají o průkazném lokálním korozním poškození sledovaných vzorků pouze při pH 13,5 a naopak vysokou stabilitu v prostředích simulujících zkarbonatovaný beton a zkarbonatovaný beton kontaminovaný chloridovými anionty. Práce rovněž poukazuje na nerovnoměrnost vyloučeného ochranného organického povlaku s lokalizovanou pórovitostí, která souvisí s výše zmíněným korozním poškozením. Korozní poškození se v FT-IR spektrech projevuje změnami v zastoupení píků signalizujících hydrolyzu ochranného organického povlaku a výskytem píků označujících přítomnost korozních produktů bohatých na Ca²⁺.

The paper evaluates extent of corrosion damage to composite glass-fibre fabric reinforcement in environment simulating concrete pore solutions (pH 12.6, 13.0, 13.5) and carbonated concrete contaminated with chlorides (pH 8.1 + Cl⁻) using the FT-IR and SEM/EDS techniques. Also, the effect of corrosion damage on tensile strength of segmented glass fibre as well as the presence of specific protective organic coating on glass fibre were studied. The results demonstrate local corrosion damage of samples at pH 13.5 and on the other hand high stability in environment simulating carbonated concrete and carbonated concrete contaminated with chlorides. The study also suggests unevenness of organic coating with occurrence of localized porosity which is related to aforementioned corrosion damage. Corrosion damage in FT-IR spectra manifests by changes in peaks signalling hydrolysis of protective organic coating and occurrence of peaks suggesting presence of Ca²⁺ rich corrosion products.

ÚVOD

Korozní poškození konvenční soustředné ocelové výztuže betonu je stále nejzásadnějším korozním problémem současnosti. Je to právě koroze výztuže, která úzce limituje životnost železobetonové konstrukce [1]. Avšak na konvenční výztužnou ocel betonu je možné aplikovat obvyklé způsoby protikoroze ochrany, které našly široký aplikační ráz při prodlužování životnosti ocelových profilů při expozici v atmosférických podmínkách, v podmínkách půdní koroze nebo specifické koroze ve vodném prostředí. Nicméně účinnost některých těchto opatření je při provozování železobetonových konstrukcí minimální [1, 2].

Prodlužování životnosti železobetonových konstrukcí v případě karbonatce betonu, případně jeho kontaminaci chloridovými ionty (rozmrazovací posypové soli), je možné (v praxi nejčastěji aplikované) zvyšováním krycí vrstvy betonu. S jistou úspěšností lze využít i katodickou protikoroze ochranu (preventivní forma), nicméně tu nelze aplikovat vždy a její nasazení je ekonomicky náročné. Naopak o účinnosti použití inhibitorů koroze výztuže v betonu panují spory. Ukazuje se totiž, že tento způsob protikoroze ochrany nemusí být příliš spolehlivý [3-5]. Rovněž protikoroze ochrana povrchu výztuže povlaky je možná a v případě kvalitní neporézní struktury povlaku účinná, nicméně epoxidem nebo povlakem žárového zinku chráněná konvenční

výztuž může (mimo jiné) vykazovat značně sníženou soudržnost s betonem [6, 7].

Z těchto důvodů se stále diskutuje alespoň lokální využití nekonvenční, tj. nekovové výztuže. Posuzování mechanických vlastností a chemické odolnosti takových výztuží v betonu je zároveň studováno vývojem novodobých kompozitních cementových stavebních materiálů jako je vysokohodnotný beton (HPC) a ultra-vysokohodnotný beton (UHPC) s mimořádnými mechanickými vlastnostmi. Skladby s užitím těchto betonů již mají aplikační potenciál i na území ČR [8, 9].

Mezi soustřednou nekonvenční výztuž betonu obvykle řadíme výztuhy na bázi textilních skelných vláken, výztuž bazaltovou, výztuž z uhlíkových vláken nebo z vláken aramidových. Mezi rozptýlenou nekonvenční výztuž řadíme komponenty z termoplastů, především pak z polypropylenu a polyvinylacetátu [9, 10].

Dle ekonomických kritérií se nejvíce využívá soustředná výztuž v podobě textilní skelné výztuže (tzv. „TRC“ – Textile Reinforced Concrete) [10].

Obvykle se textilní skelná výztuž vyrábí z uspořádaných propletených svazků skelných vláken z alkali-rezistentního skla (v utaveném skle je přítomno minimálně 18 hm. % ZrO_2 , dále obsahuje velmi málo Al_2O_3 (cca 0-3 hm. %), CaO cca 0,8-5 hm. %, Na_2O přibližně 8-17 hm. %, SiO_2 je 51-61 hm. %, BaO je cca 1,5-13 hm. %, často obsahuje malé podíly K_2O a B_2O_3) [11, 12]. Systém soustředných skelných vláken typických vzorků textilní skelné výztuže betonu je dobře patrný z příčného

řezu při sledování na rastrovacím elektronovém mikroskopu (viz Obr. 1. a Obr. 2.). Takovéto svazky jsou dále povlakovány různými organickými povlaky ke zvýšení ochrany jejich skelného povrchu vůči působení alkalického pórového roztoku betonu. Organické povlaky zároveň mírně zvyšují mechanické vlastnosti a kompaktnost kompozitní výztužné vložky. Dodávána na trh je ve formě 2D sítí (viz Obr. 3.) nebo rovingu (provazce; viz Obr. 4.) [13-15].

Potenciál využití textilní skelné výztuže je kvůli nízké hmotnosti a zvýšené odolnosti vůči karbonataci a korozi vyvolané působením chloridových aniontů velmi široký. Kombinace textilní skelné výztuže s betonem třídy HPC nebo UHPC lze aplikovat například při realizaci fasádních obkladů, ztraceného bednění nebo při výstavbě tenkých skořepinových konstrukcí.

Pórové roztoky betonu představují svým vysokým pH (kolem 13) značně agresivní prostředí, které může při dlouhodobé expozici účinně narušovat spojitost soustředných skelných vláken za vzniku lomů (korozní praskání skel).

V tomto článku se autoři zaměřili na studium míry korozního poškození skelných vláken v 2D textilní skelné výztuži („rohože“) při expozicích v prostředích simulujících reálný beton, zkarbonatovaný beton a zkarbonatovaný beton kontaminovaný nadkritickým množstvím chloridových aniontů. Doba expozice byla zvolena jako ultimátní kritérium zkoušky a měla zobrazovat vrcholný vliv dlouhodobě působícího korozního

Obr. 1. SEM soustředných skelných vláken v matrici textilní skelné výztuže – menší zvětšení

Fig. 1. SEM image of concentric glass fibre in glass-fibre fabric reinforcement matrix – small magnification

Obr. 2. SEM soustředných skelných vláken v matrici textilní skelné výztuže – větší zvětšení

Fig. 2. SEM image of concentric glass fibre in glass-fibre reinforcement matrix – high magnification

Obr. 3. Typický vzhled 2D síťoviny textilní skelné výztuže
Fig. 3. Typical appearance of 2D glass-fibre fabric

Obr. 4. Typický vzhled rovingu (provazce) textilní skelné výztuže
Fig. 4. Typical appearance of glass-fibre fabric reinforcement roving (strand)

prostředí na fyzikální a fyzikálně-chemické vlastnosti textilní skelné výztuže jako kompozitního materiálu.

V navazujících souvislostech je studována ochranná vlastnost organického povlaku v alkalických prostředích.

V rámci řešení grantového projektu byla pozornost zaměřena na typický příklad komerčně dostupné 2D síťové („rohože“) textilní skelné výztuže.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci zkoušení fyzikálních a fyzikálně-chemických vlastností 2D textilní skelné výztuže byla síťovina segmentována na celkem 2 druhy vzorků. Jednotlivé segmenty vzorků byly vyrobeny pouze z 2D síťoviny (viz Obr. 3.). První druh segmentu (čtvercová síťovina o rozměrech přibližně 110×110 mm – viz Obr. 5.) byl určen pro expoziční zkoušky v modelových pórových roztocích a následnou analýzu míry degradace povlaku prostřednictvím FT-IR a rastrovací elektronové mikroskopie SEM/EDS. U druhého segmentu vzorku podélně segmentovaného provazce (dělení ve směru osnovy) délky cca 400 mm byla po expozičních zkouškách ověřována pevnost v tahu ($F_{\max}$). Před expozicí byly u těchto segmentů zalepeny řezné hrany provazce na každé straně dvousložkovým epoxidem, aby se agresivní roztoky nedostávaly pod ochranný organický povlak.

Obr. 5. Příklad segmentu textilní skelné výztuže určeného pro expozici v modelových pórových roztocích s následnou analýzou na FT-IR a SEM (rastrovací elektronovou mikroskopií)
Fig. 5. Example of glass-fibre fabric segment for exposure in model pore solution for FT-IR and SEM/EDS analysis

Všechny vzorky byly exponovány po dobu 2 až 5 týdnů v modelových pórových roztocích betonu (viz Obr. 6.). V každém modelovém pórovém roztoku betonu byly exponovány celkem dva vzorky síťoviny (analýza míry degradace (stárnutí) ochranného organického povlaku a skelných vláken; doba expozice 2 a 5 týdnů) dále pak celkem 10 paralelních vzorků provazců, přičemž u každé pětičky provazců byla po expozici ověřována pevnost v tahu. Umístění provazců do čtvercových boxů (Obr. 6.) bylo realizováno jejich ohybem podél stěn boxu, síťoviny byly umístěny vprostřed boxu s cílem maximalizace expoziční plochy. Experiment probíhal za laboratorní teploty.

Obr. 6. Expozice textilní skelné výztuže v modelových pórových roztocích betonu o různém pH a různé kontaminaci (CO_2 , Cl^-) v plastových boxech

Fig. 6. Exposure of glass-fibre fabric reinforcement in model pore solutions of various pH and different contamination agents (CO_2 , Cl^-) in plastic containers

Modelové pórové roztoky čerstvého betonu byly vytvořeny s pH 12,6 (modelující teoretický beton; cement bez obsahu oxidů alkalických kovů; nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 13,0 (modelující reálný beton; cement s obvyklým obsahem oxidů alkalických kovů; nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s přídavkem KOH) a 13,5 (modelující reálný beton; cement s vyšším obsahem oxidů alkalických kovů; nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s přídavkem KOH).

Modelové pórové roztoky simulující degradovaný beton zahrnovaly roztok o pH 8,1 (modelující zkarbonatovaný beton; nasycený roztok CaCO_3) a následně roztok o pH 8,1 s přídavkem Cl^- (modelující zkarbonatovaný beton; nasycený roztok CaCO_3 s přídavkem 5 hm. % Cl^- ve formě NaCl).

Hodnoty pH byly pro jednotlivé roztoky evidovány prostřednictvím skleněné pH elektrody InoLab_IDS Multi 9420:WTW.

Před a po expozicích byl ochranný organický povlak podroben analýze prostřednictvím FT-IR na přístroji NICOLET iZ10 s mikroskopem iN10 technikou ATR na krystale z Ge (knihovna spekter NIST). Snímání probíhalo vždy ve středech síťových segmentů vzorků. Snímání povrchu a příčného řezu vzorků před a po expozicích probíhalo na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN Vega 3-LMU.

Zatěžovací zkoušky (stanovení rozdílu v pevnostech mezi referenčními a exponovanými vzorky) provazců probíhaly na zatěžovacím stroji TIRA TEST 2300 (S12002M) viz Obr. 7. Vzorky byly zatěžovány rovnoměrným nárůstem deformace rychlostí 0,05 mm/s. Zaznamenávána byla především síla při porušení vzorku, druh porušení a změna vzdálenosti mezi dvěma body na vzorku na zkušební bázi 95 mm. To umožňuje dále usuzovat i na případnou změnu modulu pružnosti zkoušených vzorků. Tato změna se ovšem nepodařila prokázat.

Obr. 7. Uspořádání tahové zkoušky jednoho segmentu vláken na sklo-textilní výztuže

Fig. 7. Tensile strength measurement setup

VÝSLEDKY A DISKUZE

Dle FT-IR spektrometrie jsou skelná vlákna upevněna do tvaru sítě použitím polyesterových vláken (bez bližší specifikace). Polyesterová vlákna jsou v textilním průmyslu již značnou dobu velmi oblíbená díky svým mechanickým vlastnostem a malé navlhavosti. Vůči působení silných kyselin jsou odolná a silné alkalické roztoky rozrušují pouze jejich povrchovou vrstvu [16].

Pomocí FT-IR spektrometrie byl každý vzorek přeměřen vždy celkem třikrát. Před měřením byly vzorky vysušeny v sušárně (24 hodin; 50 °C).

Jako ochranná vrstva (povlak) na skelných vláknech je použita melamin-formaldehydová, nebo melamin-urea (močovinová)-formaldehydová pryskyřice (viz Obr. 8. a Obr. 9.). Tuto skutečnost potvrzují charakteristické absorpční pásy v oblasti vlnových 3460-3100 cm⁻¹ (charakteristické pro primární aminy), dále pak absorpční pásy v oblasti 2900 cm⁻¹ (alifatické uhlovodíky C-H), v oblasti 1530 cm⁻¹ (C=N – triazinyl) a cca 813 cm⁻¹ (triazin) [17, 18]. Ve spektru nestárnutých vzorků se rovněž objevují charakteristické absorpční pásy typické pro alkalirezistentní sklo. Jedná se především o pásy v oblasti vlnových 1200-800 cm⁻¹ („silica vibration“). Specifické absorpční pásy pro alkalirezistentní sklo („AR“) jsou v oblasti vlnových 895-900 cm⁻¹ a 950-979 cm⁻¹, tyto vlnovky charakterizují odezvu Si-O-Zr [20-23].

Melamin-formaldehydová pryskyřice patří do skupiny reaktoplastů (dříve používán termín pryskyřice) do podskupiny aminoplastů (aminopryskyřic) s nejbližší specifikací čisté aminopryskyřice nebo směsné aminopryskyřice (melamin-urea (močovinová)-formaldehydová pryskyřice). Melamin-formaldehydová pryskyřice má obecně lepší chemickou odolnost, než častěji používaná močovino-formaldehydová pryskyřice. Dále má rovněž vyšší teplotní odolnost a nižší navlhavost. Nicméně z obecného hlediska je rovněž i odolnost melamin-formaldehydových pryskyřic vůči působení silných kyselin a silných zásad omezená. Dlouhodobá stabilita je prokázána pouze pro zředěné roztoky silných kyselin a zásad [24, 25].

Tloušťka povlaku aminopryskyřice na vláknech je značně nerovnoměrná, svědčí o tom různá výška píků signalizujících přítomnost SiO₂ ze sklářského kmene soustředných skelných vláken. Je nezbytné zdůraznit, že studované alkalirezistentní sklo nebude zcela přesně odpovídat FT-IR spektru krystalického SiO₂, neboť skelný materiál je ze své podstaty amorfni a obsahuje další binární oxidy. Výška pásů je vždy hodnocena v poměru k výšce pásů pryskyřice. Lze předpokládat, že dochází k hydrolyze pryskyřice a ta se stává rozpustnou ve vodném prostředí a její vrstva na výztuži se ztenčuje, či narušuje vznikajícími póry.

Obr. 9. Příklad idealizované struktury melamin-formaldehydové pryskyřice [19, 23]

Fig. 9. Example of idealized melamin-formaldehyde resin structure [13, 23]

Obr. 8. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži dokazující přítomnost melamin-formaldehydové pryskyřice a její nerovnoměrné tloušťky; referencemi jsou rozuměny nestárnuté vzorky

Fig. 8. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement proving presence of melamin-formaldehyde resin and also showing its unevenness; references are unaged samples

Na Obr. 10. je FT-IR spektrum vzorku exponovaného v modelovém pórovém roztoku o pH 12,6 (2 týdny expozice). Proběhly celkem 3 paralelní měření FT-IR spekter různých míst vzorku a výsledky byly opět porovnány s knihovnou spekter pro čisté látky SiO₂ a melamin-močovino-formaldehydová pryskyřice. Z naměřených spekter v tomto prostředí je zřejmé, že

technika FT-IR neodhalila žádné změny a spektrum je obdobné jako spektrum nestárnutého vzorku.

Při studiu obdobně naměřeného spektra při stárnutí vzorků v prostředí o pH 13,0 (2 týdny expozice) se objevují v FT-IR spektru povlakovaného alkalirezistentního skla rozdíly (viz Obr. 11). V oblastech vlnových 3500-3100 cm⁻¹ dochází ke snižování intenzity seskupení piků a

Obr. 10. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži po dvou týdnech expozice v modelovém pórovém roztoku při pH 12,6

Fig. 10. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement after 2-week exposure in model pore solution of pH 12.6

Obr. 11. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži po dvou týdnech expozice v modelovém pórovém roztoku při pH 13,0

Fig. 11. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement after 2-week exposure in model pore solution of pH 13.0

toto seskupení se rozšiřuje. Lze se domnívat, že tato reflexe absorpčních pásů při těchto vlnočtech signalizuje lokální hydrolyzu ochranné pryskyřice. Předpokládanou hydrolyzu pryskyřice podporují změny absorpčních pásů rovněž v oblasti 2900 cm^{-1} (pokles píku), které signalizují snížení odezvy z alifatického uhlovodíkového řetězce

pryskyřice. Teorii lokální hydrolyzy podporují ztelnější změny v oblasti cca 1700 cm^{-1} , které signalizují odezvu OH (deformační vibrace) skupiny. Červené spektrum naměřené u tohoto vzorku poukazuje na nerovnoměrnost vyloučeného povlaku pryskyřice a to v oblasti vlnočtu 1000 cm^{-1} , kde se objevuje silný pík valenční vibrace

Obr. 12. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži po dvou týdnech expozice v modelovém pórovém roztoku při pH 13,5 (značení a, b, c, je pro 3 paralelní měření na celkem třech místech vzorku)

Fig. 12. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement after 2-week exposure in model pore solution of pH 13.5 (a, b, c spectra show 3 parallel measurements on different locations of the specimen)

Obr. 13. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži po dvou týdnech expozice v modelovém pórovém roztoku při pH 8,1 bez přidavku chloridových aniontů

Fig. 13. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement after 2-week exposure in model pore solution of pH 8.1 without added chlorides

Si-O-Si (podkladové skelné vlákno). Toto znamená, že v této oblasti buď pryskyřice má výrazně nižší tloušťku, nebo tloušťka pryskyřice byla oslabena hydrolyzou v alkalickém expozičním prostředí.

Značný stupeň degradace ochranného organického povlaku je patrný při expozici v modelovém pórovém roztoku o pH 13,5 (2 týdny expozice – viz Obr. 12.). Patrný je opět nárůst intenzity absorpčních pásů v oblasti

Obr. 14. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži po dvou týdnech expozice v modelovém pórovém roztoku při pH 8,1 s přidavkem chloridových aniontů

Fig. 14. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement after 2-week exposure in model pore solution of pH 8.1 with added chlorides

Obr. 15. FT-IR spektrum organického ochranného povlaku na textilní skelné výztuži po pěti týdnech expozice v modelovém pórovém roztoku při pH 12,6 a 13,5 (2. série značí expozici po 5 týdnech)

Fig. 15. FT-IR spectrum of protective organic coating on glass-fibre fabric reinforcement after 5-week exposure in model pore solution of pH 12.6 and 13.5 (2. série shows results from 5-week exposure)

3500-3100 cm^{-1} , který opět signalizuje hydrolyzu organického povlaku. Obdobně jako v předešlém případě dochází rovněž ke snížení intenzity absorpce alifatického řetězce v oblasti 2900 cm^{-1} . V tomto případě se ovšem objevuje absorpční pík v oblasti 1550-1510 cm^{-1} , který signalizuje vznik vazby CO–NH v makromolekule pryskyřice, značící její hydrolyzu. Ve spektru je rovněž výraznější posun absorpčních pásů v oblasti 1000 cm^{-1} do oblasti nižších vlnových délek. Tato skutečnost jednoznačně signalizuje vyloučení fází bohatých na Ca^{2+} na povrchu studovaného vzorku. Jedná se buďto o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sedimentovaný na povrchu, CaCO_3 , který vzniká karbonací z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prostřednictvím vzdušného CO_2 , případně křemičitany vápenaté, které se vytvářejí jako korozní produkty stárnutí skla.

Při studiu spekter získaných při expozici vzorků v modelovém pórovém roztoku zkarbonatovaného betonu (pH 8,1 – Obr. 13.) nebyly nalezeny diskutovatelné rozdíly oproti nestárnutým vzorkům. Opět se jednalo o 2 týdny exponované vzorky.

Naopak rozdíly jsou patrné při expozici vzorků (2 týdny) za stejného pH ale s přidavkem chloridových aniontů (simulace zkarbonatovaného betonu kontaminovaného chloridovými anionty) viz Obr. 14. Opět se ve spektru objevují změny signalizující hydrolyzu makromolekulárního řetězce pryskyřice. Absorpční pík v oblasti 1550-1510 cm^{-1} (signalizující vznik vazby CO–NH) a zvyšují se reflexe vazeb Si–O–Si při nízkých vlnových délkách.

Všechny výše uvedené změny jsou umocněny při pětítýdenních expozicích v modelových pórových roztocích o pH 12,6 a pH 13,5 (viz Obr. 15.). Především jsou zřetelnější absorpční píky korozních produktů bohatých na Ca^{2+} (viz výše).

Obr. 16. Vzhled povrchu textilní skelné sítě síťového neexponovaného segmentu

Fig. 16. Appearance of glass-fibre netting of unexposed segment

Dle výsledků SEM povrchu exponovaných vzorků (rastrovací elektronová mikroskopie s EDS prvkovou analýzou) jsou na povrchu exponovaných vzorků, především při expozicích v prostředí o pH 13,5, zřejmě krystaly fází bohatých na Ca^{2+} (případně konglomeráty s vykrystalovanými částicemi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a KOH), ovšem zastoupeny mohou být i křemičitany vápenaté (korozní produkty stárnutí skla). Výskyt fází bohatých na Ca^{2+} na povrchu exponovaných vzorků je jednoznačně lokalizovaný. Při vzájemné korelaci tohoto zjištění s výsledky FT-IR (viz výše) je zřejmé, že degradace skelné sítě může být vyvolána jednak lokalizovanou pórovitostí ochranného povlaku z aminopryskyřice (srovnej Obr. 16. a Obr. 17. – Obr. 18.) a rovněž i lokální hydrolyzou. K Obr. 17. a Obr. 18. jsou přiřazeny tabulky (Tab. 1. a Tab. 2.)

Obr. 17. Vzhled povrchu textilní skelné sítě síťového segmentu exponovaného při pH 13,5 po dvou týdnech expozice – I. snímek

Fig. 17. Appearance of glass-fibre netting surface after 2-week exposure at pH 13.5 – image 1

Tab. 1. Výsledky EDS analýzy plošného prvkového zastoupení v oblasti vymezené na Obr. 17 / Results of EDS analysis surface elementary representation in the region defined in Fig. 17

Prvek	Zastoupení [hm. %]
Si	12,8
Ca	3,7
Na	3,4
K	2,6
Cl	0,5

jednotlivých bodových analýz precipitovaných konglomerátů s obsahem křemíku (expozice při pH 13,5). Ze snímku 19 (Obr. 19.) a přiřazené tabulky (Tab. 3.) vyplývá, že EDS nedetekuje atomy křemíku z podkladu (skelná vlákna) ani z podpovrchu vykrytalizovaného konglomerátu (v tomto případě konglomerát na bázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a KOH – zbytky expoziční lázně). Pnutí expandujících krystalů konglomerátů křemičitanů v pórech rozrušuje ochranný organický povlak a usnadňuje vlastní degradační proces v blízkosti primárních nespojitostí povlaku. Významnější poškození lze sledovat na Obr. 20. Alkalirezistentnost skelných vláken ve studované textilní skelné výztuži je omezená a lze tedy konstatovat, že zvýšené lokalizované napadení je sledováno při pH 13,5.

SEM/EDS analýza exponovaných vzorků probíhala v režimu plošná prvková analýza, je nutné podotknout, že přesnějších výsledků analýzy by bylo dosaženo při bodové analýze jednotlivých vyloučených krystalů.

Na hydrolýzu mají evidentně vliv i chloridové anionty. Je nutné však zdůraznit, že dané výsledky nesvědčí o fatálním poškození skelné výztuže a i v případě negativních výsledků se jedná o mírné korozní napadení.

Po provedení zkoušek pevnosti v tahu ($F_{\max}$ [N]) vždy na 9 paralelních vzorcích exponovaných ve výše zmíněných agresivních prostředích se opět ukazuje negativní vliv rostoucího pH (viz Obr. 21. a souhrnně pak Obr. 22.). Při pH 13,5 dochází k evidentnímu

Obr. 18. Vzhled povrchu textilní skelné sítě síťového segmentu exponovaného při pH 13,5 po dvou týdnech expozice – II. snímek

Fig. 18. Appearance of glass-fibre netting surface after 2-week exposure at pH 13.5 – image 2

Obr. 19. Vzhled povrchu textilní skelné sítě síťového segmentu exponovaného při pH 13,5 po dvou týdnech expozice – III. snímek

Fig. 19. Appearance of glass-fibre netting surface after 2-week exposure at pH 13.5 – image 3

Tab. 2. Výsledky EDS analýzy plošného prvkového zastoupení v oblasti vymezené na Obr. 18 / Results of EDS analysis surface elementary representation in the region defined in Fig. 18

Prvek	Zastoupení [hm. %]
Si	15,2
Ca	4,6
Na	4,6
K	2,8
Cl	0,7

Tab. 3. Výsledky EDS analýzy plošného prvkového zastoupení v oblasti vymezené na Obr. 19 / Results of EDS analysis surface elementary representation in the region defined in Fig. 19

Prvek	Zastoupení [hm. %]
Si	0
Ca	11,6
Na	1,9
K	18,4
Cl	0

zeslabení pevnosti skelných vláken. Toto zeslabení je vyvoláno korozním napadením skelného skeletu, které se externě projevuje vznikem křemičitých konglomerátů na povrchu exponované textilní skelné výztuže (viz výše). Délka expozice nemá tak zásadní vliv jako hodnota pH. Obdobně jako výsledky FT-IR a SEM/EDS, rovněž zkoušky pevnosti jednoznačně prokazují, že i dlouhodobá expozice v modelových pórových roztocích

Obr. 20. Snímek zobrazující lokální popraskání ochranného organického povlaku – expozice po 2 týdnech při pH 13,5
Fig. 20. Image showing local cracking of protective organic coating – 2-week exposure at pH 13.5

Obr. 21. Ukázka dvojice pracovních diagramů pro referenční (neexponovaný) segment a exponovaný segment (pH 13,5 – 2 týdny expozice) textilní skelné výztuže
Fig. 21. Example of two work diagrams for reference (unexposed) segment and segment exposed for 2 weeks at pH 13.5

simulujících zkarbonatovaný beton (pH 8,1) a zkarbonatovaný beton kontaminovaný chloridovými anionty (8,1 + Cl⁻) nemá na pevnost textilní skelné výztuže vliv. Vliv chloridových aniontů na poškození skelných vláken se v tomto případě neprokázal.

Obr. 22. Sloupkový diagram zjištěných pevností v tahu textilní skelné výztuže (dělení ve směru osnovy) v modelových pórových roztocích betonu; levé sloupce označují dvoutýdenní expozici a pravé potom pětítýdenní expozici

Fig. 22. Bar chart of tensile strengths of glass-fibre fabric segmented in the threading direction in model pore solutions; left bars show 2-week and right bars show 5-week exposures

ZÁVĚR

V této práci řešil kolektiv autorů míru korozního poškození textilní skelné výztuže jednoho druhu odebrané přímo od komerčního dodavatele. Nekonenční výztuž byla exponována v prostředích simulujících svojí agresivitou modelový beton (pH 12,6) reálný beton (pH 13,0), velmi agresivní beton (pH 13,5), zkarbonatovaný beton (pH 8,1) a zkarbonatovaný beton kontaminovaný chloridovými anionty (pH 8,1 + Cl⁻). Provedena byla i kvalitativní analýza složení ochranného organického povlaku na skelných vláknech pomocí FT-IR. Stupeň degradace textilní skelné výztuže byl po dvou i pěti týdnech expozice studován pomocí technik FT-IR (infračervená spektroskopie) a SEM/EDS (rastrovací elektronová mikroskopie s EDS prvkovou analýzou). Vliv agresivního prostředí na hodnotu pevnosti v tahu byl sledován pomocí konvenční tahové zatěžovací zkoušky.

Z výsledků analýz jednoznačně vyplývá, že ochranný organický povlak je na skelném skeletu tvořen melamin-formaldehydovou pryskyřicí (aminopryskyřice). Jednotlivé skelné výztuhy jsou k sobě poutány pomocí polyesterových vláken. Na míru degradace má hlavní vliv hodnota pH, méně výrazný dopad má celková doba expozice. Při pH 13,5 a době expozice již dva týdny je porušení skelných vláken jednoznačně

detekované již pomocí SEM/EDS a tahovou zatěžovací zkouškou. Úroveň degradace ochranného organického povlaku je i za těchto podmínek relativně malá, ovšem dochází u něho k hydrolyze a postupnému zeslabení. Povlak dále vykazuje značné nerovnoměrné vyloučení a obsahuje lokální pórovitost. Z těchto důvodů dochází k lokalizovanému koroznímu poškození. Roztoky simulující zkarbonatovaný beton (pH 8,1) a zkarbonatovaný beton kontaminovaný chloridovými anionty (pH 8,1+ Cl⁻) nevyvolávají zásadní degradaci zkoumané nekonvenční výztuže ani po 5 týdnech expozice.

Souhrnně v rámci zobecnění lze konstatovat, že studovaná nekonvenční textilní skelná výztuž s ochranným povlakem na bázi melamin-formaldehydové pryskyřice (sklovina obsahuje přísady zajišťující tvorbu alkalirezistentního skla) je velmi stabilní do alkalického prostředí čerstvých betonů s obvyklým obsahem K₂O a Na₂O v použitých cementech. Dlouhodobá stabilita je zajištěna i ve zkarbonatovaném betonu a to i v případě, že je beton kontaminován nadkritickým množstvím chloridových aniontů. Za těchto podmínek by konvenční ocelová výztuž korodovala v aktivním stavu zcela nepřijatelnou korozní rychlostí.

Výsledky experimentu rovněž poukazují na fakt, že ochranný povlak je nanášen na povrch skelné sítě v nerovnoměrné tloušťce a technologie předúpravy povrchu nezajišťuje vylučování zcela bezporézních povlaků aminopryskyřice.

Poděkování

Realizováno za finanční podpory Grantové agentury České republiky, reg. číslo P105/12/G059, práce vznikla z části za podpory studentské grantové soutěže ČVUT v Praze č. SGS 17/162/OHK1/2T/31.

LITERATURA

- Collepari, M.; Moderní beton, 1st ed.; ČKAIT: Pelhřimov, 2009.
- Helland, S.; Navrhování zaměřené na životnost: implementace zásad zahrnutých v model code 2010 do provozní normy ISO 16204. *Beton TKS* **2013**, 6, 3-10.
- Bertolini, L.; et al. Corrosion of Steel in Concrete (Prevention, Diagnosis, Repair), WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA: Weinheim, 2004.
- Böhni, H.; et al. Corrosion in reinforced concrete structures, 1st ed.; Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC: Woodhead Publishing Ltd, 2005.
- Böhni, H.; et al. Corrosion in reinforced concrete structures, 1st ed.; Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC: Woodhead Publishing Ltd, 2005.
- Poursaei, A.; et al. Corrosion of steel in concrete structures 1st ed.; Woodhead Publishing Ltd. Woodhead Publishing Ltd, 2016.
- Andrade, C.; et al. Protection System for Reinforcement. *CEB-Bulletin D'Information*, **1992**, 211, 9-15.
- SVÚOM s.r.o.; TP-136: Povlakovaná výztuž do betonu, SVÚOM, 2000.
- Bittner T.; et al. Experimental Tests of White UHPC Plates Reinforced by PVA Fibres and Textile Glass Reinforcement, *Advanced Materials Research* **2015**, 1124, 83-88.
- Bouška, P.; et al. Experimental investigation of structural element made from high-performance textile concrete loaded by the bending moment, *Sborník Fibre Concrete* 2015, Praha, 8 s.
- Bittner, T.; et al. Vývoj betonu s nekonvenční výztuží, Workshop Kloknerova ústavu 2015, Praha.
- Walton P. L., Majumdar A. J.; Cement-based composites with mixtures of different types of fibres, *Composites* **1975**, 6 (5), 209-216.
- Kume M.; US 4243421-A (Alkali-resistant glass composition) 6/1981.
- Bittner T., Bouška P., Kostecká M., Vokáč M., Experimental Investigation of Mechanical Properties of Textile Glass Reinforcement, *Applied Mechanics and Materials* **2015**, 732, 45-48.
- Naaman, A. E.; Textile reinforced cement composites: competitive status and research directions, International RILEM Conference on Material Science 2010, Aachen, 22 s.
- Colombo, I.G.; et al. Bending behavior of textile reinforced concrete sandwich beams, *Construction and building materials* **2015**, 95, 675-685.
- Mleziva, J.; Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles: Praha, 1993.
- Dongwei W., Zhang X., Luo S., Li S.; Preparation and property analysis of melamine formaldehyde foam, *Advances in Materials Physics and Chemistry* **2012**, 2, 63-67.
- Zhang J., Wang X., Zhang S., Gao Q., Li J.; Effects of melamine addition stage on the performance and curing behaviour of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin, *BioResources* **2013**, 8 (4), 5500-5514.
- Osswald T. A., Menges G.; Material science of polymers for engineers (third edition), Hanser: München, 2012.
- Castro Y., Aparicio M., Moreno R., Durán A.; Silica-zirconia sol-gel coatings obtained by different synthesis routes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2005**, 35 (1), 41-50.
- Parashar, V. K., Raman V., Bahl O. P.; Thermal evolution of sol-gel derived zirconia and binary oxides of zirconia-silica, *Journal of Materials Science Letters* **1996**, 15, 1625-1629.
- Nogami M.; Glass preparation of the ZrO₂-SiO₂ system by the sol-gel process from metal alkoxides, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1985**, 69 (2-3), 415-423.
- Bosman H. J. M., Kruissink E. C., Vanderspoel J., Vandenbrink F.; Characterization of the acid strength of SiO₂-ZrO₂ mixed oxides, *Journal of Catalysis* **1994**, 148 (2), 660-672.
- Ducháček, V.; Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití, VŠCHT Praha, 2011.
- Prokopová, I.; Makromolekulární chemie, VŠCHT Praha, 2007.