



J II 1622 mag.

POLITECHNIK

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

J II 1622

ISSN 1234-4338

PRACE NAUKOWE • INŻYNIERIA ŚRODOWISKA • z. 33

Zbigniew Kledyński

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH W OBIEKTACH OCHRONY ŚRODOWISKA



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
WARSZAWA 2000

Spis rzeczy – Contents

Zbigniew Kledyński – Odporność korozyjna zawiesin twardniejących w obiektach ochrony środowiska	3
Corrosive resistance of hardening slurries in objects supporting environmental protection	

3 II 1622 uneg.

624.19 : 620.193 : 666.9

H2

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

**PRACE NAUKOWE
INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z. 33**

109886



WARSZAWA 2000

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

REDAKTOR DZIAŁOWY

Bogdan Mizieliński

OPINIODAWCY

Leszek Rafalski

Kazimierz Thiel

Opracowanie redakcyjne – Kazimiera Kręc

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2000

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

00-644 WARSZAWA, POLNA 50, TEL. 825-75-18

PUBLISHING HOUSE OF THE WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

00-644 WARSAW, POLNA 50, PHONE: 825-75-18

Arkuszy drukarskich 6,5. Druk ukończono w maju 2000 r. Zam. nr 29/2000.

Drukarnia Oficyny Wydawniczej PW, ul. Kopińska 12/16, 02-321 Warszawa, tel. 660-40-26

Zbigniew Kledyński

Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH W OBIEKTACH OCHRONY ŚRODOWISKA

Rękopis dostarczono 28.01.2000 r.

Szybki rozwój technologii ścian szczelinowych w budownictwie podziemnym spowodował wyraźne ożywienie w zakresie znanych dużo wcześniej szczelinowych przesłon przeciwfiltracyjnych. Wprowadzenie do ich technologii zawieszin twardniejących ułatwiło realizację przesłon oraz stworzyło nowe możliwości ich wykorzystania. Aktualnym wyzwaniem stało się uszczelnianie podłoża gruntowego w celu ograniczenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń wód gruntowych. Tym samym oprócz znanych już zagadnień pojawiły się nowe problemy, a wśród nich kwestia odporności zawieszin twardniejących na różnorodne oddziaływania korozyjne, m.in. chemiczne, na które narażone są przesłony w środowisku agresywnych wód gruntowych. Praca została poświęcona rozpoznaniu właśnie tej problematyki.

Prezentowano rodzaje uszczelnień nasypów hydrotechnicznych i ich podłoża oraz składowisk odpadów. Szczególną uwagę zwrócono na przesłony przeciwfiltracyjne wykonywane z zawieszin twardniejących. Omówiono właściwości zawieszin twardniejących, metody ich badania oraz trudności metodologiczne w tym zakresie wynikające z charakteru zawieszin i różnorodności ich zastosowań. Przytoczono wyniki niektórych badań właściwości zawieszin twardniejących.

Zwrócono uwagę na problemy wymiarowania przesłon przeciwfiltracyjnych z zawieszin twardniejących oraz zagrożenia dla ich bezpiecznej pracy. Omówiono sposoby wykonywania przesłon z zawieszin twardniejących oraz konsekwencje wynikające z przyjętej technologii realizacji. Przedstawiono podstawowe pojęcia związane z korozją materiałów budowlanych i agresywnością środowisk. Sklasyfikowano czynniki mogące destrukcyjnie wpływać na trwałość przesłon przeciwfiltracyjnych z zawieszin twardniejących. Omówiono odporność zawieszin na czynniki destrukcyjne natury fizycznej, mechanicznej i chemicznej. Określono przedmiot i zakres badań własnych dotyczących odporności zawieszin twardniejących na agresję chemiczną środowisk wodnych. Wskazano na oryginalność i komplementarność tych badań względem rezultatów publikowanych przez innych autorów.

Prezentowano wyniki własnych badań zawieszin cementowo-bentonitowo-wodnych sporządzonych z udziałem agresywnych cieczy i przechowywanych w tych cieczach przez 1 rok. Modelowano agresywność kwasową, magnezową, amonową, siarczanową, kwasowęglową i ługującą w warunkach niefiltracyjnego rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Wykonano także próbki zawiesziny z wodą wodociągową i umieszczono je w wyżej wymienionych środowiskach agresywnych. Przedstawiono wyniki badań właściwości płynnych zawieszin oraz rezultaty obserwacji

i badań zawieszin stwardniałych przechowywanych w agresywnych roztworach. Badano zmiany masy i wilgotności zawieszin, wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie oraz zmiany w chemizmie środowisk przechowywania próbek. Wykonano badania termograficzne zawieszin.

Sporządzono zawieszinę cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodną i jej próbki umieszczono w środowisku jonów siarczanowych oraz – w celach porównawczych – w wodzie wodociągowej (użytej do zarobu zawiesziny). W ciągu 10 miesięcy obserwacji zrealizowano program badań analogiczny do opisanego przy zawieszinach bez dodatku odpadów paleniskowych. W wyniku analizy uzyskanych wyników badań oraz danych studialnych sformułowano wnioski dotyczące odporności korozyjnej zawieszin twardniejących poddanych różnorodnym oddziaływaniom destrukcyjnym, w tym chemicznym. Przedstawiono wnioski odnośnie kierunków dalszych prac badawczych.

1. WSTĘP

1.1. PRZEDMIOT PRACY

Przedmiotem pracy są zawiesziny twardniejące cementowo-bentonitowo-wodne oraz cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne.

Poszukując definicji zawiesziny twardniejącej można znaleźć w literaturze przedmiotu co najmniej kilka przybliżeń tego pojęcia.

W pracy [106] zawiesziną twardniejącą nazywa się ciecz tiksotropową utrzymującą w stanie stateczności wykop wąskoprzestrzenny lub otwór głębiony w gruncie, a następnie wiążącą i przechodzącą w ciało stałe.

Przytoczone określenie odwołuje się nie tylko do właściwości materiału (tikstotropia, zdolności wiążące prowadzące do zmiany stanu skupienia), ale także do pewnego zakresu jego zastosowań, w których ważna jest tiksotropia zawiesziny płynnej, przed jej stwardnieniem oraz właściwości konstrukcyjne po przejściu w ciało stałe (technologie ścian szczelinowych, pali prefabrykowanych, pionowych ekranów przeciwfiltracyjnych itp.).

Ponieważ w praktyce zawieszina twardniejąca bywa używana także do wypełniania wcześniej przygotowanych wykopów lub otworów wywierconych pod osłoną rur, może być traktowana również jako ciekła masa o właściwościach wiążących. W takich zastosowaniach nie pełni ona roli płuczki wiertniczej i jej właściwości tiksotropowe mają charakter drugorzędny.

Między innymi z tego powodu warto oderwać definicję zawiesziny twardniejącej od jej potencjalnych zastosowań, chociaż historycznie rzecz ujmując wywodzi się ona z takich właśnie aplikacji.

Kolejną definicję zawiesziny twardniejącej sformułowano w pracy [28]. Za punkt wyjścia posłużyła możliwie szeroka formuła składu materiału. Z tego punktu widzenia zawiesziną twardniejącą można zdefiniować jako płynną mieszaninę wody, bentonitu i środka wiążącego (najczęściej cementu) oraz fakultatywnie: dodatkowego spoiwa, wypełniaczy oraz domieszek chemicznych modyfikujących właściwości zawiesziny płynnej lub stwardniałej.

Powyższa definicja – chociaż dostatecznie ogólna w odniesieniu do liczby i rodzajów potencjalnych składników zawieszin twardniejących – nie odwołuje się w żaden sposób do ogólnych proporcji między nimi, przez co może się także odnosić do innych, pod wieloma względami podobnych materiałów, nie będących jednak zawieszinami twardniejącymi, np. beton z dodatkiem bentonitu.

Wydaje się, że przytoczone wyżej określenia – po scaleniu i pewnych uzupełnieniach – mogłyby nie tylko lepiej wyróżniać zawiesziny twardniejące od innych, podobnych materiałów, ale również objąć nowe grupy mieszanin stanowiących uboczny, lub wręcz odpadowy, produkt technologii przemysłowych, np. składowane hydraulicznie odpady paleniskowe z elektrowni węglowych (także po odsiarczaniu spalin), odpady przemysłu rud metali, sodowego i wapienniczego [46, 51, 109, 120].

Rozszerzenie zakresu definicji zawiesziny twardniejącej jest tym bardziej zasadne, że dążenie do bezpiecznego dla środowiska naturalnego składowania tych półpłynnych odpadów prowadzi do prób ich modyfikacji – np. przez dodanie bentonitu [22] – co jeszcze bardziej zbliża te mieszaniny do zawieszin twardniejących.

Według autora niniejszej pracy dostatecznie ogólną i jednocześnie precyzyjną definicją zawiesziny twardniejącej może być poniższa specyfikacja jej cech wyróżniających:

- przeważająca objętościowo zawartość wody,
- obecność składnika nadającego zawieszinie właściwości tiksotropowe (np. bentonit),
- wynikająca z obecności spoiwa zdolność do przechodzenia z postaci płynnej w ciało stałe,
- szczególne wymagania technologiczne wobec materiału w fazie płynnej, istotne nie tylko z punktu widzenia docelowej użyteczności konstrukcji, lecz także sposobu jej wykonania.

„Prapoczątki” zawieszin twardniejących wiążą się z wprowadzeniem do praktyki wiertniczej zawieszin gruntowo-wodnych. Miało to miejsce w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej w roku 1901.

Skuteczność tych zawieszin, jako płuczek wiertniczych, wynikała przede wszystkim z zawartości cząstek ilastych zdolnych do tworzenia z wodą układów koloidalnych (zolu lub żelu). Spośród skał ilastych szczególne zdolności do tworzenia układów koloidalnych ma bentonit, którego zawiesziny tworzą w stanie spoczynku żel o pewnej wytrzymałości strukturalnej, a poddane oddziaływaniom mechanicznym (np. wstrząsom lub mieszanii) przechodzą w płynny zol. Zjawisko to – zwane tiksotropią – jest odwracalne.

Pierwsze zastosowanie zawiesziny bentonitowej w wiertnictwie nastąpiło w USA w roku 1929. Również w USA zrealizowano pierwszy wykop wąsko-przestrzenny rozpierany zawiesziną bentonitową (1945 r.), a następnie wypełniony gruntem o małej wodoprzepuszczalności; była to prawdopodobnie pierwsza szczelinowa przesłona przeciwfiltracyjna.

Kolejne zastosowania zawieszin bentonitowych dotyczyły ścian szczelinowych monolitycznych (Włochy, 1948 r.) oraz prefabrykowanych (Francja, 1970 r.).

Rozwój technologii ścian szczelinowych spowodował rozwój badań nad zawieszinami twardniejącymi, niezbędnymi do posadowienia prefabrykatów w podłożu gruntowym, przede wszystkim dobrego ich połączenia z otaczającym gruntem [106].

W Polsce badania nad zawieszinami twardniejącymi rozpoczęto w pierwszej połowie lat osiemdziesiątych w związku z budową metra w Warszawie [6, 38, 40, 104, 105]; po wdrożeniu na tej budowie zaczęto je stosować w innych dziedzinach budownictwa inżynierskiego [39, 41], w tym także w hydrotechnice [42, 43, 103].

Wśród hydrotechnicznych zastosowań zawieszin twardniejących dominują przesłony przeciwnieprzepuszczalne, przy czym stosuje się je jako elementy nowo wznoszonych budowli lub w remontach obiektów istniejących [23, 42, 50]. Rosnącego znaczenia nabiera stosowanie przesłon przeciwnieprzepuszczalnych w ochronie środowiska – ochronie wód podziemnych przed zanieczyszczeniem [7, 31, 62, 108].

1.2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest rozpoznanie odporności korozyjnej zawieszin twardniejących, istotnej z punktu widzenia ich przydatności do wykonywania pionowych (szczelinowych) i poziomych przesłon przeciwnieprzepuszczalnych, jako elementów budowli ochrony środowiska (m.in. składowisk odpadów, zbiorników na wodę i ścieki, osadników, urządzeń przesyłowych itp.). W obiektach tego rodzaju elementy uszczelniające i chroniące środowisko gruntowo-wodne przed zanieczyszczeniem są szczególnie narażone na oddziaływania korozyjne, w tym natury chemicznej.

Praca obejmuje:

- rozpoznanie właściwości zawieszin twardniejących oraz metod ich badania, ze szczególnym uwzględnieniem wymagań stawianych zawieszinom w zastosowaniu na przesłony przeciwnieprzepuszczalne,
- rozpoznanie zagadnień projektowych i wykonawczych (technologicznych) z zakresu przesłon przeciwnieprzepuszczalnych, specyficznych dla zastosowań zawieszin twardniejących,
- rozpoznanie szeroko rozumianych oddziaływań korozyjnych działających na zawiesziny twardniejące wbudowywane w przesłony przeciwnieprzepuszczalne,
- rozpoznanie zachowania się zawieszin twardniejących cementowo-bentonitowo-wodnych w różnych agresywnych chemicznie środowiskach wodnych oraz zawieszin cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej w środowisku agresywności siarczanowej.

W części dotyczącej właściwości i metod badań zawieszin twardniejących (rozdz. 2.2) oraz odporności korozyjnej zawieszin na oddziaływania inne niż chemiczne (rozdz. 3) autor ograniczył się do przytoczenia wyników prac już opublikowanych, w tym także własnych.

Zasadniczą część rozprawy (rozdz. 4, 5 i 6), dotyczącą odporności zawieszin twardniejących na agresję chemiczną, stanowią w całości badania własne.

Ukierunkowanie badań na zagadnienia odporności korozyjnej zawieszin twardniejących wynika z kilku powodów:

- szczupłości danych literaturowych na ten temat, a szczególnie publikacji, które byłyby poświęcone badaniom poznawczym procesów korozyjnych, a nie tylko sprawdzeniem zawiesziny twardniejącej w środowisku wód agresywnych dla konkretnego zastosowania tego tworzywa,
- spodziewanej przydatności podjętych badań do „opracowania modelu trwałości zawieszin twardniejących w gruntach lub środowiskach gruntowo-wodnych zawierających substancje agresywne” [106],
- ważności tego zagadnienia dla rosnącej liczby zastosowań zawieszin twardniejących w agresywnych środowiskach wodno-gruntowych, co wiąże się z aktualnymi problemami ochrony środowiska.

Badaniami objęto przede wszystkim zawiesziny cementowo-bentonitowo-wodne bez domieszek chemicznych (rozdz. 4 i 5), a więc zawiesziny o stosunkowo prostym składzie i potencjalnie najszerszym zastosowaniu. Wprowadzenie domieszek chemicznych do badanych zawieszin zmieniłoby poznawczy charakter badań, dodatkowo je komplikując.

Biorąc pod uwagę wrażliwość korozyjną powszechnie używanego spoiwa (cement portlandzki) uznano, że przede wszystkim ten składnik będzie limitował odporność zawieszin i dlatego zawiesziny badano w środowiskach agresywnych wobec spoiw cementowych (rozdz. 3.4.2). Ze względu na poznawczy charakter badań i ułatwienie interpretacji ich wyników, zawiesziny badano w środowiskach o różnych agresywnościach, ale bez łączenia tych oddziaływań ze sobą.

Analizując z kolei sposoby formowania przesłan z zawieszin twardniejących (rozdz. 2.4) wyróżniono dwa zasadnicze przypadki: kontaktu zawiesziny z wodą agresywną już w trakcie jej sporządzania oraz kontaktu zawiesziny z wodą agresywną po stwardnieniu.

Rezultaty badań zawieszin cementowo-bentonitowo-wodnych w środowisku jonów siarczanowych skłoniły do rozszerzenia eksperymentu na zawiesziny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne (rozdz. 6). Dopiero w świetle wyników badań tej zawiesziny uzyskano zadowalającą interpretację wyników badań zawiesziny bez dodatku popiołu.

W rozdziale 7 przedstawiono wnioski wynikające z badań własnych nad odpornością zawieszin twardniejących na oddziaływania korozyjne natury chemicznej, a w rozdz. 8 podsumowanie ogólniejsze, ujmujące odporność zawieszin na wszystkie oddziaływania korozyjne spodziewane przy stosowaniu

tego materiału w przesłonach przeciwfiltracyjnych. W rozdziale tym autor sformułował – świadom rozległości tematu i ograniczeń własnych badań – kierunki warte rozwinięcia w przyszłości.

2. PRZESŁONY PRZECIWFILTRACYJNE Z ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH

2.1. RODZAJE PRZESŁON PRZECIWFILTRACYJNYCH

Jednym z trudniejszych zagadnień w projektowaniu i wykonawstwie budowli piętrzących wodę jest przerwanie lub ograniczenie strumienia wód przenikających przez korpus zapory ziemnej lub obwałowanie oraz wód podziemnych, filtrujących w podłożu budowli.

Zależnie od warunków gruntowo-wodnych podłoża oraz możliwości technicznych projektuje się różnego rodzaju przegrody, np. w postaci poziomych ekranów na przedpolu budowli (ponur), ścianek szczelnych lub różnorodnych przesłon przeciwfiltracyjnych [5, 11].

Jedną z form przesłony przeciwfiltracyjnej jest przesłona iniekcyjna w podłożu skalnym budowli piętrzącej. W wielu tradycyjnych realizacjach takiej przesłony stosowane są zaczyny cementowe [101]. W celu ograniczenia zużycia cementu i poprawy jakości uszczelnienia zaczyn cementowy wzbogaca się o dodatek bentonitu lub łu bentonitowego [13, 118]. Z tych samych powodów, w trudnych warunkach geologicznych i hydrogeologicznych stosowane są także zaczyny cementowe z domieszkami chemicznymi, np. szkła wodnego, chlorku wapnia lub nowoczesnymi domieszkami o złożonym składzie [35, 117]. Rozwijane są iniekcyjne materiały mineralne na bazie żużla wielkopiecowego [8, 114], a w masywach skalnych trudno penetrowalnych stosowane są mikrocementy lub różnego rodzaju żywice [119]. Istotne znaczenie mają nadal naturalne materiały uszczelniające [48].

Przegląd materiałów iniekcyjnych stosowanych w Polsce w realizacji iniekcyjnych przesłon przeciwfiltracyjnych przedstawiono w pracy [26].

Z punktu widzenia składu najbliższe zawiesinom twardniejącym, stosowanym na przesłony przeciwfiltracyjne wykonywane w wykopach wąskoprzestrzennych, są zaczyny iniekcyjne z dodatkiem bentonitu. Różnice ilościowe w składzie zaczynu iniekcyjnego i zawiesiny wynikają z różnic w sposobach wbudowywania tworzywa oraz z odmiennych warunków pracy materiału przed i po związaniu.

Zaczyn iniekcyjny z bentonitem (inaczej mówiąc: zawiesiną twardniejącą do iniekcji) – oprócz ograniczeń lepkości i odstoju wody – musi cechować:

odporność na rozmywanie w stanie płynnym, odpowiedni czas początku i końca wiązania oraz odporność na wydzielanie wody pod ciśnieniem (odporność filtracyjna według [3]). Ta ostatnia cecha informuje o intensywności niekorzystnego wydzielania się wody z zaczynu w fazie jego przetłaczania do otworu cementacyjnego. Jednocześnie daje pogląd o generalnie korzystnej – po wypełnieniu zaczynem pustek w masywie skalnym – tendencji iniektu do zagęszczania się i wynikających z tego: przyspieszeniu wiązania spoiwa i podwyższeniu wytrzymałości i szczelności iniektu.

Ważną cechą zaczynu do iniekcji jest jego zdolność penetracyjna i temu także musi być podporządkowane dozowanie bentonitu, wykazującego przede wszystkim właściwości stabilizacyjne.

Jedną z form przesłony przeciwfiltracyjnej w gruntach nieskalistych jest wypełniony szczelnym materiałem wykop wąskoprzestrzenny, realizowany pod osłoną zawiesziny tiksotropowej. Stosując za pracą [62] geotechniczną nomenklaturę uszczelnień, taką formę przesłony można nazwać ścianką szczelinową – w odróżnieniu od opisanej wyżej przesłony iniekccyjnej i wąskoszczelinowej, realizowanej przez wbicie lub wwibrowanie stalowego kształtownika i wypełnienie (przy jego wyciąganiu) powstałej po nim szczeliny szczelnym tworzywem [125].

Materiałem na przesłonę szczelinową może być grunt gliniasty (zapora Siemianówka), il (zapora Głębinów) lub zawieszina twardniejąca (zapory w Dębem i Chańcy, Paczkowie i Otmuchowie, zbiornik górny hydrowęzła Dychów).

Zawieszina twardniejąca w stanie płynnym, tj. przed związaniem spoiwa, ma właściwości płuczki wiertniczej i może utrzymywać stateczność ścian wykopu. Pod tym względem występuje analogia do zawieszin bentonitowych i ilowych o właściwościach tiksotropowych, przy czym znaczenie ma nie tylko parcie hydrostatyczne zawiesziny (w wypadku zawieszin twardniejących znacząco większe z powodu większej gęstości), ale również wytrzymałość strukturalna jej osadu tworzącego się na ścianie wykopu [124].

Po związaniu spoiwa i okresie twardnienia zawieszina nabiera cech materiału konstrukcyjnego, o wytrzymałościach na ściskanie zawierających się – zależnie od składu zawiesziny – w przedziale od dziesiątych części MPa do kilku MPa oraz bardzo wysokiej wodoszczelności.

Właściwości przeciwfiltracyjne zawieszin twardniejących oraz wynikające z ich stosowania znaczne uproszczenie wykonawstwa przesłon sprawiają, iż coraz częściej są one stosowane w realizacji przedsięwzięć z zakresu ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem. Sprzyja temu rozwój maszyn i urządzeń stosowanych w wykonawstwie przesłon [12, 107] oraz rosnące potrzeby w dziedzinie ochrony wód przed zanieczyszczeniem [31, 62, 108].

Oprócz przesłon w podłożu realizowane są także przesłony przeciwfiltracyjne w ziemnych korpusach budowli piętujących. Technologia formowania przesłony w wykopie wąskoprzestrzennym rozpieranym zawiesziną daje możliwość doszczelniania istniejących budowli (nasypów hydrotechnicznych) i ich podłoża [23, 42, 50, 108].

Interesującym przykładem zastosowania zawiesziny twardniejącej na przesłone przeciwfiltracyjną realizowaną kolejno: w zakresie gruntów nieskalistych w wykopie wąskoprzestrzennym, a w skałach w formie palisady i iniekcji opisano w pracy [23].

Przedstawione tam doświadczenia wykonawcze wskazują jednoznacznie na pełną przydatność zawiesziny twardniejącej do realizacji przesłony w różnej postaci i przy wykorzystaniu różnych technologii – oczywiście, po właściwej modyfikacji składu i właściwości tworzywa.

Przydatność zawieszin twardniejących na przesłony przeciwfiltracyjne – niezależnie od łatwości stosowania wynikającej z łączenia przez nią roli płuczki wiertniczej oraz docelowego materiału konstrukcyjnego – jest przede wszystkim związana z jej właściwościami użytkowymi.

Na zakończenie powyższego przeglądu należy wspomnieć o przesłonach wykonywanych w podłożach nieskalistych metodą ciśnieniowej iniekcji strumieniowej (tzw. *jet-grouting*). W technologii tej grunt – po wstępnym rozluźnieniu strumieniem wody – jest intensywnie mieszany z wtłaczanym w podłoże zaczynem cementowym lub cementowo-bentonitowym. Wytworzony w podłożu materiał jest podobny do zaprawy lub betonu o kruszywie z miejscowego gruntu. Skuteczność technologii *jet-grouting* w realizacji przesłon przeciwfiltracyjnych, w dużym stopniu zależy od warunków gruntowo-wodnych podłoża; trudno także kontrolować jakość robót uszczelniających (jednorodność materiału w przesłonie).

2.2. WŁAŚCIWOŚCI ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH I ICH BADANIE

Według jednej z przytoczonych wyżej definicji zawieszina twardniejąca musi spełniać w fazie, gdy pozostaje cieczą, rolę płuczki wiertniczej. W tym zakresie wymagania odnośnie jej właściwości, także czasu trwania płynności zawiesziny twardniejącej, należy określać odpowiednio do warunków drażenia wykopu, a sprawdzać postawione wymagania metodami analogicznymi do stosowanych w technice wiertniczej [3, 17] lub technologii realizacji wykopów wąskoprzestrzennych rozpieranych przy użyciu zawieszin tikiestropowych [59, 60].

Wymagania odnośnie zawiesziny stwardniałej zależą od roli, jaką ma pełnić w konstrukcji.

W wypadku technologii ścian szczelinowych i pali prefabrykowanych, określa się zwykle pożądaną wytrzymałość na ściskanie po ustalonym czasie twardnienia [6, 16, 37, 40, 123, 129].

W wypadku budowy przesłon przeciwfiltracyjnych wymagania wobec zawiesziny po stwardnieniu dotyczą wytrzymałości na ścinanie (kąt tarcia wewnętrznego i spójność), gęstości i współczynnika filtracji [33, 44]. Ze względów praktycznych wykorzystuje się często związki między wytrzymałością na ścinanie, a łatwiejszą do określenia wytrzymałością na ściskanie [32].

W wypadku realizacji poziomych przesłon przeciwfiltracyjnych z zawiesziny twardniejącej, jako masy wylewnej i samopoziomującej się [28], za istotne jej cechy technologiczne należy uznać: lepkość, gęstość oraz stabilność (podatność na sedimentację). Parametry te będą decydowały zarówno o warunkach transportu rurowego, jak również łatwości wbudowywania materiału oraz jego jednorodności po stwardnieniu.

Materiał po stwardnieniu będzie spełniał rolę poziomej przesłony przeciwfiltracyjnej, a więc musi mieć odpowiednią odporność na przebicie hydrauliczne i na sufozję, odpowiednią szczelność i wytrzymałość mechaniczną – analogicznie jak w przesłonach pionowych.

Dobór odpowiednich parametrów technicznych zależy od warunków pracy przesłony (docelowej wysokości składowania odpadów oraz ich nawodnienia i wynikających stąd obciążeń, występowania wody gruntowej pod przesłoną i charakteru jej zwierciadła itp.) oraz rodzaju gruntów, na których przesłonę się układa.

O ile właściwości zawieszin twardniejących w fazie płynnej mogą być określane i badane na poziomie technicznym według dość dobrze opisanych, znormalizowanych i ugruntowanych w praktyce sposobów, o tyle zawiesziny po stwardnieniu nabierają cech gruntu spoistego lub słabej zaprawy cementowej i ich badanie natrafia na szereg problemów natury metodologicznej [32]. Dotyczy to także fazy wiązania spoiwa w zawieszinie (czasów początku i końca wiązania), a więc zjawiska nie występującego w typowych płuczkach wiertniczych.

W praktyce laboratoryjnej stosuje się najczęściej metody zapożyczone z geotechniki lub technologii betonu i zapraw [91, 94].

Podstawowe właściwości zawieszin twardniejących badane w warunkach laboratoryjnych i/lub polowych wymieniono w tabl. Z1.1 zamieszczonej w zał. nr 1. Podano w niej także stosowaną zwykle metodykę oraz jej źródło.

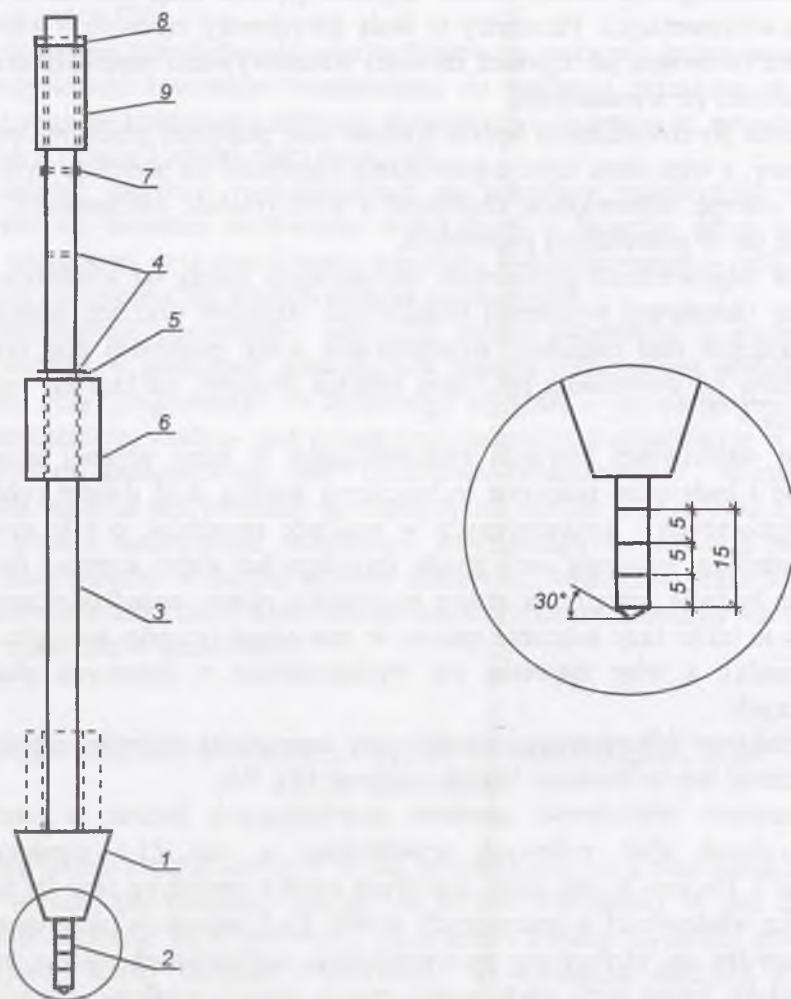
Oprócz właściwości wymienionych w tabl. Z1.1 badane są także inne cechy tego materiału, np. reologiczne po stwardnieniu zawiesziny, chemiczne itp.

Metodyka badań tych właściwości zostaje zwykle ustalona indywidualnie na potrzeby konkretnego projektu badawczego.

Oryginalną, bo opracowaną specjalnie dla zawieszin twardniejących, metodą nieniszczącego badania ich wytrzymałości na ściskanie [27] jest sposób związany z wykorzystaniem przyrządu przedstawionego na rys. 1.

Przyrząd – rodzaj penetrometru dynamicznego – składa się z głowicy (1), do której od dołu jest przymocowany wgłębnik (2) zakończony stożkiem o kącie wierzchołkowym 120° , z nacięciami rozmieszczonymi co 5 mm, umożliwiającymi kontrolowanie głębokości pogrążenia wgłębnika w trakcie badania. Od góry do głowicy (1) przymocowana jest prowadnica (3) z otworami (4) na zawleczkę (5) ustalającą wysokość spadania bijaka (6) o ustalonej masie. W górnej części prowadnicy (3), między dwiema stałymi zawleczkami (7) i (8), znajduje się tulejka (9) do przytrzymywania przyrządu w czasie

badania i umożliwiającą swobodny przesuw prowadnicy (3) w miarę zagłębiania się wglębniaka (2) w badaną zawieszinę.

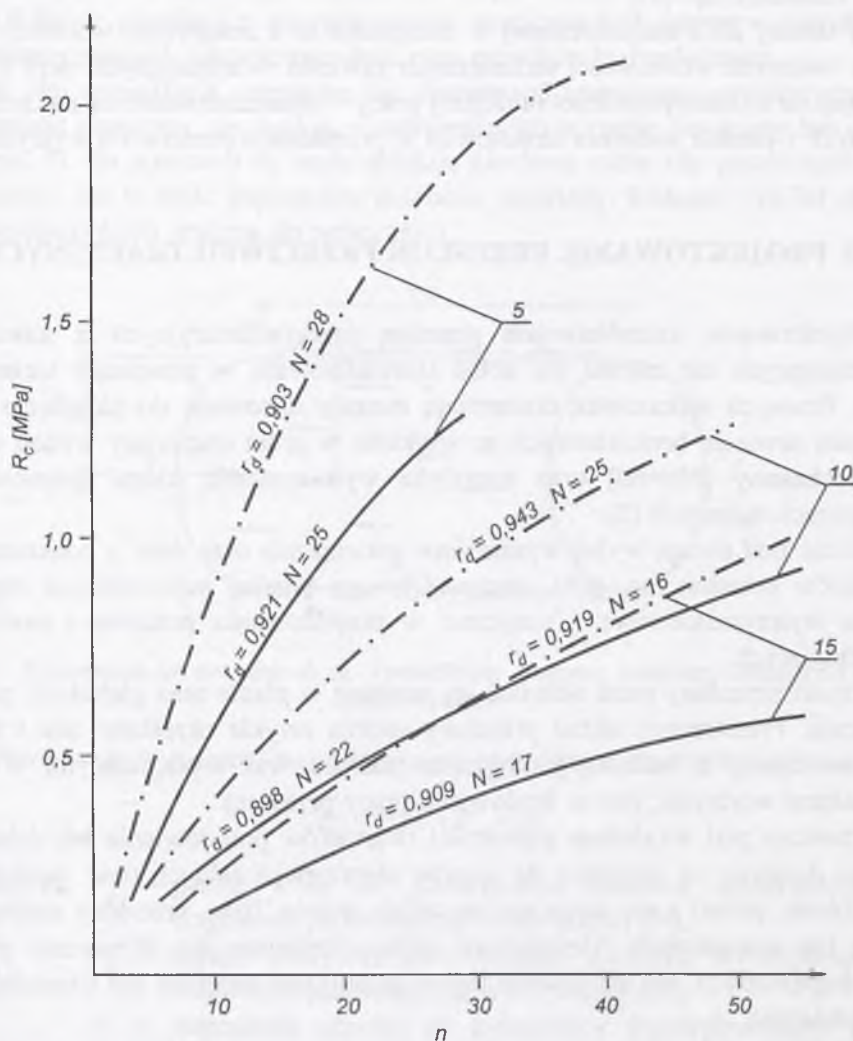


Rys. 1. Przyrząd do nieniszczącego badania wytrzymałości zawieszin twardniejących na ściskanie (wymiały w mm), [122]

Metoda badania polega na określeniu liczby (n) uderzeń bijaka przypadającej na ustaloną głębokość pogrążenia wglębniaka, przy ustalonych parametrach badania, tj. masie bijaka, wysokości spadania bijaka, średnicy wglębniaka, a następnie odczytaniu – z odpowiedniej zależności empirycznej $R_c(n)$ – wytrzymałości zawiesziny na ściskanie.

Związki funkcyjne między liczbą (n) a wytrzymałością zawiesziny twardniejącej na ściskanie (R_c) należy ustalić w badaniach nieniszczących (penetrometrycznych) i niszczących (w maszynie wytrzymałościowej) na odpowiednio licznej grupie próbek regularnych. Przykładowe zależności $R(n)$ pokazano na rys. 2.

Ścisłość pokazanych zależności — wynikająca w znacznej mierze z dużej homogeniczności zawiesin — pozwala z dobrą dokładnością estymować wytrzymałości zawiesiny twardniejącej w warunkach polowych i na niewielkich nawet próbkach nieregularnych.



Rys. 2. Zbiorcze zestawienie zależności $R_c(n)$ dla zawiesin cementowo-bentonitowo-wodnych. Liniami ciągłymi oznaczono krzywe odpowiadające wysokości spadania bijaka $H = 10$ cm, a liniami kropkowymi $H = 15$ cm. Parametr przy krzywej oznacza głębokość wbicia wglębnika $h = 5, 10$ lub 15 mm. Masa bijaka 59 g, średnica wglębnika 4 mm — końcówka stożkowa $\alpha = 120^\circ$. Pozostałe oznaczenia: N — liczba wyników pomiarów do estymacji współczynników regresji, r_d — współczynnik dopasowania związku funkcyjnego [27]

Inną metodą nieniszczącą — znaną i stosowaną w testowaniu wielu materiałów (np. w zastosowaniu do betonów, według [74]) — przydatną także w badaniach zawiesin twardniejących jest metoda ultradźwiękowa.

Przykład jej wykorzystania w badaniu wytrzymałości na ściskanie zawiesiny twardniejącej autor przedstawił w pracy [27].

Dane liczbowe na temat badanych właściwości zawiesin twardniejących podawane są w publikacjach, np. [6, 22, 30, 31, 106] i raportach z konkretnych realizacji, np. [7].

W tablicy Z1.2 zamieszczonej w załączniku nr 1 zestawiono wartości liczbowe badanych właściwości technicznych zawiesin twardniejących, przy czym – mając na uwadze przedmiot niniejszej pracy – skoncentrowano się na cechach ważnych z punktu widzenia zastosowań w przesłonach przeciwfiltracyjnych.

2.3. PROJEKTOWANIE PRZESŁON PRZECIWFILTRACYJNYCH

Projektowanie szczelinowych przesłon przeciwfiltracyjnych z zawiesin twardniejących nie zostało jak dotąd sformalizowane w przepisach technicznych. Pewnych wskazówek dostarczają metody stosowane do określenia podatności zawiesin bentonitowych na wnikanie w grunt otaczający wykop wąskoprzestrzenny [59, 60] oraz metodyka wymiarowania rdzeni gruntowych w zaporach ziemnych [5].

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione rozwiązania oraz dane z konkretnych projektów przesłon, np. [64], przeanalizowano poniżej najistotniejsze zagadnienia wytrzymałościowe i statyczne w projektowaniu przesłon z zawiesin twardniejących.

Projekt przesłony musi określać jej przebieg w planie oraz głębokość posadowienia. Przestrzenny układ przesłony spełnia zwykle określone cele i musi być powiązany z budową geologiczną podłoża oraz występującymi w nim warunkami wodnymi; jest to środowisko pracy przesłony.

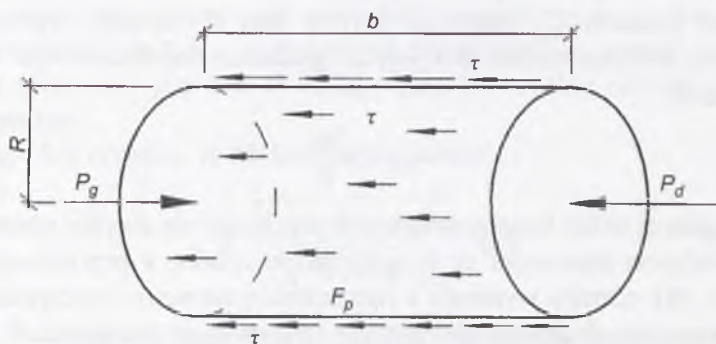
Przesłony pod względem głębokości (warunków posadowienia ich dolnego końca) dzielimy na sięgające do warstw nieprzepuszczalnych (tzw. przesłony dogłębione, pełne) i nie sięgające do takich warstw (tzw. przesłony niedogłębione lub zawieszane). Niewątpliwie najkorzystniejsze jest stosowanie przesłon dogłębionych, ale nie zawsze jest to technicznie możliwe lub uzasadnione ekonomicznie.

Projekt przesłony zawieszanej powinien rozstrzygać kwestie związane z filtracją pod przesłoną, m.in. określać ciśnienia hydrauliczne po obu jej stronach. Określenie wielkości ciśnień bywa zwykle łatwiejsze w wypadku przesłon dogłębionych.

Różnica ciśnień działających na ściany przesłony jest zasadniczym obciążeniem, na które należy je projektować. Wykorzystuje się przy tym hipotezę przebicia hydraulicznego, jako zjawiska odpowiedzialnego za nośność i skuteczność przesłony. Odporność przesłony na przebicie zależy od cech wytrzymałościowych zawiesziny po stwardnieniu i grubości przegrody.

W literaturze nie ma ustalonego sposobu obliczania grubości przesłon z zawieszin twardniejących. Do tego celu wykorzystać można schemat stosowany przy obliczaniu odporności uszczelnień gruntowych na działanie filtracji [5]. W istocie jest on taki sam, jak stosowany przy szacowaniu podatności zawieszin bentonitowych na infiltrację w grunt otaczający wykop wąskoprzestrzenny [59, 60]. Różnice wynikają z różnych stanów skupienia tych tworzyw i wielkości charakteryzujących ich wytrzymałość przy przebiciu hydraulicznym.

W obu wypadkach rozpatruje się równowagę umownego, pryzmatycznego fragmentu przesłony, np. walca, wyodrębnionego w masie zawiesziny lub gruntu (rys. 3). Na podstawy tej bryły działają nierówne sobie siły parcia hydrostatycznego; jest to efekt piętrzącego działania przesłony. Różnicę tych sił muszą zrównoważyć siły styczne do pobocznicy.



Rys. 3. Równowaga sił działających na wyodrębniony fragment przesłony. objaśnienia oznaczeń w tekście

Równowagę wyodrębnionego fragmentu przesłony można opisać równaniem:

$$P_g - P_d - \tau F_p = 0 \quad (1)$$

w którym: P_g – parcie wody na powierzchnię czołową wyodrębnionego fragmentu przesłony, od wody górnej [N];

P_d – parcie wody na powierzchnię czołową wyodrębnionego fragmentu przesłony, od wody dolnej [N];

τ – naprężenia styczne na pobocznicy wyodrębnionego, pryzmatycznego fragmentu przesłony [N/m^2];

F_p – powierzchnia pobocznicy wyodrębnionego, pryzmatycznego fragmentu przesłony [m^2].

Przyjmując, że powierzchnie czołowe wyodrębnionego fragmentu przesłony mają kształt kołowy i są jednakowe oraz wyrażając ciśnienia hydrauliczne działające na obie powierzchnie przesłony w metrach słupa wody, wzór (1) można przekształcić do postaci:

$$i_{Hg} = \frac{2\tau}{\rho_w g R} \quad (2)$$

gdzie: i_{Hg} – graniczny gradient hydrauliczny [–];
 ρ_w – gęstość objętościowa wody [kg/m^3];
 g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2];
 R – promień podstawy umownego walca wyodrębnionego w przesłonie [m].

Graniczny gradient hydrauliczny i_{Hg} wyrazić można wzorem:

$$i_{Hg} = \frac{\Delta H}{b} \quad (3)$$

w którym: ΔH – różnica poziomów wody po obu stronach przesłony (piętnienie) [m];

b – grubość przesłony [m].

Ponieważ gradient i_{Hg} zapewnia jedynie stan równowagi, wprowadza się współczynnik bezpieczeństwa S i pojęcie gradientu dopuszczalnego i_{Hd} . Wiąże je zależność:

$$i_{Hd} = \frac{i_{Hg}}{S} \quad (4)$$

Wartość współczynnika bezpieczeństwa S przyjmuje się zwykle równą 10.

Wyprowadzone zależności są w swej istocie zgodne z przytaczanymi w literaturze [5, 59]; różnice wynikają z rozumienia parametru wytrzymałościowego τ oraz sposobu określania zastępczego (umownego) promienia R .

W wypadku, gdy zawiesina jest płynna, jej odporność na przebicie hydrauliczne wynika z wytrzymałości strukturalnej żelu [59]. Dotyczy to także gruntów spoistych, które w momencie poprzedzającym przebicie są silnie nawodnione i zachowują się jak mieszaniny gruntowo-wodne o zdolności do plastyczno-lepkiego płynięcia objętościowego [126, 127]; w ich wypadku można zdefiniować reologiczną granicę plastyczności według Bingham'a [58] i traktować ją jako parametr wytrzymałościowy charakteryzujący odporność tworzywa na przebicie hydrauliczne [5].

O ile zawiesiny bentonitowe i zawiesiny twardniejące w stanie płynnym mogą być sprawdzane pod względem ich zdolności do kolmatowania porów gruntu na ścianach wykopu w ten sam sposób, o tyle zawiesina twardniejąca po zestaleniu nie zachowuje się jak ciało binghamowskie i analogia do uplastycznionego, czy wręcz upłynnionego gruntu spoistego nie jest przekonująca.

Zawiesina po stwardnieniu wykazuje cechy ciała stałego, nierozmywalnego. Dlatego też bliższe rzeczywistości jest przyjęcie, iż odporność zawiesiny twardniejącej na przebicie hydrauliczne uwarunkowana jest jej wytrzymałością na ścinanie [64], np. według kryterium Coulomba-Mohra, badaną np. w aparacie trójosiowym [63].

W takim wypadku parametr τ dany jest wzorem:

$$\tau = \sigma_1 \operatorname{tg} \phi + c \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

w którym: σ_1 – naprężenia pionowe działające na badany fragment przesłony [Pa];

ϕ – kąt tarcia wewnętrznego tworzywa w przesłonie [°];

c – spójność (kohezja) tworzywa [Pa].

Ostatecznie można przyjąć, że grubość przesłony na głębokości, na której działa na przesłonę różnica ciśnień ΔH , a w materiale panują naprężenia pionowe σ_1 powinna wynosić:

$$b \geq \frac{\Delta H \rho_w g S}{2(\sigma_1 \tan \phi + c)} R \quad [\text{m}] \quad (6)$$

Jak wynika z wcześniejszego wywodu, do obliczenia niezbędnej grubości przesłony konieczna jest znajomość promienia R . Ze względu na przyjęty schemat zniszczenia (przebicia) przesłony wyodrębniony walec zawiesziny może przemieścić się tylko w przestrzeń międzyporową otaczającego gruntu. Zastępczy (umowny) promień R takiej przestrzeni można określić co najmniej na dwa sposoby.

Według [52] promień R oblicza się ze wzoru:

$$R = \sqrt{\frac{8 k_n \eta_w}{981 n g \rho_w}} \quad [\text{m}] \quad (7)$$

gdzie: k_n – współczynnik filtracji gruntu otaczającego przesłonę [m/s];

η_w – dynamiczny współczynnik lepkości wody [$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$];

n – porowatość gruntu [-];

ρ_w – gęstość objętościowa wody [kg/m^3];

g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2].

Natomiast według pracy [5] promień R można wyliczyć według wzoru:

$$R = 0,2276 \sqrt[6]{U_f} \frac{n}{1-n} D_{17} \quad [\text{m}] \quad (8)$$

w którym: U_f – wskaźnik nierównomierności uziarnienia gruntu stykającego się z przesłoną [-]; dany wzorem:

$$U_f = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (9)$$

n – porowatość gruntu [-];

D_{10}, D_{17}, D_{60} – średnica ziaren gruntu, które wraz z mniejszymi stanowią odpowiednio 10, 17 i 60% [m].

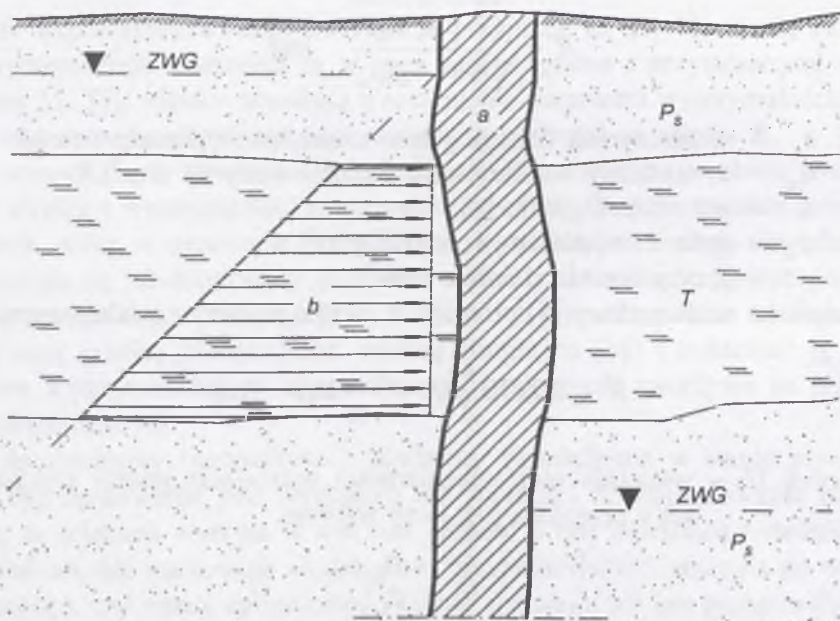
Wobec jednakowego schematu, w pozornie różnych podejściach do zagadnienia przebicia hydraulicznego, różnice grubości przesłony – wynikające z warunku zapewnienia odporności na ten rodzaj zniszczenia – będą wynikać z różnic w oszacowaniu promienia R .

Odrębną kwestią jest, czy przesłony z zawieszin twardniejących – w okresie po stwardnieniu tworzywa – rzeczywiście mogą ulegać przebiciu według przyjętego wyżej schematu: walca wyodrębnionego przez wymiar miarodajnego poru w gruncie podpierającym przesłonę od wody dolnej?

Wyniki wielu obliczeń wskazują, że obliczeniowo niezbędne grubości przesłon są znacznie mniejsze od grubości minimalnych, możliwych do uzyskania w praktyce głębienia wykopów wąskoprzestrzennych (ich szerokość wynika z zastosowanej technologii i związanych z nią urządzeń, tj. wymiaru łyżki, chwytaka, frezu itp.).

Wydaje się, że przebicie hydrauliczne jest zjawiskiem miarodajnym przy projektowaniu przesłon wąskoszczelinowych, zwłaszcza gdy realizowane są w warunkach przepływu filtracyjnego [125]. W wypadku tych konstrukcji grubość przesłony wynika z grubości wbijanego lub wwibrowywanego kształtownika stalowego oraz zasięgu penetracji płynnej zawiesziny w otaczający grunt i jest rzędu kilku lub kilkunastu centymetrów.

W wypadku przesłon szczelinowych wykonywanych w wykopach wąskoprzestrzennych warto rozpatrzyć inny schemat zniszczenia przesłony (rys. 4).



Rys. 4. Schemat zginania przesłony na przewarstwieniach gruntu o zróżnicowanej ścisłości. Oznaczenia: P_s – piasek średnioziarnisty, T – torf, ZWG – zwierciadło wody gruntowej, a – przesłona przeciwfiltracyjna, b – wykres parcia hydrostatycznego działającego na przesłonę na wysokości przewarstwienia słabego gruntu

Przynajmniej w niektórych wypadkach może się zdarzyć, że przewarstwienia gruntów o różnej ścisłości wytworzą rodzaj podpór, na których przesłona

może się złamać. Czynniki, które temu przeciwdziałają są: stosunkowo wysoka wytrzymałość zawiesin twardniejących na rozciąganie (szczególnie względem wytrzymałości na ściskanie) – vide tabl. Z1.2 z załącznika nr 1 – oraz naprężenia ściskające (pionowe) od ciężaru przesłony. Na wysokości słabszego przewarstwienia wykop zwykle samoistnie poszerza się, przez co przesłona jest grubsza; w tym miejscu także płynna zawiesina głębiej wnika w grunt.

Ciągłość przesłony, a tym samym ich szczelność, może być także zagrożona przez skutki zawieszenia się stwardniałej zawiesiny, gdy dolna część przesłony osiada bardziej niż górna.

W takim wypadku mamy do czynienia ze schematem rozciągania przesłony (ze względu na boczne parcie wody jest to rozciąganie mimośrodowe), któremu przeciwstawia się ona jedynie wytrzymałością zawiesiny twardniejącej i jej cechami reologicznymi, tj. zdolnością do pełzania.

Właściwości odkształcalnościowe zawiesin twardniejących są jak dotąd słabo rozpoznane [54, 111].

Przedstawione rozważania wskazują, że dla praktycznie osiągalnych głębokości przesłon (do około 100 m) i ich grubości (maksymalnie 120÷180 cm) wymagania wytrzymałościowe wobec tworzywa (zawiesiny twardniejącej) nie są limitujące.

Zdecydowanie ważniejsze jest zapewnienie ciągłości przesłony i jednorodności właściwości zawiesiny twardniejącej w całej objętości przegrody. Przebiecia hydrauliczne zdarzają się w miejscach, gdzie zawiesina z różnych powodów nie związała i pozostaje w stanie plastycznym. Zapewnienie właściwego wykonania przesłony jest więc podstawą jej bezpiecznej pracy i odporności na możliwe zagrożenia.

Projekt przesłony przeciwfiltracyjnej z zawiesiny twardniejącej powinien zawierać dane o recepturze zawiesiny. Jej skład może być zaprojektowany metodą doświadczalną lub wyliczony (dla zakładanych właściwości zawiesiny) według sposobu zaproponowanego w pracy [106], a następnie sprawdzony w odpowiednich badaniach laboratoryjnych.

2.4. SPOSOBY REALIZACJI PRZESŁON Z ZAWIESINY TWARDNIEJĄCEJ

Przesłony przeciwfiltracyjne wykonywane w podłożu skalnym realizowane są technikami iniekcyjnymi i pod względem technologicznym nie różnią się od cementacyjnych. Zawiesina twardniejąca jest w takim wypadku rodzajem zaczynu iniekcyjnego, a jej właściwości tiksotropowe mają przed wszystkim znaczenie dla stabilności składu zaczynu i jego odporności na rozmywanie w warunkach przepływu wód filtracyjnych – do momentu związania spoiwa.

Natomiast realizacja przesłon przeciwfiltracyjnych z zawieszin twardniejących wykonywanych w wykopach wąskoprzestrzennych głębionych w gruntach nieskalistych może się odbywać na jeden z trzech sposobów:

- 1) głębienie wykopu odbywa się pod osłoną zawiesziny twardniejącej, a następnie pozostawia się ją do związania i stwardnienia we właściwą przesłonę (metoda jednofazowa),
- 2) głębienie wykopu odbywa się pod osłoną zawiesziny bentonitowo-wodnej (faza I), która w następnej fazie jest wypierana z wykopu przez zawieszinę twardniejącą (faza II), stanowiącą właściwy materiał przesłony (metoda dwufazowa),
- 3) głębienie wykopu odbywa się pod osłoną zawiesziny bentonitowo-wodnej, a później z zawiesziny tej wytwarza się w wykopie zawieszinę twardniejącą – przez dodanie do zawiesziny roboczej zaczynu cementowego (wariant metody dwufazowej).

Z punktu widzenia jakości uzyskanej przesłony najważniejsza jest jednorodność materiału po stwardnieniu. W czasie głębienia wykopu zawieszina twardniejąca ulega zapiaszczeniu; bywa, że oddziałują na nią związki chemiczne zawarte w wodzie gruntowej.

Zawieszina pozostawiona w wykopie do czasu związania spoiwa sedymentuje, co może prowadzić do powstania w przesłonie stref zawiesziny stwardniałej, o składzie znacząco różnym niż projektowany i postępującego za tym zróżnicowania właściwości przeciwfiltracyjnych i wytrzymałościowych [23].

Szczególnie wrażliwym miejscem jest dolny koniec przesłon zawieszonych, gdzie gromadzi się materiał o grubszej granulacji, z mniejszą ilością spoiwa – zwykle słabszy i mniej szczelny. Jednocześnie, jest to miejsce szczególnie narażone na intensywne omywanie przez strumień wód filtracyjnych (ostrze przesłony lub ścianki szczelnej jest miejscem zagęszczenia linii ekwipotencjalnych pola przepływu i występowania wysokich gradientów ciśnienia). Zakończenie przesłon zawieszonych jest więc strefą konstrukcji newralgiczną dla jej trwałości.

Z tego powodu, w wypadku przesłon zawieszonych, właściwsze są technologie realizacji z wymianą zawiesziny (technologie dwufazowe), ewentualnie stosowanie wzmocnień ostrza przesłony, np. przez zatopienie na dnie wykopu żelbetowych belek (oczepu) lub wbudowanie przy dnie wykopu zawiesziny o odpowiednio większej wytrzymałości – odporności na erozję. W praktyce – jeśli to możliwe – stosuje się także przegłębienie wykopu względem projektu, przez co można uzyskać dodatkową długość przesłony, przeznaczoną na pokrycie strat erozyjnych.

Warunki pracy zawieszin twardniejących, stosowanych w ochronie wód podziemnych przed zanieczyszczeniem, tj. w przesłonach przeciwfiltracyjnych oddzielających wody zanieczyszczone od nie skażonych są inne, niż w przesłonach zlokalizowanych w podłożu większości budowli piętrzących.

Odmienność ta polega przede wszystkim na chemicznej agresywności środowiska wodnego. W wielu wypadkach mniejsze są również gradienty

hydrauliczne na grubości przesłony, której zadaniem jest nie tyle utrzymanie różnicy poziomów wody spiętrzanej i gruntowej za budowlą piętrzącą, ile oddzielenie (separacja) wód różnych jakościowo (zanieczyszczonych i wolnych od zanieczyszczeń).

Sposób oddziaływania agresywnego środowiska wodnego na materiał przesłony przeciwfiltracyjnej zależy nie tylko od składu chemicznego środowiska wodno-gruntowego, ale także od sposobu wykonania przesłony.

W metodzie jednofazowej (punkt 1) i dwufazowej modyfikowanej (punkt 3) kontakt zawiesziny z wodami gruntowymi jest stosunkowo najdłuższy i możliwe jest – mimo utrzymywania nadpiętrzenia zawiesziny w wykopie względem poziomu wód gruntowych – wprowadzenie do składu zawiesziny twardniejącej zanieczyszczeń obecnych w podłożu.

Wariant realizacji przesłony metodą dwufazową (wariant wymiany zawiesziny rozpierającej na twardniejącą – punkt 2) daje największe szanse zachowania projektowanego składu zawiesziny po stwardnieniu w przesłonie.

3. ODPORNOŚĆ KOROZYJNA ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH

3.1. PODSTAWOWE POJĘCIA I KLASYFIKACJA CZYNNIKÓW DESTRUKCYJNYCH

Korozja materiału budowlanego to według normy [87] „... niezamierzone procesy chemiczne lub elektrochemiczne typu destrukcyjnego, występujące w materiale budowlanym w wyniku oddziaływania środowiska zewnętrznego lub reakcji między składnikami materiału, zmieniające na niekorzyść jego właściwości i przydatność funkcjonalną”.

Pojęcie korozji jako procesu destrukcji należy odróżnić od pojęcia agresywności środowiska (lub agresywności wewnętrznej, jeśli czynnik destrukcyjny ma swój udział w składzie materiału).

Przywołana norma [87] definiuje środowisko agresywne jako „... zespół czynników zewnętrznych zdolnych do wywołania szkodliwych zmian struktury materiału budowlanego i pogorszenia jego własności, prowadzący do przedwczesnego zniszczenia materiału”.

Chociaż przytoczone definicje pochodzą z jednego dokumentu, to określenie korozji zostało zawężone do szeroko rozumianych procesów natury chemicznej. Z kolei definicja agresywności środowiska mówi ogólnie o czynnikach zdolnych do wywołania destrukcji materiału, a więc nie ogranicza natury tych oddziaływań.

Wydaje się, że korozja powinna być również pojmowana szerzej, tym bardziej w kontekście rosnącego zrozumienia dla odróżniania zagadnień trwałości od węższej problematyki ochrony budowli przed korozją [115].

Pełniejsze określenie korozji podano w pracy [15]. Według niego korozja oznacza „... stopniową zmianę technicznych właściwości materiału, prowadzącą do pogorszenia jego cech użytkowych, a w krańcowych przypadkach do całkowitego zniszczenia”.

Biorąc za podstawę szerokie rozumienie procesów korozyjnych oraz czynników, które mogą je wywoływać, można dokonać klasyfikacji wpływów zmniejszających trwałość materiałów. Na podstawie publikacji, np. [15, 53], dotyczących zagadnień korozji materiałów, m.in. ze spoiwami cementowymi, można opracować analogiczne zestawienie dla zawieszin twardniejących – tabl. 1.

Tablica 1

Klasyfikacja wpływów, które mogą powodować destrukcję zawieszin twardniejących

Rodzaj wpływów i ich natura		Czynniki destrukcyjne	Sposób działania
1	2	3	4
Zewnętrzne	chemiczne	substancje reagujące ze spoiwem cementowym: • miękkie wody • kwasy • sole (magnezu, amonowe, siarczany itp.) • agresywny dwutlenek węgla • związki organiczne (tłuszcze, oleje itp.)	prawdopodobna korozja ługująca, rozmięczająca lub pęczniąca
	fizyczne	wpływy klimatyczne: • zmiany wilgotności (rozmięczanie, wysychanie) • zmiany temperatury (prze-marzanie)	• rozmakanie lub skurcze wilgotnościowe • rozsadzanie i/lub złuszczenie wskutek zamarzania wody zawartej w zawieszinie i podciąganej kapilarnie
	mechaniczne	• filtracja wód gruntowych (przepływ wskrośny oraz omywanie przesłon zawieszonych) • naprężenia od obciążeń zewnętrznych	• sufozja, erozja • rysy, pęknięcia, zmiażdżenia
Wewnętrzne	chemiczne	• substancje agresywne w wodzie zarobowej lub włączone do składu zawiesziny mirmowlonie, np. podczas głębienia wykopu	prawdopodobna korozja rozmięczająca lub pęczniąca

3.2. ODPORNOŚĆ NA CZYNNIKI FIZYCZNE

Zawiesiny twardniejące, z powodu zawartości spoiwa mineralnego o właściwościach hydraulicznych, po związaniu są z reguły odporne na rozmakanie.

W pracy [22] przedstawiono wyniki próby rozmakania zawieszin bentonito-wo-popiołowo-wodnych (emulgatu z dodatkiem bentonitu). Okazuje się, że nawet tak słabe właściwości wiążące, jakie wykazują odpady paleniskowe, są wystarczające aby utrzymać w wodzie integralność emulgatu z kilkuprocentową zawartością zdolnego do pęcznienia (rozmakania) bentonitu. Dotyczy to emulgatów z popiołów o odpowiednich właściwościach wiążących, bowiem nie każdy odpad paleniskowy tworzy emulgat trwały w wodzie (odporny na rozmakanie), [61, 120].

Zawiesiny nie są natomiast odporne na wysychanie. Wynika to ze znacznej ich wilgotności, dochodzącej do 200%. Utrata dużej ilości wody wiąże się ze znacznymi odkształceniami i pęknięciami skurczowymi, szczególnie w wypadku braku swobody odkształceń.

Badania zawieszin twardniejących ułożonych w gruncie wskazują, że trwałość materiału jest zachowana w warunkach naturalnej wilgotności podłoża gruntowego, w strefie aeracji. Wskazują na to m.in. badania zawieszin na budowie warszawskiego metra [6].

Poniżej zwierciadła wód gruntowych wysychanie zawieszin nie występuje. Warto podkreślić, że przesłony przeciwfiltracyjne z racji swojego przeznaczenia pozostają w stałym kontakcie z wodami podziemnymi i nawet przy jednostronnym nawilżaniu – wskutek procesu migracji wilgoci przez przesłonę – zawiesina twardniejąca utrzymuje wysoką i bezpieczną wilgotność.

W podłożu gruntowym – poniżej głębokości przemarzania [80] – w zasadzie występują temperatury dodatnie [57]. Warunki te stabilizuje ewentualna obecność wód gruntowych. Z tego względu największe zmiany temperatury, połączone z przemarzaniem gruntu i pograżonych w nim konstrukcji, dotyczą tylko tych fragmentów budowli, które pozostają w strefie przemarzania.

Wysokie wilgotności zawieszin twardniejących dają prawo przypuszczać, że tworzywo to nie jest mrozoodporne. W pełni potwierdzają to wyniki badań autora [29].

W pracy [29] autor przeprowadził próbę podniesienia odporności zawiesiny twardniejącej na przemienne zamrażanie i odmrażanie przez zastosowanie dodatku (wypełniacza) – piasku wiślanego.

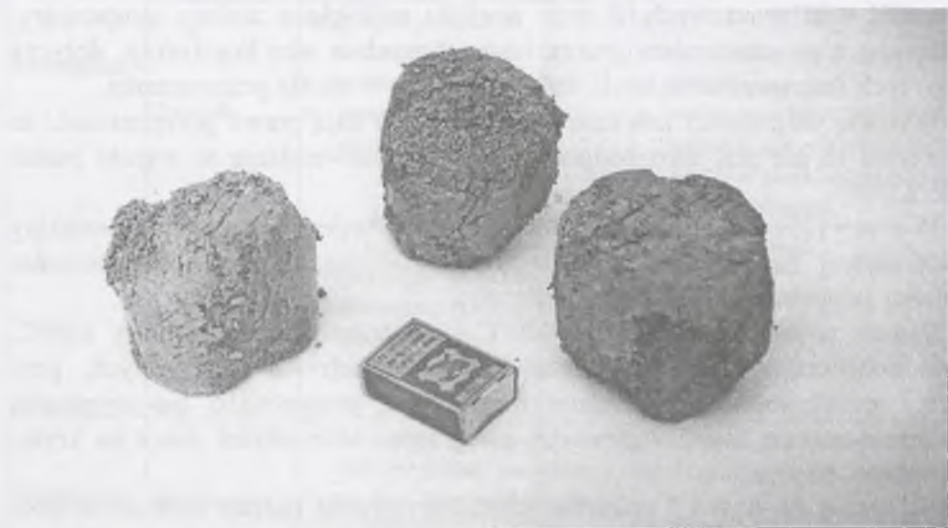
Badane próbki zamrażano do -20°C i odmrażano do temperatury $+18^{\circ}\text{C}$. Oprócz obserwacji wyglądu próbek (w badaniach makroskopowych, przy ocenie zaawansowania uszkodzeń mrozowych, posługiwano się oryginalną 6-punktową skalą ocen) ważono je, przyjmując 10% ubytek masy za kryterium mrozoodporności.

Na rysunkach 5, 6 i 7 pokazano charakterystyczne rodzaje uszkodzeń mrozowych próbek zawieszin o różnym składzie, kolejno: głębokie i wskrośne pęknięcia, złuszczenia powierzchniowe oraz całkowity rozpad.

Dzięki zastosowaniu metody statystycznego planowania doświadczeń [99] wyniki przedstawiono w formie wielomianu aproksymującego liczbę cykli zamrażania, które jest w stanie przetrwać zawiesina, w funkcji jej składu. Maksymalna liczba takich cykli zarejestrowana w badaniach nie przekroczyła pięciu.



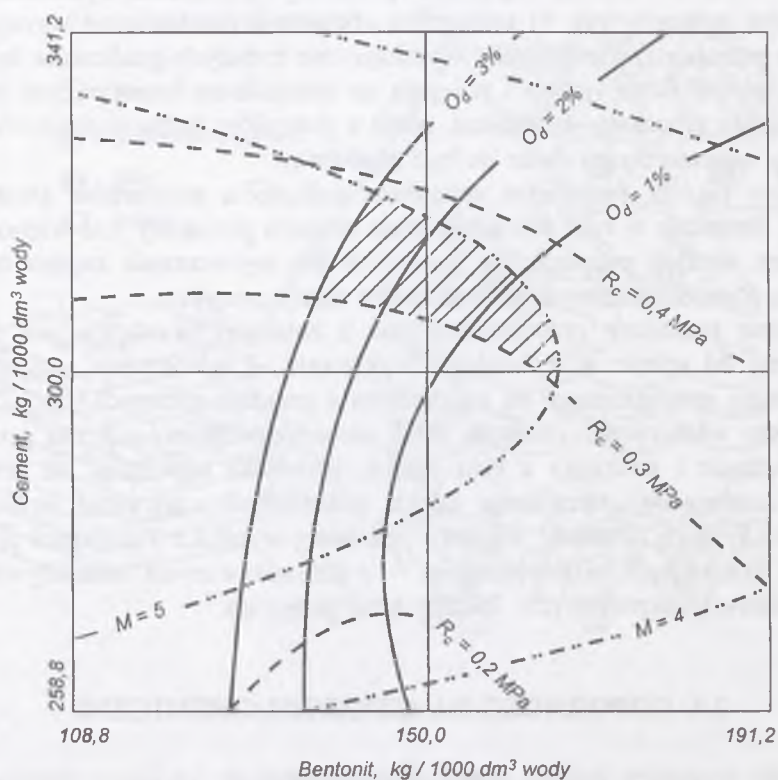
Rys. 5. Głębokie, wskrośne pęknięcia próbek zawiesiny po cyklicznym zamrażaniu



Rys. 6. Złuszczenia powierzchniowe próbek zawiesiny po cyklicznym zamrażaniu



Rys. 7. Rozpad zawiesiny w wyniku przemiennego zamrażania



Rys. 8. Przykład optymalizacji składu zawiesiny (obszar zakresowany) o następujących wymaganiach odnośnie właściwości: odstój dobowy wody O_d (linie ciągłe) nie większy niż 3%, wytrzymałość na ściskanie R_c (linie kreskowe) nie mniejsza niż 0,3 MPa i możliwie dużej mrozoodporności M (linie dwupunktowe) [29]

Na rysunku 8 pokazano syntetyczny obraz wyników badań, łącznie z wielokryterialną optymalizacją składu zawiesiny, która oprócz możliwie największej mrozoodporności powinna w fazie płynnej spełniać dodatkowe wymagania technologiczne, tj. wykazywać ograniczony odstęp dobowy, a po stwardnieniu, m.in. minimalną wytrzymałość na ściskanie.

3.3. ODPORNOŚĆ NA CZYNNIKI MECHANICZNE

Pośród obciążeń mechanicznych działających na elementy konstrukcyjne z zawiesiny twardniejącej do najistotniejszych, z punktu widzenia ich wykorzystania w przesłonach przeciwfiltracyjnych, należy parcie wód gruntowych spiętrzonych na przesłonie.

Obciążeniom tym i wynikającej z nich filtracji przesłony przeciwstawiają się dzięki wysokiej wodoszczelności zawiesiny twardniejącej i jej odpowiedniej wytrzymałości na ścinanie (tabl. Z1.2 z zał. nr 1). Zagadnienie projektowania przesłon omówiono szczegółowo w rozdz. 2.3.

Niezależnie od lokalnej odporności przesłony na przebicie hydrauliczne lub ewentualne zginanie (rys. 4) szczególne obciążenia mechaniczne występują na ostrzach przesłon zawieszonych. Wynikają one z dużych gradientów hydraulicznych opływu filtracyjnego i polegają na stosunkowo intensywnym omywaniu materiału przesłony w miejscu, gdzie z powodów technologicznych (sedymentacja, zapiaszczenie) może on być najslabszy.

Wydaje się, że możliwym sposobem uniknięcia problemów związanych z erozją materiału w tym newralgicznym miejscu przesłony jest wzmocnienie ostrza, np. według propozycji z rozdz. 2.4 lub wytworzenie zapasu długości przesłony z przeznaczeniem na ewentualne straty erozyjne.

Poziome przesłony przeciwfiltracyjne z zawiesin twardniejących [28] – niezależnie od różnic w technologii wykonania – są rodzajem uszczelnienia mineralnego, analogicznego do uszczelnień z gruntów spoistych [62]. Z analogii tej oraz właściwości zawiesin (brak mrozoodporności, znaczna podatność na wysychanie i związany z tym skurcz, niewielka odporność na ścieranie) wynika konieczność okrywania takich uszczelnień warstwami ochronnymi z gruntów sypkich. Grubość warstwy ochronnej wynika z głębokości przemarzania, a konstrukcja zabezpieczenia – z przewidywanych oddziaływań, np. ruch środków transportowych, lokalny zrzut pulpy itp.

3.4. ODPORNOŚĆ NA CZYNNIKI CHEMICZNE

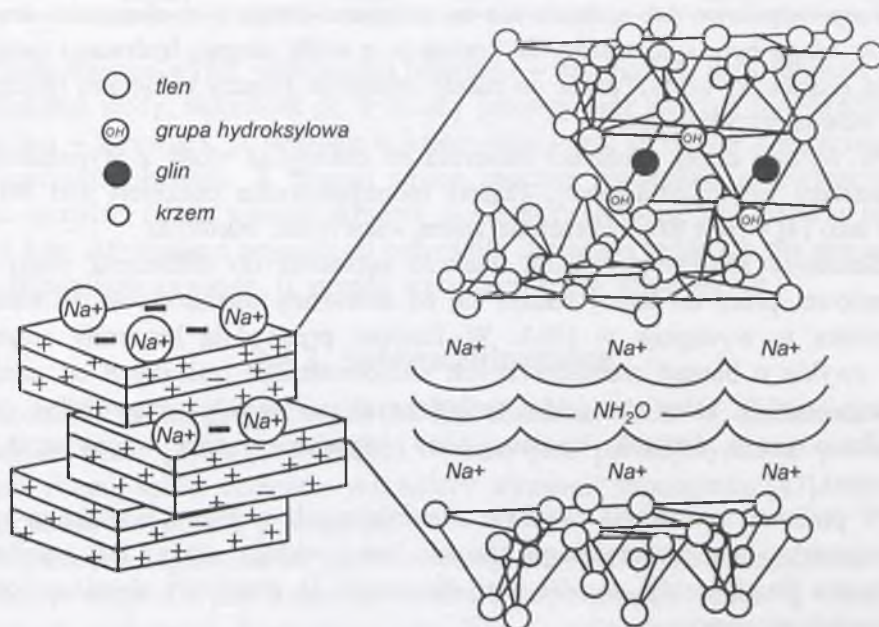
3.4.1. Bentonit

Bentonit – stanowiący podstawowy składnik zawiesin twardniejących – należy z punktu widzenia petrografii do skał ilastych zasobnych w montmorylonit [2]. Bentonity zawierają zazwyczaj nie mniej niż 75% montmorylonitów,

choć nazwę taką zachowują także skały ilaste z zawartością tego minerału przekraczającą ledwie 50% (Węgry, [21]). Towarzyszą mu w mniejszych ilościach inne minerały tej grupy, np. kaolinit lub illit, a także nieco produktów przekrystalizowania żelu krzemionkowego.

Bentonit ma postać zwartą. Jest skałą kruchą o twardości i spójności według skali Mohsa 2,0 i gęstości $2,0 \div 2,5 \text{ g/cm}^3$ [112]. Pod uderzeniem rozpada się na okruchy ostrokrawędziste. Przełam jest ziemisty, niekiedy muszlowy; połysk tłusty (woskowy). Barwa bentonitu bywa bardzo różna, zależnie od zawartości domieszek. Spotyka się bentonity prawie białe, szare, nieco żółtawe, żółte, miodowe, brunatne, a także inaczej zabarwione. W wodzie silnie pęcznieje. Odbarwia spirytus denaturowany i roztwór błękitu metylenowego.

O szczególnych właściwościach (aktywności fizykochemicznej) bentonitu decyduje znacząca zawartość montmorylonitu – krzemianowego minerału o budowie warstwowej [49]. Minerał ten – o sumarycznym wzorze chemicznym $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tlenkowym $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, skróconym AS_4H_5 [4] – tworzy strukturę trójwarstwową (rys. 9).



Rys. 9. Struktura montmorylonitu [121]

Wszystkie minerały ilaste zbudowane są z dwóch rodzajów elementów strukturalnych: czworościanów i ośmiościanów. W pierwszym z nich, na wierzchołkach znajdują się atomy tlenu, a we wnętrzu – atom krzemu. Drugi rodzaj – ośmiościan – zawiera atom glinu, żelaza lub magnezu (zależnie od rodzaju minerału), uwięziony przez sześć jonów wodorotlenowych.

Czworościany i ośmiościany tworzą z osobna pakiety warstwowe. Montmorylonit jest minerałem trójwarstwowym, w którym dwie warstwy złożone z czworościanów łączą się ze sobą za pośrednictwem warstwy wewnętrznej zbudowanej z ośmiościanów zawierających atom glinu. Obie zewnętrzne warstwy montmorylonitu (pakiety) są więc jednakowe – krzemotlenowe.

Wymiary blaszkowatych cząstek montmorylonitu wynoszą od 0,1 do 1 μm , grubość stanowi około 1/100 największego wymiaru [49]. Istnienie w kryształach minerału powierzchni drugorzędnych (międzypakietowych) sprawia, że powierzchnia właściwa montmorylonitu jest bardzo znaczna i wynosi około 800 m^2/g [4, 49].

W wyniku izomorficznego podstawienia część atomów glinu może zostać zastąpiona jonem magnezowym o niższej wartościowości, przez co na powierzchniach zewnętrznych gromadzi się nadmiarowy, nie skompensowany ładunek elektryczny.

Kompensacja ładunku następuje w wyniku przyłączenia jonu wapniowego lub sodowego. W zależności od rodzaju jonu kompensującego wyróżnia się bentonit wapniowy lub sodowy; mają one największe znaczenie praktyczne.

Jony wapniowe lub sodowe nie są związane trwale i w obecności innych jonów mogą być wymieniane. W kontakcie z wodą ulegają hydratacji (przyłączają cząsteczki wody), przez co rośnie odległość między pakietami (pęcznienie wewnątrzkryształiczne).

W wyniku dużej zdolności minerału do chłonięcia wody z wypełnieniem przestrzeni międzypakietowej, cząstki montmorylonitu pęcznią (od 96 do 210 nm) [4] – jest to powszechnie znana właściwość bentonitu.

Bentonity sodowe wykazują większe zdolności do chłonięcia wody niż wapniowe, przez co lepiej nadają się na zawiesziny tiksotropowe. W naturze bentonity te występują w USA. W Europie przeważają bentonity wapniowe, zwykle o bardzo zróżnicowanych właściwościach (zależnych od miejsca występowania), które do celów technicznych są zwykle aktywowane przemysłowo przez dodatek węglanu sodu (wymiana jonów wapniowych na sodowe).

W praktyce stosowania zawieszin twardniejących, a więc z dodatkiem spoiwa cementowego zawierającego znaczne ilości wapnia, ważna jest stabilność bentonitu po aktywacji, a więc jego skłonność do ponownej wymiany jonów sodowych na wapniowe.

Prawdopodobnie efektem braku takiej stabilności jest – obserwowane również przez autora – zjawisko uzyskiwania różnych właściwości zawieszin twardniejących w stanie płynnym, zależnie od kolejności mieszania składników (dodanie cementu do zawiesziny bentonitowo-wodnej lub zmieszanie cementu i bentonitu na sucho z późniejszym zarobieniem wodą), [17].

W tablicy 2 przedstawiono – dla przykładu – skład chemiczny bentonitów z rejonu Gór Świętokrzyskich (rejon pochodzenia użytego w badaniach własnych bentonitu „Zębiec”) i Ukrainy.

Tablica 2

Skład chemiczny bentonitów w % wagowych [2]

Składniki	Wielki – Góry Świętokrzyskie	Krzemieniec – Ukraina
1	2	3
SiO ₂	50,68	48,85
TiO ₂	0,19	0,66
Al ₂ O ₃	24,25	19,04
Fe ₂ O ₃	0,57	2,61
FeO	1,28	0,11
CaO	1,06	3,37
MgO	3,37	3,78
K ₂ O	3,13	0,21
Na ₂ O	0,22	0,16
P ₂ O ₅	0,17	0,14
H ₂ O	14,58	21,39
CO ₂	0,34	—
MnO	—	0,33
Suma	99,84	100,65

Przedstawione wyżej właściwości bentonitu – szczególnie jego zdolność do wchłaniania wody, skłonność do wymiany jonowej oraz znaczna powierzchnia właściwa – sprawiają, że bentonit w środowisku wielu związków chemicznych nie pozostaje obojętny. Z drugiej strony znaczna pojemność jonowymienna może sprawiać, że ten właśnie składnik zawiesin twardniejących będzie w nich pełnił rolę aktywnego i pojemnego bufora dla substancji groźnych dla pozostałych składników zawiesin, tj. przede wszystkim spoiw mineralnych.

3.4.2. Spoiwa mineralne

Literatura na temat spoiw jest bardzo obszerna, także w odniesieniu do zagadnień korozyjnych. Z wydanych ostatnio prac polskojęzycznych poświęconych chemii spoiw cementowych należy wymienić monografię [47], zawierającą obfitą bibliografię przedmiotu.

Różnorodne zagadnienia z zakresu korozji materiałów budowlanych na bazie spoiw cementowych stanowią przedmiot nieustannych badań w różnych ośrodkach naukowych. Towarzyszą temu liczne publikacje o charakterze przyczynkowym, np. [53] oraz prace o charakterze monograficznym, np. [10, 15, 115, 116].

Znaczenie zagrożeń korozyjnych wobec materiałów na bazie spoiw cementowych doprowadziło do opracowania rodziny polskich norm poświęconych zabezpieczeniom antykorozyjnym konstrukcji betonowych i żelbetowych [79, 81, 85, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 96, 97, 98]. Z wymienionych norm zagadnieniu klasyfikacji i określeniu środowisk agresywnych względem betonu poświęcona jest norma [79].

Według normy [79] środowisko wodne może wykazywać następujące rodzaje agresywności:

- ługującą, związaną z bardzo małą twardością poniżej 6°n;
- kwasową, związaną z kwaśnym odczynem: pH poniżej 7;
- węglanową, związaną z obecnością dwutlenku węgla w formie agresywnej w ilości powyżej 5 mg/dm³;
- magnezową, związaną z obecnością w roztworze jonów Mg²⁺ w ilości powyżej 150 mg/dm³;
- amonową, związaną z obecnością jonów NH₄⁺ powyżej 10 mg/dm³;
- siarczanową, związaną z obecnością jonów siarczanowych w formie związków rozpuszczonych w wodzie, w ilości powyżej 250 mg/dm³.

Ponadto w wypadku wód i ścieków należałoby dodać nie uwzględnione w normie przypadki korozji [113]:

- chlorkowej, związanej z obecnością w wodzie jonów Cl⁻ w stężeniach kilkuset (800 ÷ 900) miligramów na 1 dm³ i powyżej;
- ługującej cukrowej, występującej sporadycznie w środowisku zawierającym rozpuszczone cukry, zwłaszcza cukry proste (w tym wypadku brak jest jednoznacznych danych literaturowych określających stężenie graniczne);
- węglanowej gazowej, związanej z obecnością wolnego dwutlenku węgla w powietrzu w stężeniu powyżej 2000 mg/m³ (stężenia takie mogą występować nad lustrem ścieków w kanałach i zbiornikach zamkniętych).

Norma [79] wprowadza stopniowanie środowisk agresywnych — w tym także wodnych — na słabo agresywne l_a (z podstopniami l_{a1} i l_{a2}), średnio agresywne m_a i silnie agresywne h_a .

Wartości stężeń czynników agresywnych, odpowiadające wymienionym stopniom agresywności, podano w tabl. 3, opracowanej na podstawie normy [79].

Tablica 3

Stopnie agresywności środowiska wodnego względem betonu; opracowanie na podstawie [79]

Rodzaj agresywności	Wskaźnik agresywności	Jednostka miary	Stopień agresywności wody			
			l_a		m_a	h_a
			l_{a1}	l_{a2}		
ługująca (twardość)	T_w	° niem.	$6 > T_w \geq 3$	$T_w < 3$	—	—
kwasowa	H ⁺	pH	$7 > \text{pH} \geq 6,5$	$6,5 > \text{pH} \geq 5$	$5 > \text{pH} \geq 4,5$	$\text{pH} < 4,5$
węglanowa	agr.CO ₂	mg/dm ³	$5 < \text{agr.CO}_2 \leq 10$	$10 < \text{agr.CO}_2 \leq 40$	$\text{agr.CO}_2 > 40$	—
magnezowa	Mg ²⁺		$150 < \text{Mg}^{2+} \leq 1000$	$1000 < \text{Mg}^{2+} \leq 2000$	$\text{Mg}^{2+} > 2000$	—
amonowa	NH ₄ ⁺		$10 < \text{NH}_4^+ \leq 100$	$100 < \text{NH}_4^+ \leq 500$	$\text{NH}_4^+ > 500$	—
siarczanowa	SO ₄ ²⁻		$250 < \text{SO}_4^{2-} \leq 350$	$350 < \text{SO}_4^{2-} \leq 500$	$500 < \text{SO}_4^{2-} \leq 1000$	$\text{SO}_4^{2-} > 1000$

Z przywołanej normy [79] oraz literatury dotyczącej korozji spoiw wynika, że spoiwo cementowe jest wrażliwe na co najmniej kilka rodzajów agresywności chemicznej środowiska i jako składnik zawiesin twardniejących może ulegać różnym rodzajom korozji, co w konsekwencji może spowodować zniszczenie zawiesiny.

Przebieg procesów korozyjnych spoiw cementowych został wielokrotnie i wszechstronnie opisany w literaturze, np. w pracach [15, 113] i nie będzie w niniejszej pracy powtarzany.

Należy jednak zauważyć, że w praktyce rzadko występują środowiska o jednym rodzaju agresywności; zwykle występuje jednocześnie kilka czynników destrukcyjnie wpływających na tworzywo cementowe. W takich wypadkach pojawiają się różnego rodzaju interakcje prowadzące do nietypowych przejawów korozji, np. [34].

3.4.3. Stan wiedzy na temat odporności chemicznej zawiesin twardniejących – uzasadnienie badań własnych

Środowiska pracy budowli hydrotechnicznych, obiektów w oczyszczalniach ścieków i stacjach uzdatniania wody, różnego rodzaju elementów składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych – ogólnie rzecz ujmując: obiektów tworzących infrastrukturę ochrony środowiska – są z racji pełnionych funkcji i stosowanych w nich technologii szczególnie różnorodne pod względem agresywności chemicznej wobec stosowanych w nich materiałów [36, 55, 62, 113].

Zjawiska korozyjne komplikują się jeszcze bardziej, gdy rośnie liczba składników materiału, wykazują one wzajemne oddziaływanie przy powstawaniu nowego tworzywa i – traktowane oddzielnie – wykazują różną podatność na oddziaływania środowiska agresywnego.

Niewątpliwie tego rodzaju komplikacja wystąpić może w wypadku oddziaływania agresywnych wód gruntowych na przesłonę przeciwfiltacyjną z zawiesiny twardniejącej, tworzywa wieloskładnikowego, o właściwościach nie będących prostą sumą właściwości jego składników. Stopień trudności jest jeszcze wyższy, gdy uwzględnić domieszki chemiczne stosowane do zawiesin oraz niejednorodne oddziaływania agresywnego środowiska.

Dodatkowym czynnikiem komplikującym analizę czynników i procesów korozyjnych jest fakt formowania przesłony (komponowanie ostatecznego składu zawiesiny i jej twardnienie) bezpośrednio w gruncie i w kontakcie z agresywną wodą gruntową. Sposoby stosowane w tym zakresie przedstawiono szczegółowo w rozdz. 2.4. Widać z nich wyraźnie, że także sam proces technologiczny realizacji przesłony może wpływać na jakość kontaktu zawiesiny twardniejącej z agresywnym chemicznie otoczeniem.

Z przedstawionych powodów wynika, że analiza danych na temat odporności korozyjnej samych tylko składników zawiesin twardniejących nie może dostarczyć zadowalających wniosków do oceny zachowania się zawiesin w różnych środowiskach agresywnych.

Powszechnie uważa się, iż wysoka wodoszczelność zawiesin twardniejących jest gwarancją ich znacznej trwałości w kontakcie z agresywnymi mediami. Na tym założeniu opiera się wiele zastosowań zawiesin twardniejących w przesłonach przeciwfiltracyjnych zrealizowanych w środowisku zanieczyszczonych wód gruntowych [31, 106].

W przeglądowej, z punktu widzenia stanu zastosowań zawiesin twardniejących, pracy [106] praktycznie nie ma doniesień o badaniach odporności korozyjnej zawiesin na czynniki natury chemicznej.

Jeśli wyłączyć problematykę oddziaływania różnych substancji, jakie mogą się znajdować w wodach gruntowych, na stabilność zawiesin bentonitowych stosowanych do rozpierania wykopów wąskoprzestrzennych, to w polskojęzycznej literaturze stosunkowo najbliższe tematowi niniejszej rozprawy były badania nad określeniem odporności korozyjnej iłobetonu [102]¹. Dotyczyły one jednak betonu z dodatkiem iłu i tylko agresywności kwasowęglowej.

W okresie trwania wymienionych badań (cztery miesiące) stwierdzono wzrost wodoszczelności iłobetonu oraz korzystny wpływ cementu hutniczego na zawartość jonów wapniowych w wodzie filtrującej przez badany materiał.

Więcej danych na temat zachowania się zawiesin twardniejących w środowisku wód agresywnych dostarczają prace zagranicznych badaczy. Z przeglądowej, w omawianym aspekcie, pracy [18] wiadomo, że badania te dotyczą z reguły konkretnych zastosowań (przesłon przeciwfiltracyjnych wokół składowisk odpadów, baz paliw płynnych itp.) i przede wszystkim właściwości użytkowych zawiesin twardniejących.

Zakres badań ogranicza się zwykle do laboratoryjnego sprawdzenia kilku receptur zawiesiny w środowisku agresywnym, modelującym oddziaływania chemiczne spodziewane w miejscu realizacji przesłony; z reguły środowisko takie jest bardzo złożone pod względem chemicznym. Porównanie składu takiego „kontrolnego odcieku” [18] z danymi polskimi, np. z pracy [62], wskazuje na znacznie wyższe stężenia agresywnych substancji w zagranicznych badaniach kontrolnych. Wynika to nie tylko z bezpiecznego projektowania przesłon na warunki ekstremalne, gorsze od obserwowanych, lecz także z różnic w technologiach usuwania, zagospodarowania i składowania odpadów; rozwój tych technologii sprzyja wprowadzeniu ograniczeniu wielkości składowisk, ale i większej koncentracji zanieczyszczeń w odciekach.

W badaniach korozyjnych zawiesin płynnych badane są: zdolność bentonitu do wiązania wody, zmiany lepkości umownej i objętości przesączu (oznaczenie filtracji – vide tabl. Z1.1 z zał. nr 1).

Zawiesiny stwardniałe ekspozowane na agresywne środowisko – oprócz obserwacji makroskopowych – badane są pod względem wytrzymałości na

¹ Wspomniane badania dotyczyły jednego z potencjalnych rozwiązań materiałowych przesłony przeciwfiltracyjnej zapory w Głębinowie.

ściskanie i wodoprzepuszczalność; rzadziej badane są zmiany masy próbek [45] oraz rozmiękczenie materiału [18].

W badaniach ostatniej z wymienionych właściwości stosowany jest aparat Vicata, a więc rodzaj penetrometru opracowany do badań czasu początku i końca wiązania cementu (vide tabl. Z1.1).

Czas trwania relacjonowanych badań – ekspozycji zawiesin na działanie agresywnej cieczy – nie przekraczał w zasadzie kilkudziesięciu dni.

Zawiesiny rzadko badane są pod względem odporności na jeden rodzaj agresywności chemicznej.

Autorzy pracy [18] wykonali badania wpływu fenolu na lepkość umowną i filtrację płynnej zawiesiny. Badano zawiesiny cementowo-bentonitowo-wodne, przy czym zastosowano jeden rodzaj cementu (hutniczy) oraz dwa rodzaje bentonitu: sodowy i wapniowy. Wyniki badań wykazały, że dodatek fenolu do wody zarobowej (35 mg/dm^3) nie zmienia w istotny sposób właściwości zawiesin w stanie płynnym.

Badania tych samych zawiesin po stwardnieniu, pod względem wod szczelności i wytrzymałości na ściskanie, wskazują na wzrost tych właściwości w czasie; wpływ fenolu w wodzie zarobowej na badane właściwości zawiesin (określony przez porównanie z zawiesinami bez dodatku fenolu) jest znikomy i wielokrotnie mniejszy niż różnice wynikające z użycia różnych bentonitów.

Badania wpływu aniliny (węglowodór aromatyczny) na przepuszczalność zawiesiny twardniejącej [9] wskazują, że współczynnik filtracji może być niezmienny w czasie, nawet przy stężeniu roztworu wynoszącym 30000 mg aniliny na 1 dm^3 . Dopiero poddanie zawiesiny dojrzewającej przez 35 dni w wodzie działaniu koncentratu aniliny powoduje już po tygodniu gwałtowny wzrost współczynnika filtracji.

Rezultaty korespondujące z wyżej opisanymi uzyskano także w badaniach zawiesin cementowo-bentonitowo-żuźlowo-wodnych poddanych przenikaniu roztworów fenolu i aniliny [25].

Współczynnik filtracji przy przepływie przez próbkę zawiesiny 0,5% roztworu aniliny zmniejszył się w okresie obserwacji (38 dni) od wartości około $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm/s}$ do około $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm/s}$ i cały czas był dużo niższy od współczynnika filtracji dla wody, który w tym samym okresie spadł od wartości około 10^{-7} cm/s do wartości około $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm/s}$.

Współczynnik filtracji przy przepływie 0,5% roztworu fenolu zmniejszył się w trakcie badań od wartości około 10^{-7} cm/s do wartości około $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$.

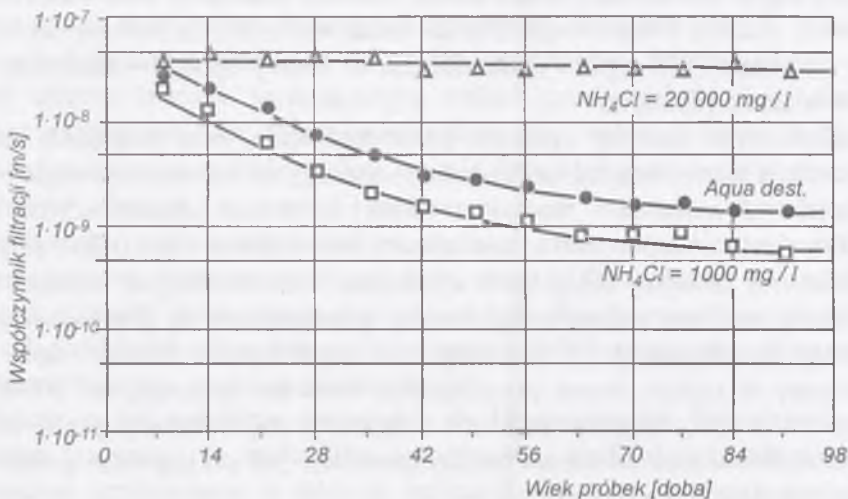
Badania zawiesin stwardniałych (skomponowanych z jednego z dwóch bentonitów: sodowego lub wapniowego oraz z jednego z dwóch cementów hutniczych, z których jeden – specjalny – wykazuje podwyższoną odporność na siarczany) w środowiskach kwaśnych (nieorganicznych oraz organicznych) i zasadowych (nieorganicznych) wskazują na [18]:

- postępujące uszczelnienie (do 150 dni obserwacji) wszystkich zawiesin z cementem specjalnym, przechowywanych we wszystkich typach środowisk,

- postępujące uszczelnienie (do 150 dni obserwacji) zawiesin z cementem hutniczym i bentonitem wapniowym, przechowywanych we wszystkich środowiskach oraz z cementem hutniczym i bentonitem sodowym, przechowywanych w środowisku zasadowym,
- praktycznie stałą – w okresie obserwacji – wodoprzepuszczalność zawiesin z cementem hutniczym i bentonitem sodowym, przechowywanych w środowiskach kwaśnych.

Badania stwardniałej zawiesiny cementowo-bentonitowo-wodnej w roztworze chlorku amonu (NH_4Cl) dotyczyły zmian współczynnika filtracji i wytrzymałości na ściskanie [18].

Wyniki tych badań pokazano na rys. 10 i 11.



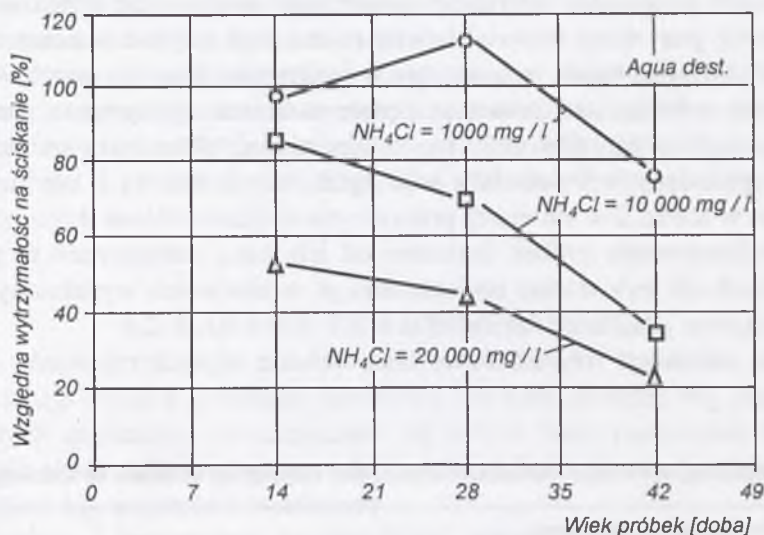
Rys. 10. Zmiany współczynnika filtracji zawiesiny twardniejącej eksponowanej na filtrację roztworu chlorku amonu i wody destylowanej [18]

Przedstawiony wyżej przegląd badań zawiesin twardniejących przeznaczonych na przesłony wodoszczelne wokół różnego rodzaju składowisk (źródeł zanieczyszczeń wód podziemnych) wskazuje, że celem tych badań jest przede wszystkim prognozowanie trwałości cech użytkowych zawiesin, a w mniejszym stopniu metodyczne rozpoznanie procesów destrukcji materiału w środowisku agresywnym chemicznie. Interpretacja wyników jest bardziej „zjawiskowa” niż „przyczynowa”, zakres kontrolowanych cech ma wyraźnie użytkowe znaczenie.

W relacjonowanych badaniach zakładano, że przesłony będą piętrzyły wody odciekowe i podstawowym procesem wymiany masy między izolowanym obszarem a przesłoną i otaczającymi obiekt wodami gruntowymi będzie filtracja.

Tymczasem wystąpienie ruchu filtracyjnego przez szczelny materiał przesłony jest możliwe dopiero po przekroczeniu wartości tzw. spadku początkowego [63].

Jeśli różnica poziomów rozdzielonych wód jest mniejsza od granicznej, wynikającej ze spadku początkowego, filtracja w materiale przesłony nie wystąpi, co nie jest – niestety – równoznaczne z nieprzenikaniem zanieczyszczeń chemicznych.



Rys. 11. Zmiany wytrzymałości na ściskanie zawiesiny twardniejącej ekspozowanej na filtrację roztworu chlorku amonu i wody destylowanej [18]

W takim wypadku możliwy jest dyfuzyjny transport zanieczyszczeń przez przesłonę przeciwfiltacyjną, analogiczny do zachodzącego w uszczelnieniach iltowych [14].

Niedostatek danych o przebiegu procesów destrukcyjnych w zawiesinach twardniejących, ekspozowanych na różnego rodzaju środowiska agresywne chemicznie, był przyczyną podjęcia badań własnych o charakterze poznawczym i nie związanych bezpośrednio z jakimś konkretnym zastosowaniem tego materiału. W badaniach wykorzystano także nefiltracyjne procesy przenoszenia zanieczyszczeń.

4. BADANIA ODPORNOŚCI ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH NA AGRESJĘ CHEMICZNĄ

4.1. ZAŁOŻENIA I ZAKRES BADAŃ ZAWIESIN CEMENTOWO-BENTONITOWO-WODNYCH

Obecność w zawieszynie znaczących ilości bentonitu wpływa istotnie na właściwości materiału, co nie zmienia faktu, że właściwości mechaniczne

zawiesziny stwardniałej zależą przede wszystkim od obecności spoiwa cementowego. Przyjęto więc, że zawiesziny zostaną poddane działaniu środowisk agresywnych wobec materiałów na bazie spoiw cementowych [15, 79].

Nie stosowano jednocześnie kilku agresywnych substancji. Eliminując w ten sposób ewentualne interakcje uproszczono interpretację wyników badań. Jednocześnie pozyskany materiał łatwiej można wykorzystać w konstruowaniu modeli trwałości zawieszin w konkretnych środowiskach agresywnych.

W pracy założono, że zawieszina będzie zarabiana agresywnym roztworem wodnym, co w pewnym stopniu może odpowiadać niekorzystnym warunkom realizacji przesłony w środowisku wód agresywnych metodą 1 lub 3, spośród opisanych w rozdz. 2.4 niniejszej pracy.

Po rozformowaniu próbek (zależnie od ich stanu następowało to po 6, 7 lub 8 dniach od wykonania) umieszczano je w akwariach wypełnionych roztworem użytym jako ciecz zarobowa.

Rodzaj substancji rozpuszczonej oraz stężenia użytych roztworów podano w tabl. 4.

Tablica 4

Środowiska agresywne w badaniach odporności korozyjnej zawieszin twardniejących

Lp.	Substancja rozpuszczona w wodzie destylowanej	Rodzaj modelowanej agresywności	Stężenie roztworu
1	2	3	4
1	HNO ₃	kwasowa	0,5% wag.
2	Mg(NO ₃) ₂	magnezowa	1,0% wag.
3	Na ₂ SO ₄	siarczanowa	1,0% wag.
4	agr. CO ₂	kwasowęglowa	40 mg/dm ³
5	NH ₄ NO ₃	amonowa	1,0% wag.
6	—	ługująca	—

Dodatkowo wykonano serię próbek z wodą wodociągową (z wodociągu warszawskiego) i rozdysponowano je między akwaria z agresywnymi roztworami, co modeluje ekspozycję zawiesziny, która powstała (związała) bez kontaktu z agresywnym środowiskiem, ale później została wystawiona na jego działanie. Odpowiada to okolicznościom formowania przesłony metodą dwufazową – vide rozdz. 2.4, metoda 2.

Seria porównawcza była przechowywana w wodzie wodociągowej – identycznej jak użyta do zarobu zawiesziny – o znanym składzie (tabl. 6).

Przyjęcie takiej bazy odniesienia wynika ze względów praktycznych, co nie przeszkadza odnosić uzyskanych wyników do innych grup porównawczych, np. próbek zawiesziny zarobionej wodą destylowaną, co w wielu podjętych niżej analizach było stosowane.

W każdym wypadku udział poszczególnych składników zawiesiny w jej recepturze był jednakowy, zmieniała się tylko substancja rozpuszczona w wodzie zarobowej (destylowanej). Dozowanie składników było następujące:

- cement portlandzki CEM I 32,5 z cementowni Ożarów – 250 kg/m³ zawiesiny,
- bentonit „Zębica” – 150 kg/m³ zawiesiny,
- woda zarobowa – 871 kg/m³ zawiesiny.

Próbki obserwowano rejestrując fotograficznie zmiany ich wyglądu zewnętrznego oraz poddawano okresowemu ważeniu i badaniom wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu po 28, 90, 180 i 365 dniach od wykonania próbek, tj. po około 20, 80, 170 i 355 dniach ich przechowywania w agresywnych środowiskach wodnych.

4.2. BADANIA ZAWIESIN PŁYNNYCH

Substancje zawarte w wodzie zarobowej nie były obojętne dla właściwości uzyskanych mieszanin, co zaznaczało się już w fazie plastycznej zawiesin. Objawiało się to zróżnicowaniem właściwości technologicznych zawiesin oraz przebiegiem ich wiązania i twardnienia.

W tablicy 5 zestawiono wyniki badań gęstości objętościowej, lepkości i odstoju dobowego wody zawiesin zarobionych różnymi roztworami, wodą destylowaną i wodociągową.

Tablica 5

Właściwości zawiesin płynnych

Lp.	Roztwór (płyn) użyty do zarobu	Gęstość objętościowa [g/cm ³]	Lepkość umowna [s]	Odstój dobowy wody [%]
1	2	3	4	5
1	0,5% HNO ₃	1,25	32,4	7,0
2	1,0% Mg(NO ₃) ₂	1,24	31,0	17,2
3	1% Na ₂ SO ₄	1,23	33,8	1,5
4	40 mg agr.CO ₂ /dm ³	1,25	44,0	2,0
5	1% NH ₄ NO ₃	1,25	30,5	20,0
6	woda destylowana	1,24	43,0	2,1
7	woda z wodociągu warszawskiego	1,25	37,8	2,6

Badania gęstości objętościowej zawiesiny płynnej i lepkości umownej wykonano według normy [3]. Odstój dobowy wody określano w cylindrach kalibrowanych o pojemności 0,5 dm³, mierząc objętość wody wydzielonej z zawiesiny po

dobie jej utrzymywania w cylindrze (w bezruchu) i odnosząc tę objętość do początkowej objętości zawiesiny; odstój dobowy wyrażono w procentach.

4.3. BADANIA ZAWIESIN STWARDNIAŁYCH

4.3.1. Wyniki obserwacji

Próbki zawieszin zarabianych różnymi roztworami twardniały w różnym tempie. Z tego powodu były rozformowywane po 6, 7 lub 8 dniach od wykonania. Po zważeniu zanurzano je w akwariach z odpowiednim roztworem. W większości wypadków roztwór po zanurzeniu próbek pozostawał klarowny.

W wypadku roztworu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zaraz po zanurzeniu próbek roztwór zmętniał, a na ich powierzchni zaczął tworzyć się biały osad, który po kilku dniach opadł częściowo na dno akwarium. Stan po 16 dniach przedstawia rys. 12. Po następnych kilkunastu dniach osad zawieszony dotąd w roztworze opadł na dno, a roztwór stał się klarowny.

Z powierzchni próbek osad dawał się usunąć przed ich badaniem pod strumieniem wody i przy użyciu szczotki. Biały osad przesycił próbki zawiesziny tak, że w badaniach niszczących po 28 dniach dojrzewania osad ten można było zaobserwować w przełomach próbek (rys. 13).

Zjawiska tworzenia się osadu na próbkach zarobionych wodą wodociągową, a następnie umieszczonych w roztworze azotanu magnezu nie zaobserwowano (grupa próbek na lewej stronie rys. 14).

Stosunkowo szybko zmiany następowały także w roztworze HNO_3 . Na powierzchniach próbek zawiesziny tworzył się biały, galaretowaty osad, opadający na dno naczynia. Stan, po dwóch dobach przechowywania próbek w akwarium, pokazano na rys. 15. Po splukaniu osadu powierzchnia próbek była mazista. Zjawisko to wystąpiło także na próbkach zawiesziny zarobionej wodą wodociągową i umieszczonych w roztworze kwasu azotowego.

W naczyniu z wodą wodociągową próbki zawiesziny (zarobionej tą wodą) wytworzyły osad biały, o lekko kremowym odcieniu. W osadzie tym występowała znaczna liczba pęcherzyków gazu. Osad bardzo szybko osadził się na dnie naczynia. Stan, po 46 dobach przechowywania próbek w akwarium, pokazano na rys. 16.

W naczyniu z roztworem agresywnego dwutlenku węgla, po kilku dniach od włożenia próbek, pojawiła się nad nimi strefa roztworu o mlecznej mętności. Po kilkunastu dniach roztwór stał się klarowny. Towarzyszyło temu tworzenie się białej, kruchej skorupki na powierzchni cieczy.

Pozostałe roztwory były w zasadzie klarowne, a na dnie osadzały się głównie okruchy próbek, powstające przy ich przemieszczaniu.

Niektóre próbki po rozformowaniu były dość słabe, co w pewnym stopniu wynikało z utraty wody zarobowej (mimo okrywania folią). Występowały na nich rysy, a niektóre z nich uległy złamaniu. Dotyczyło to głównie zawiesziny zarobionej roztworem siarczanu sodu i azotanu magnezu.



Rys. 12. Próbkki zawiesiny zarobionej 1% roztworem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ po 16 dniach przechowywania w tym roztworze; wiek próbek – 24 dni



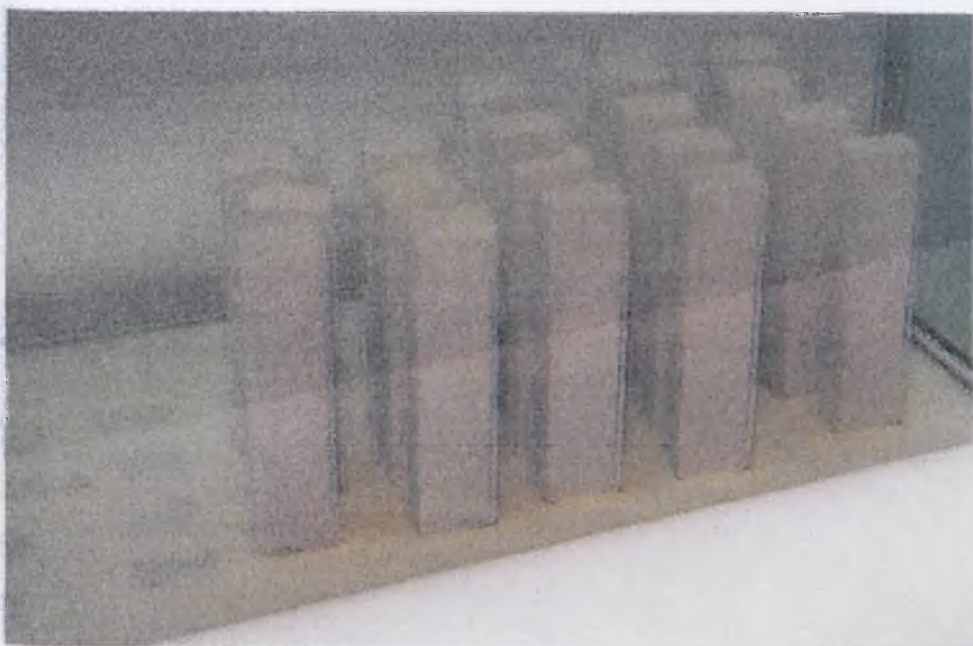
Rys. 13. Fragment próbki zawiesiny zarobionej 1% roztworem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ po 20 dniach przechowywania w tym roztworze; wiek próbki – 28 dni



Rys. 14. Próbkki zawiesiny zarobionej 1% roztworem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ po 23 dniach przechowywania w roztworze; wiek – 31 dni. Po lewej, w głębi, grupa próbek po zmyciu osadu; na pierwszym planie próbkki zawiesiny zarobionej wodą wodociagową (20 dni w roztworze, wiek – 27 dni)



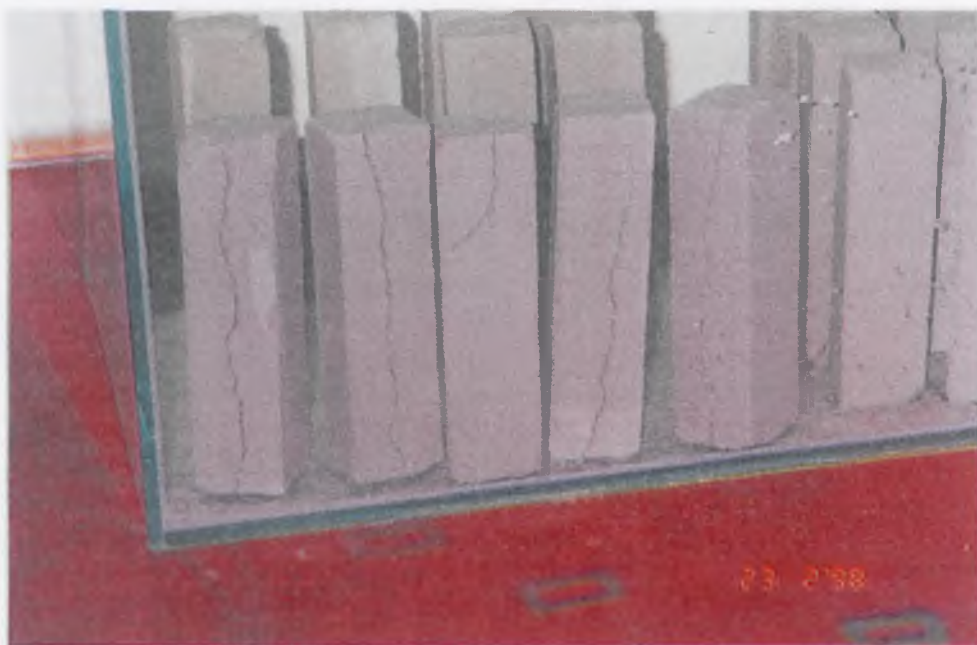
Rys. 15. Próbkki zawiesiny zarobionej 0,5% roztworem HNO_3 po 2 dobach przechowywania w tym roztworze, wiek próbek – 9 dni



Rys. 16. Próbkki zawiesziny zarobionej wodą wodociagową po 28 dniach przechowywania w wodzie; wiek próbek – 90 dni



Rys. 17. Próbkki zawiesziny zarobionej wodą wodociagową po 48 dniach przechowywania w 1% roztworze Na_2SO_4 ; wiek próbek – 55 dni



Rys. 18. Próbki zawiesiny zarobionej wodą wodociągową po 69 dniach przechowywania w 1% roztworze Na_2SO_4 ; wiek próbek – 76 dni



Rys. 19. Próbki zawiesiny zarobionej 1% roztworem Na_2SO_4 po 82 dobach przechowywania w tym roztworze; wiek próbki – 90 dni. Widoczne zmiany na górnej, zacieranej powierzchni

Oprócz tych „pierwotnych” uszkodzeń zaobserwowano tylko jeden przypadek rys natury korozyjnej. W akwarium z roztworem siarczanu sodu, na powierzchniach próbek zawiesziny zarobionej wodą wodociągową, po około 48 dniach przechowywania, zauważono głębokie zarysowania. Obraz tych próbek pokazano na rys. 17, a rozwój zarysowań po kolejnych 21 dniach przechowywania na rys. 18.

Jest przy tym rzeczą znaną, że próbki zawiesziny zarobionej roztworem Na_2SO_4 nie uległy zarysowaniu. Górne powierzchnie tych beleczek pokryły się jedynie kruchą warstwą białego nalotu – rys. 19.

4.3.2. Zmiany w składzie chemicznym roztworów

Badania chemiczne roztworów wykonano przed wstawieniem próbek zawiesziny oraz po kilkudziesięciu dniach przechowywania materiału w środowiskach agresywnych.

Zastosowana w badaniach metodyka była analogiczna, jak dla badania wody (vide tabl. Z1.1 z zał. 1).

Po wstawieniu do roztworów próbek zawiesziny twardniejącej w naczyniach pojawiły się różnego rodzaju osady. W badaniach roztworów po kilkudziesięciu dniach przetrzymywania w nich próbek, z każdego naczynia pobrano 50 ml wody nadosadowej (z wyeliminowaniem substancji stałej) i oznaczono w niej przewodnictwo elektryczne. Następnie rozcieńczono próbkę do 250 ml i oznaczono w niej stężenie jonów wapnia i magnezu metodą kompleksometryczną, jonów siarczanowych – wagowo, kwasowości – miareczkowo, jonu amonowego metodą destylacji z roztworu silnie alkalicznego i dalej – miareczkowo alkacymetrycznie.

Agresywny dwutlenek węgla oznaczono bezpośrednio w wodzie akwarium, pobierając próbkę 250 ml z marmurem. Okazało się, że zawartość tej substancji ($30,8 \text{ mg/dm}^3$) była niższa od zaprojektowanej (40 mg/dm^3).

Wyjściowy skład roztworów agresywnych oraz skład po kilkudziesięciu dniach przechowywania w nich próbek zawieszin twardniejących przedstawiono w tabl. 6.

4.3.3. Badania cech fizycznych

Jednym z przyjętych kryteriów oceny postępów korozji były zmiany masy próbek.

Wszystkie próbki zważono po rozformowaniu, tuż przed wstawieniem do roztworów. Następnie, w każdej grupie wytypowano sześć próbek do ważen kontrolnych i określono ich masę po 28, 90, 180 i 365 dniach dojrzewania.

Oprócz zawieszin zarobionych agresywnymi roztworami badano także próbki zarobione wodą wodociągową, ale przechowywane w różnych roztworach agresywnych.

Tablica 6

Wyniki badań chemicznych ciekłych środowisk agresywnych – stan wyjściowy i po kilkudziesięciu dniach przechowywania próbek zawiesziny

Lp.	Określenie środowiska agresywnego	Rodzaj oznaczenia (badania)	Stan wyjściowy	Stan po przechowywaniu próbek	Czas przechowywania próbek [dni]
1	2	3	4	5	6
1	roztwór HNO_3	– kwasowość [mg/dm ³]	100	23	24
		[mmol/dm ³]	100	23	
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	0	1763	
		[mmol/dm ³]	0	44,0	
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	0	389	
2	roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	[mmol/dm ³]	0	16,0	37
		– przewodnictwo [mS]	20,0	8,6	
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	0	2244	
		[mmol/dm ³]	0	56,0	
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	1640	146	
3	roztwór Na_2SO_4	[mmol/dm ³]	67,5	6,0	37
		– przewodnictwo [mS]	2,8	5,4	
		– stężenie SO_4^{-2} [mg/dm ³]	7750	2637	
		[mmol/dm ³]	80,7	27,5	
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	0	801	
4	roztwór z agr. CO_2	[mmol/dm ³]	0	20,0	50
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	0	583	
		[mmol/dm ³]	0	24,0	
		– przewodnictwo [mS]	6,7	14,5	
		– agr. CO_2 [mg/dm ³]	30,8	0	
5	roztwór NH_4NO_3	[mmol/dm ³]	0,7	0	60
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	0	801	
		[mmol/dm ³]	0	20,0	
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	0	0	
		– przewodnictwo [mS]	0,040	5,0	
6	woda destylowana	[mg/dm ³]	3000	256	60
		– stężenie NH_4^+ [mmol/dm ³]	166,7	14,2	
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	0	3005	
		[mmol/dm ³]	0	75,0	
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	0	0	
7	woda wodociągowa	– przewodnictwo [mS]	7,8	5,9	50
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	0	761	
		[mmol/dm ³]	0	19,0	
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	0	29,3	
		[mmol/dm ³]	0	1,2	
		– przewodnictwo [mS]	0,0001	4,6	
		– stężenie Ca^{+2} [mg/dm ³]	92	240	
		[mmol/dm ³]	2,3	6,0	
		– stężenie Mg^{+2} [mg/dm ³]	28	194	
		[mmol/dm ³]	1,15	8,0	
		– przewodnictwo [mS]	0,126	1,5	

Zmiany średniej masy próbek zawieszin zarobionych agresywnymi roztworami oraz zawiesziny zarobionej wodą wodociagową i przechowywanej w różnych środowiskach agresywnych pokazano na rys. 21 i 22 (rozdz. 5.3).

Badania wilgotności zawieszin były wykonywane na pozostałościach próbek po badaniach wytrzymałościowych. Próbki suszono w temperaturze $+105^{\circ}\text{C}$ do stałej masy.

Wyniki badań – ubytek masy wywołany suszeniem, odniesiony do suchej masy zawiesziny i wyrażony w % – przedstawiono w tabl. 7.

Tablica 7

Wilgotność zawieszin twardniejących zarobionych roztworami agresywnymi i w nich przechowywanych – po 28, 90, 180 i 365 dniach dojrzewania

Lp.	Roztwór zarobowy i środowisko przechowywania	Wilgotność zawiesziny [% wag.] po dniach dojrzewania:			
		28	90	180	365
1	2	3	4	5	6
1	0,5% (wag.) roztwór HNO_3	178,5	185,2	182,0	178,4
2	1,0% (wag.) roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	177,2	178,5	178,7	176,4
3	1,0% (wag.) roztwór Na_2SO_4	173,7	183,5	178,6	186,6
4	40 mg agr. CO_2/dm^3	188,9	189,7	190,6	199,8
5	1,0% (wag.) roztwór NH_4NO_3	166,0	171,4	171,5	171,8
6	woda destylowana	186,5	194,5	194,6	196,6
7	woda z Wodociągu Centralnego w Warszawie	192,4	190,5	196,3	202,9

Badaniom wilgotności poddano również zawieszinę twardniejącą wykonaną z wodą wodociagową, a później przechowywaną do roku w różnych agresywnych środowiskach wodnych. Wyniki oznaczeń wilgotności tej zawiesziny po 365 dniach dojrzewania – w tym 358 dni ekspozycji na agresywne środowiska – podano w tabl. 8.

4.3.4. Badania wytrzymałościowe

Po 28, 90, 180 i 365 dniach od chwili wykonania zawieszin, a więc po około 20, 80, 170 i 355 dniach ich przechowywania w agresywnych środowiskach wodnych wykonano badania właściwości wytrzymałościowych zawieszin. Badano wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu oraz wytrzymałość na ściskanie. Rezultaty tych badań podano w tabl. 9 i 10.

Tablica 8

Wilgotność zawiesziny twardniejącej zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w środowiskach agresywnych przez 358 dni, tj. do 365 dni dojrzewania

Lp.	Środowisko przechowywania	Wilgotność zawiesziny [% wag.] po 365 dniach dojrzewania:
1	2	3
1	0,5% (wag.) roztwór HNO_3	190,7
2	1,0% (wag.) roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	187,4
3	1,0% (wag.) roztwór Na_2SO_4	183,8
4	40 mg agr. CO_2/dm^3	191,8
5	1,0% (wag.) roztwór NH_4NO_3	192,6
6	woda destylowana	195,2

Tablica 9

Wartości średnie i odchylenia standardowe (w nawiasach) wytrzymałości zawieszin twardniejących na rozciąganie przy zginaniu

Lp.	Roztwór (płyn) użyty do zarobu	Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa] po dniach dojrzewania			
		28	90	180	365
1	2	3	4	5	6
1	0,5% HNO_3	0,16 (0,01)	0,20 (0,02)	0,22 (0,01)	0,28 (0,04)
2	1,0% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,13 (0,01)	0,18 (0,01)	0,21 (0,01)	0,27 (0,04)
3	1% Na_2SO_4	0,11 (0,02)	0,15 (0,01)	0,18 (0,01)	0,24 (0,02)
4	40 mg agr. CO_2/dm^3	0,07 (0,01)	0,09 (0,005)	0,12 (0,01)	0,13 (0,01)
5	1% NH_4NO_3	0,16 (0,02)	0,19 (0,01)	0,23 (0,03)	0,28 (0,05)
6	woda destylowana	0,15 (0,01)	0,11 (0,01)	0,13 (0,02)	0,19 (0,02)
7	woda z wodociągu warszawskiego	0,12 (0,01)	0,14 (0,02)	0,17 (0,03)	0,18 (0,02)

Badaniom wytrzymałościowym poddano także zawieszinę zarobioną wodą wodociągową i umieszczoną w różnych agresywnych roztworach. Próbkę tę kontrolowano w okresie wyeksponowania na działanie agresywnych środowisk pod względem zmian masy, a po zakończeniu tych obserwacji, tj. po 365 dniach dojrzewania (358 dniach przechowywania w agresywnych cieczach), określono na nich wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i wytrzymałość na ściskanie. Wyniki tych badań przedstawiono w tabl. 11.

Tablica 10

Wartości średnie i odchylenia standardowe (w nawiasach) wytrzymałości zawieszin twardniejących na ściskanie

Lp.	Roztwór (płyn) użyty do zarobu	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po dniach dojrzewania			
		28	90	180	365
1	2	3	4	5	6
1	0,5% HNO_3	0,53 (0,02)	0,71 (0,03)	0,77 (0,05)	0,93 (0,08)
2	1,0% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,50 (0,03)	0,64 (0,05)	0,68 (0,06)	0,86 (0,06)
3	1% Na_2SO_4	0,64 (0,08)	0,76 (0,10)	0,96 (0,14)	1,16 (0,07)
4	40 mg agr. CO_2/dm^3	0,42 (0,01)	0,48 (0,04)	0,55 (0,04)	0,63 (0,02)
5	1% NH_4NO_3	0,54 (0,03)	0,66 (0,06)	0,75 (0,02)	0,87 (0,09)
6	woda destylowana	0,49 (0,03)	0,47 (0,03)	0,54 (0,05)	0,61 (0,04)
7	woda z wodociągu warszawskiego	0,46 (0,02)	0,60 (0,04)	0,64 (0,05)	0,73 (0,04)

Tablica 11

Wytrzymałość zawiesziny twardniejącej – zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w środowiskach agresywnych przez 358 dni, tj. do 365 dni dojrzewania – na rozciąganie przy zginaniu oraz ściskanie; w tablicy podano wartości średnie oraz – w nawiasach – odchylenia standardowe

Lp.	Środowisko przechowywania	Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
1	2	3	4
1	0,5% (wag.) roztwór HNO_3	0,28 (0,02)	0,85 (0,05)
2	1,0% (wag.) roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,30 (0,02)	0,93 (0,05)
3	1,0% (wag.) roztwór Na_2SO_4	*)	*)
4	40 mg agr. CO_2/dm^3	0,31 (0,03)	0,88 (0,07)
5	1,0% (wag.) roztwór NH_4NO_3	0,31 (0,02)	0,98 (0,03)
6	woda destylowana	0,36 (0,05)	0,94 (0,11)

*) Próbek nie badano wytrzymałościowo ponieważ uległy podłużnym i głębokim spękanom korozyjnym.

4.3.5. Badania termograficzne

4.3.5.1. Termiczna analiza różnicowa

Termiczna analiza różnicowa jest metodą pomiarową pozwalającą śledzić procesy termicznego rozkładu próbki z jednoczesną rejestracją ubytków masy (krzywa TG oraz powstająca po jej zróżniczkowaniu krzywa DTG) i towarzyszące im

efekty cieplne (krzywa DTA) w funkcji temperatury (krzywa T). Zaletą tej metody jest możliwość jakościowego i ilościowego interpretowania poszczególnych efektów ubytku masy.

Do badań termicznego rozkładu próbek zawieszin twardniejących stosowano derywatograf MOM 102 produkcji węgierskiej². Analizę derywatograficzną prowadzono w następujących warunkach:

- czułość DTA: 1/5,
- czułość DTG: 1/5,
- czułość TG: 200 mg,
- masa analizowanej próbki: 600 mg,
- atmosfera: powietrze,
- szybkość zmian temperatury: 10°C/min,
- zakres temperatur: 20÷1000°C.

Temperatura wyznaczana na termogramach jest obarczona niepewnością $\pm 10^\circ\text{C}$.

4.3.5.2. Materiał do badań

Wykaz wszystkich badanych próbek przedstawiono w tabl. 12. Badania termograficzne objęły wszystkie rodzaje próbek ekspozycyjnych na działanie środowisk agresywnych. Wyodrębniono dwie grupy: próbki zawiesziny zarobionej wodą wodociągową i przechowywane w różnych środowiskach agresywnych – grupę tych próbek oznaczono literą „A” oraz próbki zawieszin zarabianych agresywnymi cieczami (także wodą destylowaną i wodociągową) i w nich przechowywane – grupę tę oznaczono literą „B”.

Wszystkie badania termograficzne wykonano po zakończeniu rocznych badań korozyjnych, a więc po 365 dniach dojrzewania zawieszin.

Ponieważ agresywne ciecze były od początku obecne w całej masie próbek z grupy „B” (stanowiły ciecz zarobową), dlatego badania termograficzne wykonane na tych próbkach uwzględniają uśredniony materiał z całego przekroju próbek (połówki beleczek 4×4×16 cm, pozostałe po badaniach wytrzymałościowych), z pominięciem warstewki powierzchniowej o grubości około 1 mm.

Ponieważ agresywne ciecze wnikały w próbki grupy „A” w okresie ich pogrążenia w agresywnych środowiskach i zasięg tej penetracji mógł być różny, w próbkach tych wydzielono dwie warstwy: zewnętrzną i wewnętrzną. Do badań termograficznych pobierano więc dwie próbki materiału, uwzględniając przy tym głębokość jego pobrania.

Jedna próbka pochodziła z warstwy zewnętrznej połówki beleczki 4×4×16 cm i była pobierana z pominięciem cienkiej warstewki powierzchniowej, co oznacza, że badany materiał pochodził z głębokości od około 0,1 cm do około 0,7 cm. Próbki te oznaczano symbolem zawierającym literę „Z”.

² Badania termograficzne zawieszin wykonano w laboratorium Instytutu Techniki Budowlanej w Warszawie.

Druga próbka pochodziła z wnętrza wyżej opisanej połówki beleczki, tj. z głębokości większej niż 1 cm, licząc od powierzchni. Próbki te oznaczano symbolem z literą „W”.

Oprócz próbek zawiesiny zbadano termograficznie próbkę bentonitu „Zębiec”, użytego do przygotowania zawiesin twardniejących oraz zaczyn cementowy (z cementu portlandzkiego). Włączenie do badań wymienionych materiałów składowych zawiesin miało na celu dostarczenie dodatkowych danych do analizy porównawczej wyników badań.

Tablica 12

Dane o próbkach zawiesin badanych termograficznie

Lp.	Grupa próbek/Ciecz zarobowa	Środowisko przechowywania	Oznaczenie próbki
1	2	4	3
1 2	A/woda wodociągowa	0,5% roztwór HNO_3	A1-W A1-Z
3 4		1% roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	A2-W A2-Z
5 6		1% roztwór Na_2SO_4	A3-W A3-Z
7 8		Roztwór agr. CO_2	A4-W A4-Z
9 10		1% roztwór NH_4NO_3	A5-W A5-Z
11 12		Woda destylowana	A6-W A6-Z
13	B/1% roztwór HNO_3	0,5% roztwór HNO_3	B-7
14	B/1% roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1% roztwór $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	B-8
15	B/1% roztwór Na_2SO_4	1% roztwór Na_2SO_4	B-9
16	B/40 mg agr. CO_2/dm^3	40 mg agr. CO_2/dm^3	B-10
17	B/1% roztwór NH_4NO_3	1% roztwór NH_4NO_3	B-11
18	B/woda wodociągowa	woda wodociągowa	B-12
19	B/woda destylowana	woda destylowana	B-13
20	—	—	bentonit
21	woda destylowana	woda destylowana — 8 miesięcy	zaczyn cementowy

Przygotowanie próbek zawiesin twardniejących do przeprowadzenia termicznej analizy różnicowej polegało na ich wysuszeniu, które prowadzono w trzech etapach:

- odparowanie wody powierzchniowej w warunkach powietrzno-suchych w pomieszczeniu laboratorium — przez około 6 godzin,

- odparowanie wody wywołane umieszczeniem próbek w eksykatorze nad wodorotlenkiem sodu – przez minimum 24 godziny,
- odparowanie wody w suszarce próżniowej w temperaturze 35°C – przez okres 48 godzin.

Próbki wysuszone zgodnie z wyżej opisaną procedurą zamykano w workach foliowych i przechowywano w eksykatorze zawierającym środki suszące oraz wodorotlenek sodu.

5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ KOROZYJNYCH ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH CEMENTOWO-BENTONITOWO-WODNYCH

5.1. WŁAŚCIWOŚCI ZAWIESIN W STANIE PŁYNNYM

Rezultaty badań właściwości zawiesin w stanie płynnym (tabl. 5) wskazują na aktywne oddziaływanie substancji chemicznych rozpuszczonych w wodzie zarobowej.

Ponieważ ilościowy udział tych substancji nie przekraczał 1% masy wody zarobowej, gęstość zawiesin – wobec ustalonych proporcji między cementem (C), bentonitem (B) i wodą (W) – była praktycznie jednakowa i pozostawała w przedziale: $1,23 \div 1,25 \text{ g/cm}^3$.

Bardziej znaczące różnice pojawiły się w pozostałych badanych właściwościach: lepkości umownej i odstoju dobowym wody.

Największą lepkość umowną miała zawiesina z wodą zawierającą agresywny dwutlenek węgla (44,0 s), a najmniejszą – 30,5 s – z wodą z rozpuszczonym azotanem amonu.

Odstoje dobowe wody zawiesin zarobionych wodą destylowaną, wodą wodociągową, roztworem siarczanu sodu oraz z agresywnym dwutlenkiem węgla miały odstaje zbliżone do siebie i stosunkowo niskie (od 1,5% do 2,6%). Dwie zawiesiny – zarobione roztworami: azotanu magnezu i azotanu amonu – miały odstaje bardzo wysokie, odpowiednio: 17,2% oraz 20,0%. Zawiesina z roztworem kwasu azotowego miała odstój 7%.

O ile różnice lepkości mają znaczenie technologiczne i mogą wpływać na stopień trudności w operowaniu zawiesiną, o tyle odstój wody – jako miara zdolności zawiesiny do utrzymywania stałości składu – ma wpływ na finalny udział stałych składników zawiesiny w jej docelowej, stwardniałej formie.

W tablicy 13 podano rzeczywiste wskaźniki C/W, B/W oraz (C+B)/W w poszczególnych zawiesinach twardniejących. Wskaźniki projektowane – wynikające z receptury podanej w rozdz. 4.1 – wynoszą odpowiednio: C/W = 0,29, B/W = 0,17 oraz (C+B)/W = 0,46.

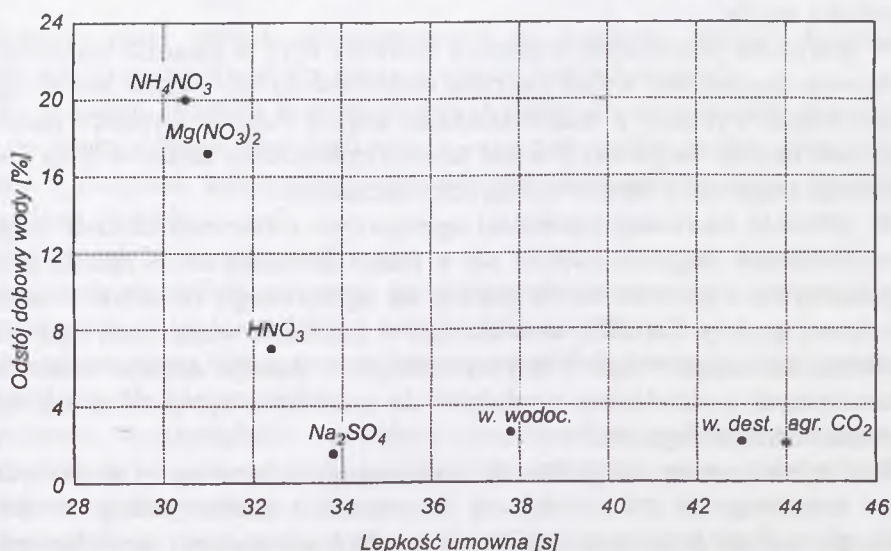
Tablica 13

Wartości wskaźników C/W, B/W oraz (C+B)/W po uwzględnieniu wydzielania się wody z zawiesin twardniejących

Lp.	Roztwór (płyn) użyty do zarobu	C/W [-]	B/W [-]	(C+B)/W [-]
1	2	3	4	5
1	0,5% HNO_3	0,31	0,19	0,50
2	1,0% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,36	0,22	0,58
3	1% Na_2SO_4	0,29	0,18	0,47
4	40 mg agr. CO_2/dm^3	0,29	0,18	0,47
5	1% NH_4NO_3	0,38	0,22	0,60
6	woda destylowana	0,29	0,18	0,47
7	woda z wodociągu warszawskiego	0,30	0,18	0,47

Z przedstawionych danych wynika, że zawiesiny o dużym odstoju dobowym wody mają po stwardnieniu materiału duży udział stałych składników, a więc także wyższy wskaźnik wodno-cementowy. Można oczekiwać, że wytrzymałość tych zawiesin będzie także wyższa.

Na rysunku 20, w układzie współrzędnych prostokątnych: lepkość umowna – odstój dobowy wody, pokazano wyniki badań zawiesin twardniejących zarabianych różnymi cieczami.



Rys. 20. Lepkość umowna i odstój dobowy wody zawiesin twardniejących zarabianych różnymi roztworami i wodą destylowaną

Z wykresu widać, że ciecze zarobowe, zawierające kwas azotowy lub sole tego kwasu, powodują zmniejszenie lepkości umownej zawiesiny (względem zawiesiny z wodą wodociągową i jeszcze bardziej względem zawiesiny z wodą destylowaną). Towarzyszy temu niekorzystne zwiększenie odstoju dobowego wody.

Zawartość siarczanu sodu również obniża lepkość zawiesiny płynnej, ale bez zmiany odstoju dobowego wody. Ze względu na zastosowaną sól kwasu siarkowego w roztworze obecne były jony sodowe, z reguły obniżające lepkość zawiesiny. Trudno więc stwierdzić, jaki wpływ na obniżenie lepkości miała obecność jonów siarczanowych.

Obecność w cieczy zarobowej agresywnego dwutlenku węgla nie wpływa na odstój, ale zawiesina wykazuje stosunkowo wysoką lepkość umowną.

5.2. PRZEMIANY CHEMICZNE ZAWIESIN ORAZ ŚRODOWISK ICH PRZECHOWYWANIA

O przemianach chemicznych zachodzących w zawiesinach twardniejących umieszczonych w różnych środowiskach agresywnych informują zmiany w składzie roztworów (tabl. 6) oraz rezultaty obserwacji próbek (rozdz. 4.3.1). Niektórym procesom towarzyszyły uchwytnie makroskopowo zjawiska, takie jak tworzenie się osadów (środowisko azotanu magnezu i kwasu azotowego) lub zarysowanie próbek (środowisko siarczanu sodu). Produkty karbonatyzacji (węglany wapnia) – w postaci białej, cienkiej i kruchej powłoki na powierzchni roztworu – pojawiły się w naczyniu z roztworem agresywnego dwutlenku węgla.

W przypadku pozostałych środowisk roztwory były w zasadzie klarowne.

Agresja magnezowa wobec zaczynu cementowego ma zwykle postać reakcji podwójnej wymiany z wodorotlenkiem wapnia [15]; w wypadku zastosowanej soli (azotan magnezu) powstał łatwo rozpuszczalny azotan wapnia i wodorotlenek magnezu o bardzo niskiej rozpuszczalności.

W próbkach zawiesiny zarobionej agresywnym roztworem azotanu magnezu wodorotlenek magnezu tworzył się w masie zawiesiny do związania jonów magnezowych, a po wstawieniu próbek do agresywnego roztworu – wobec dodatkowej podaży Ca(OH)_2 uwalnianego w rezultacie wolniejszej hydratacji krzemianu dwuwapniowego i trójwapniowego – reakcja została wznowiona z intensywnym wydzielaniem produktów do roztworu i wytrącaniem się słabo rozpuszczalnych związków.

Osad obserwowany na próbkach zawiesiny przechowywanej w roztworze kwasu azotowego to żel uwodnionej krzemionki i amfoterycznego wodorotlenku glinu. Jego powstanie wynika z tego, że kwas azotowy nie tylko zobojętniał wodorotlenek wapnia – tworząc łatwo rozpuszczalną sól – ale również reagował bezpośrednio ze zhydratyzowanymi krzemianami i glinianami wapniowymi tworząc odpowiednie sole i obserwowany żel.

Wszystkie próbki zawiesziny twardniejącej umieszczone w środowisku jonów siarczanowych wykazały przyrosty masy, co wskazuje na powstawanie w strukturze materiału uwodnionych i słabo rozpuszczalnych związków z udziałem tych jonów. Próbki zawiesziny zarobionej wodą wodociągową i umieszczone w roztworze siarczanu sodu, wykazały także pęcznienie nierównomierne w objętości próbek, które po kilkudziesięciu dniach ekspozycji doprowadziło do ich spękania. Przyczyną uszkodzeń była silna ekspansja etryngitu, który jest głównym produktem agresywnego działania roztworu siarczanu sodu na zaczyn cementowy (w bardzo małej ilości tworzy się także mniej ekspansywny gips).

W roztworze azotanu amonu następuje hydroliza tej soli na amoniak i resztę kwasową. Nad roztworem wyczuwano więc charakterystyczny zapach amoniaku, a agresja azotanu amonu na zaczyn cementowy była podobna do kwasowej. W efekcie tworzył się łatwo rozpuszczalny azotan wapnia. Wydzielanie się wolnego amoniaku powodowało ubytek jonów wodorotlenowych i spadek zasadowości środowiska wzmagający jego agresywność.

Analiza danych z tabl. 6 wskazuje na znaczne obniżenie parametrów agresywności środowisk, takich jak: kwasowość, zawartość jonów amonowych, siarczanowych i magnezowych, co wynika z ustalenia się względnej równowagi chemicznej między roztworami, osadami i przechowywanymi w nich próbkami zawieszin.

5.3. ZMIANY MASY I WILGOTNOŚCI

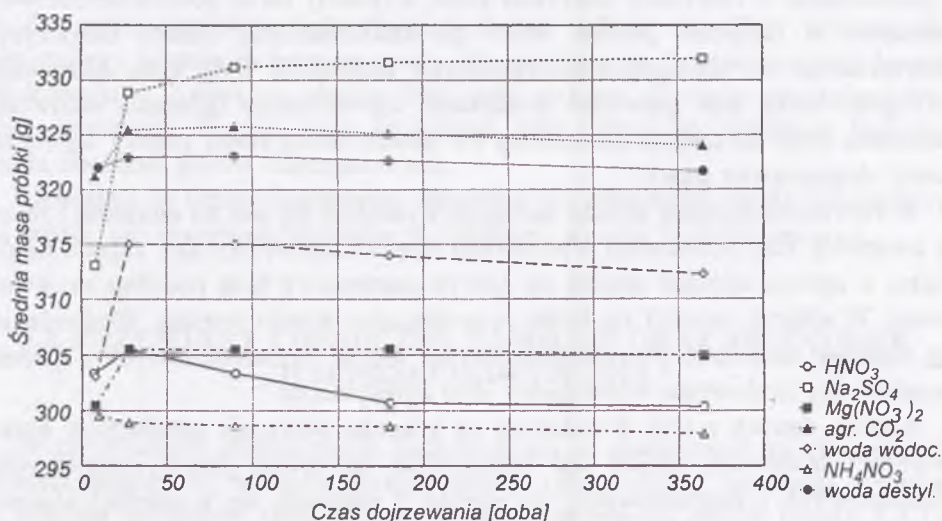
Zmiany masy próbek eksponowanych na działanie różnych środowisk agresywnych są zwykle dobrą miarą postępów korozji materiału.

W wypadku zawieszin twardniejących – badanych od momentu stwardnienia do około jednego roku dojrzewania – na potencjalne zmiany masy wynikające z przemian korozyjnych nakładały się także zmiany masy wywołane przez inne zjawiska.

Do zjawisk tych należy zaliczyć:

- nasycanie się próbek zawiesziny po wstawieniu do roztworu i proces jej rozpuszczania w wodzie miękkiej i środowisku kwaśnym,
- niejednoznaczny bilans masowy nasycania próbek i tworzących się osadów uwalnianych do roztworów,
- przyrost wytrzymałości wywołany twardnieniem spoiwa cementowego (hydratacja) i proces osłabiania struktury materiału w wyniku procesów ługowania lub rozmiękania,
- pęcznienie w środowisku agresywności siarczanowej, które do pewnego momentu powoduje zagęszczanie struktury i przyrost wytrzymałości (szczególnie na ściskanie), a później prowadzi do rozsadzania tej struktury od wewnątrz.

Analizując w tym świetle wyniki badań masy próbek zawieszin zarobionych różnymi roztworami i przechowywanych w tych roztworach – pokazane na rys. 21 – należy stwierdzić, że tylko zawiesina z siarczanem sodu i w roztworze tym przechowywana wykazała nieustanny przyrost masy próbek.



Rys. 21. Zawiesziny w środowisku cieczy zarobowej. Zmiany w czasie średniej masy próbek

Pozostałe zawiesziny, po początkowym przyroście masy, wynikającym z nasycenia struktury materiału dojrzewającego do momentu rozformowania próbek w warunkach powietrznych (pod folią), wykazały w całym okresie obserwacji obniżanie się średniej masy próbki w serii kontrolnej; w wypadku zawiesziny z azotanem magnezu spadek ten jest bardzo nieznaczny, a największy w wypadku zawiesziny z kwasem azotowym.

Należy podkreślić, że zawiesina z azotanem amonu nie jest wyjątkiem, mimo braku początkowego wzrostu masy. Pokazany na rysunku 21 obraz zmian średniej masy próbek wynika z faktu, że pierwsze ważenie próbek tej zawiesziny odbyło się wyjątkowo po trzech dobach jej przechowywania w środowisku ciekłym; masy próbek po rozformowaniu i przed wstawieniem do roztworu nie zostały niestety określone.

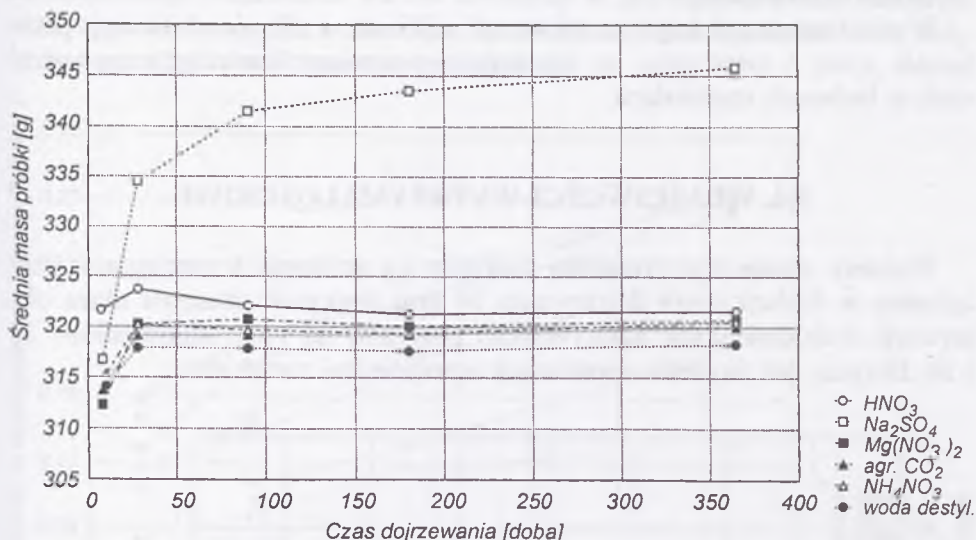
Zmiany średniej masy próbek zawiesziny zarobionej wodą wodociągową i umieszczonej w różnych agresywnych środowiskach pokazano na rys. 22.

Tylko w jednym wypadku – środowiska kwasu azotowego – po krótkim okresie wzrostu związanego z nasycaniem materiału nastąpił wyraźny, korozyjny spadek masy próbek.

W większej liczbie wypadków próbki zawiesziny powiększały swoją masę; dotyczy to środowiska z siarczanem sodu i agresywnym dwutlenkiem węgla.

W pozostałych wypadkach (środowisko wody destylowanej, azotanu amonu i azotanu magnezu) zmiany masy próbek zawiesziny – mimo nieznacznego

obniżenia w połowie okresu obserwacji – pozostawały w zasadzie na niezmiennym poziomie, ustalonym po początkowym nasyceniu materiału.



Rys. 22. Zawiesina z wodą wodociągową – w różnych środowiskach. Zmiany w czasie średniej masy próbek

Mimo dość wyraźnych trendów w zmianach obserwowanych wielkości trudno związać je jednoznacznie ze zjawiskami korozyjnymi. Dobrym przykładem tej niejednoznaczności może być porównanie wykresów zmian masy próbek zawiesiny zarobionej roztworem kwasu azotowego i w nim przechowywanej (rys. 21) oraz zawiesiny zarobionej wodą wodociągową i umieszczonej w roztworze siarczuanu sodu (rys. 22).

Mimo diametralnie różnych przebiegów (w pierwszym wypadku wyraźny spadek w okresie obserwacji, a w drugim nieustanny wzrost) z innych badań (obserwacji makroskopowych – rozdz. 4.3.1, badań wytrzymałościowych – rozdz. 4.3.4 oraz badań termograficznych – rozdz. 4.3.5) wiadomo, że te właśnie zawiesiny uległy korozji najbardziej.

Przeciwnastawne trendy zmian masowych wskazują na różny charakter procesów korozyjnych. Potwierdzenie faktu wystąpienia rzeczywistej destrukcji korozyjnej wymaga więc zastosowania dodatkowych badań i przyjęcia różnych wielkości kryterialnych w ocenie skutków korozji.

Wilgotności zawieszin zarobionych różnymi roztworami i przechowywanych do 1 roku w środowisku cieczy zarobowych zmieniały się w okresie obserwacji maksymalnie o kilkanaście procent (tabl. 7).

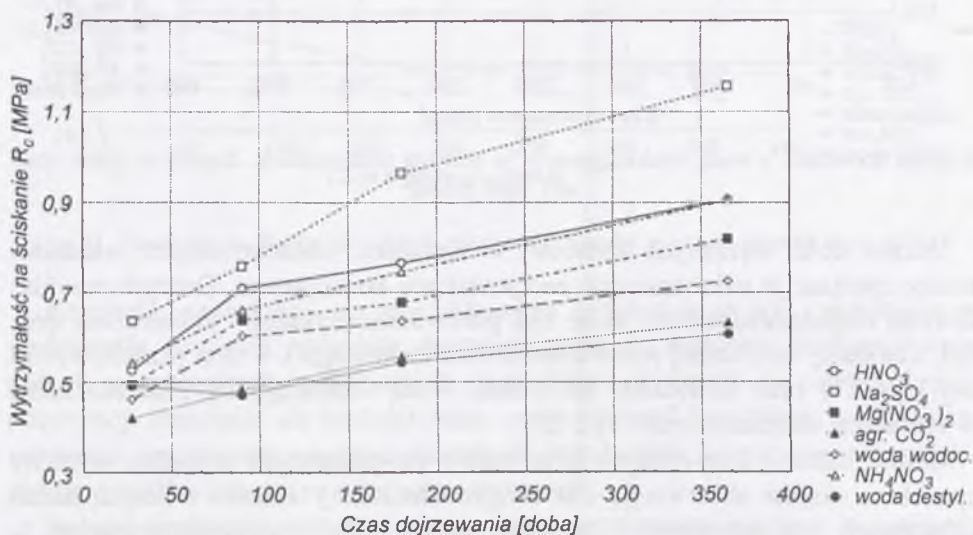
Największy przyrost wilgotności (względem stwierdzonej po 28 dniach dojrzewania zawieszin) – prawie o 13% – dotyczył zawiesiny z roztworem siarczuanu sodu. O ponad 10 do 11% wzrosła wilgotność zawieszin z agresywnym dwutlenkiem węgla, wodą destylowaną i wodą wodociągową. Blisko o 6% wzrosła końcowa wilgotność zawiesiny z azotanem amonu. Dwie pozostające

stałe zawiesiny (z roztworem kwasu azotowego i azotanu magnezu) praktycznie nie zmieniły swojej końcowej wilgotności względem zarejestrowanej po 28 dniach dojrzewania.

Wyniki badań wskazują, że większość zawieszin w okresie obserwacji przyłączała wodę z roztworów, co wynikało z przemian chemicznych zachodzących w badanych materiałach.

5.4. WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE

Wykresy zmian wytrzymałości zawieszin na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu w funkcji czasu dojrzewania (w tym większość stanowił okres obserwacji w środowiskach agresywnych) pokazano na rys., odpowiednio: 23 i 24. Dotyczą one zawieszin zarabianych agresywnymi roztworami.

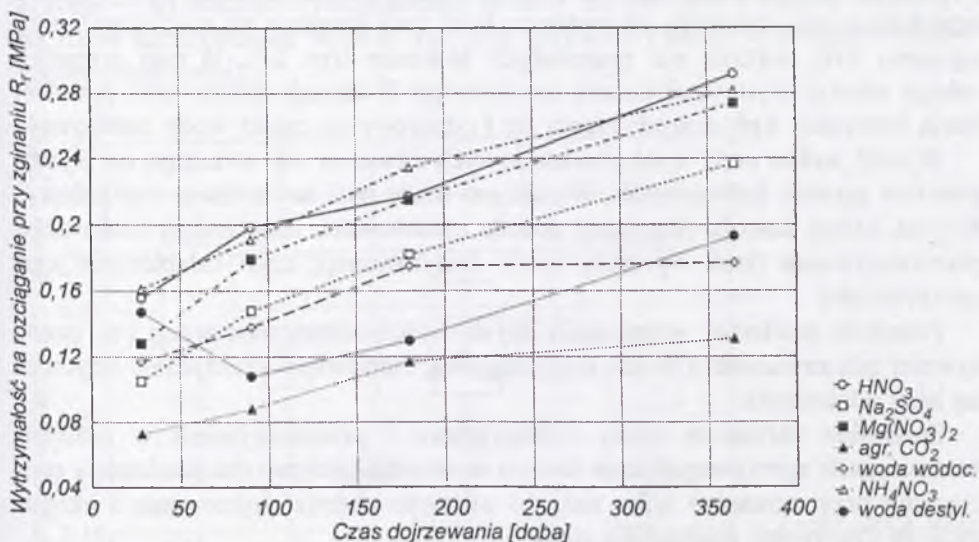


Rys. 23. Zawiesiny w różnych środowiskach. Zmiany w czasie wytrzymałości na ściskanie

Z pokazanych wykresów wynika, że wszystkie zawiesiny wykazały w rocznym okresie badań przyrosty wytrzymałości. Z wyjątkiem zawiesziny z wodą destylowaną były to przyrosty systematyczne, tzn. w kolejnych terminach badań uzyskiwano coraz wyższe wartości oznaczanych parametrów. Zawieszina zarobiona wodą destylowaną i w niej przechowywana po 90 dniach dojrzewania, tj. po 84 dniach przechowywania w wodzie destylowanej, wykazała obniżenie cech wytrzymałościowych względem zanotowanych po 28 dniach dojrzewania (22 dni ekspozycji w środowisku agresywnym); począwszy od tego momentu wytrzymałości zawiesziny rosły.

Biorąc pod uwagę: charakter agresywności wody destylowanej, tj. ługowanie, fakt nasycania się skończonej objętości wody w akwarium wymywanymi z zawiesziny związkami chemicznymi, a także stwierdzone w obserwacjach,

badaniach chemicznych roztworu i badaniach termograficznych zjawisko karbonatyzacji, należy sądzić, że przebieg korozji łagującej został zahamowany, karbonatyzacja wierzchnich warstw zawiesziny w próbkach spowodowała przyrost twardości tej strefy, a zawiesina we wnętrzu próbek wzmacniała się dzięki postępowi hydratacji spoiwa cementowego.



Rys. 24. Zawiesziny w różnych środowiskach. Zmiany w czasie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu

Wytrzymałości zawieszin na ściskanie – z wyjątkiem omówionego przypadku zawiesziny z wodą destylowaną – przyrastają w czasie dość podobnie. Nieco inaczej jest z wytrzymałością na rozciąganie przy zginaniu. Wszystkie zawiesziny wykazują znaczne przyrosty między 180 i 365 dniem dojrzewania, z wyjątkiem zawiesziny z wodą wodociagową; w jej wypadku przyrostu wytrzymałości w tym okresie w zasadzie nie ma.

Kolejnym spostrzeżeniem wynikającym z analizy wykresów pokazanych na rys. 23 i 24 jest stwierdzenie znacznego zróżnicowania wytrzymałości między zawieszinami, mimo, że skład ilościowy projektowanych mieszanin był jednaki, a różnice dotyczyły składów chemicznych wody zarobowej. Obserwowane różnice są więc – w wypadku wytrzymałości początkowych – przede wszystkim skutkiem działania domieszek chemicznych, w mniejszym stopniu skutkiem zjawisk natury korozyjnej.

Niewątpliwie na wytrzymałości początkowe zawieszin ma wpływ udział spoiwa cementowego. Udział ten, jak pokazano w tabl. 13, był często znacznie wyższy niż projektowany.

Zawiesziny z kwasem azotowym i jego solami miały odstoje dobowe wody wyższe niż pozostałe zawiesziny (rys. 20) i przez to wyższe wskaźniki C/W i (C+B)/W w zawieszinie stwardniałej. Większe koncentracje spoiwa w tych

zawieszinach nie dały jednak najwyższych wytrzymałości tych zawieszin przy ściskaniu. Na początku okresu obserwacji (po 28 dniach dojrzewania) wytrzymałości te lokowały się między mniejszymi wartościami dla zawieszin z agresywnym dwutlenkiem węgla i wodą wodociągową oraz większą wartością wytrzymałości zawiesziny z siarczanem sodu.

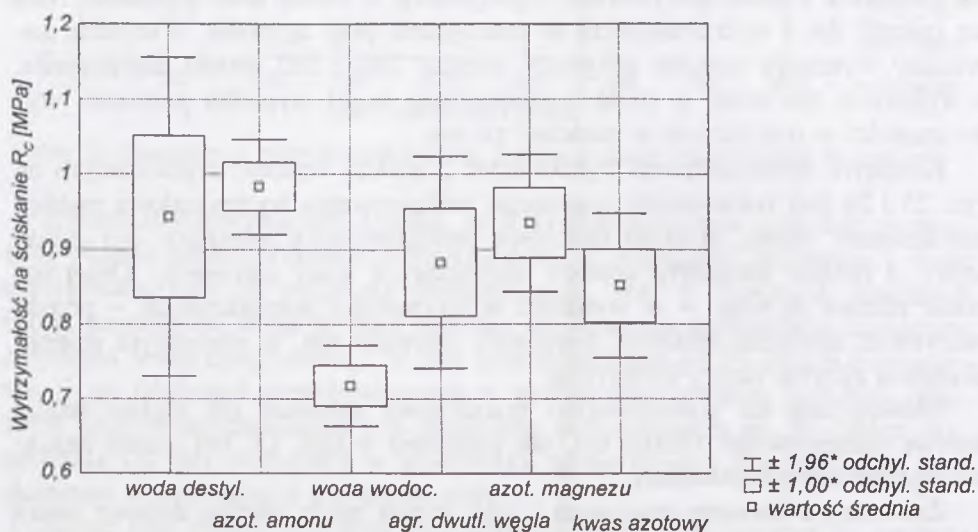
Większe koncentracje spoiwa w zawieszinach z kwasem azotowym i solami tego kwasu spowodowały, że wytrzymałości tych zawieszin na rozciąganie przy zginaniu były wyższe niż pozostałych zawieszin (rys. 24). W tym wypadku relacje między wytrzymałościami zawieszin po 28 dniach dojrzewania potwierdzają korzystny wpływ wydzielania się i odparowania części wody zarobowej.

Wyniki badań cech wytrzymałościowych zawieszin nie wskazują na występowanie zjawisk korozyjnych. Wyjątkiem może być zawieszina z wodą destylowaną, której korozja (ługująca) została zahamowana nasyceniem środowiska przechowywania (brak wymiany wody destylowanej), czyli osłabieniem jego agresywności.

Pozostałe zawiesziny wzmacniały się do końca okresu obserwacji i to intensywniej niż zawieszina z wodą wodociągową, stanowiąca praktycznie użyteczną bazę odniesienia.

Zawieszina zarobiona wodą wodociągową i przechowywana w różnych środowiskach agresywnych była badana wytrzymałościowo (na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu) tylko raz, po rocznym okresie dojrzewania i ekspozycji na agresywne środowiska ciekłe.

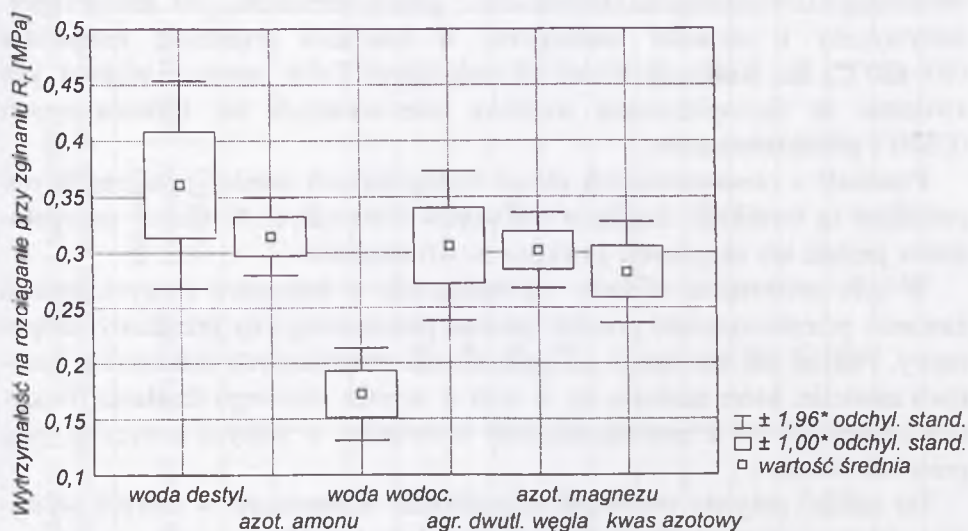
Wyniki tych badań pokazano na rys. 25 i 26. Nie ma na nich danych o zawieszinie umieszczonej w roztworze siarczanu sodu, ponieważ próbki uległy korozyjnemu spękaniu i przeprowadzenie badań wytrzymałościowych było technicznie niemożliwe.



Rys. 25. Zawieszina z wodą wodociągową w różnych środowiskach. Wytrzymałość na ściskanie po 365 dniach

W tym wypadku można uznać, że destrukcja korozyjna była pełna, chociaż poza spękaniami zawieszina w próbkach była zwarta i bez widocznych śladów innych uszkodzeń.

Z analizy danych przedstawionych na rys. 25 i 26 wynika, że zawieszina umieszczona w pozostałych środowiskach agresywnych w zasadzie nie uległa korozji – jej średnie wytrzymałości okazały się po blisko rocznej ekspozycji na różne agresywności wyższe, niż przy przechowywaniu w wodzie wodociągowej (zarobowej).



Rys. 26. Zawieszina z wodą wodociągową w różnych środowiskach. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu po 365 dniach

Nie jest jednak wykluczone, że skutkiem korozji ługującej jest stosunkowo duży rozrzut wytrzymałości próbek zawiesziny przechowywanej w wodzie destylowanej. Wpływy pozostałych środowisk, np. wytworzenie się osadu na próbkach zawiesziny umieszczonych w roztworze kwasu azotowego i powierzchniowe rozpuszczanie się zawiesziny okazały się nieistotne dla parametrów wytrzymałościowych materiału (w okresie obserwacji).

5.5. ZMIANY KOROZYJNE W ŚWIEŁLE BADAŃ TERMOGRAFICZNYCH

Interpretacja ilościowa poszczególnych efektów ubytku masy obserwowanych w badaniach termograficznych jest bardzo trudna i w związku z tym obarczona błędem. Trudności wynikają z nakładania się efektów ubytku masy związanych z rozkładem bentonitu, który zachodzi w bardzo szerokim zakresie temperatur i efektów związanych z rozkładem produktów hydratacji cementu.

Efekty najbardziej charakterystyczne związane z rozkładem produktów powstających w procesie hydratacji cementu, a nie występujące przy rozkładzie bentonitu to:

- rozkład wodorotlenku wapnia – $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ – w przedziale temperatur $480\div 550^\circ\text{C}$,
- rozkład węglanu wapnia – $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ – w przedziale temperatur $650\div 900^\circ\text{C}$.

Rozkład innych produktów powstających w wyniku hydratacji zaczynu cementowego (uwodnionych krzemianów i glinokrzemianów) jest mniej charakterystyczny i zachodzi intensywnie w szerokim przedziale temperatur ($80\div 480^\circ\text{C}$) bez widocznych ostrych maksimów. Takie rozmycie efektów jest związane ze skomplikowaną strukturą usieciowanych faz krzemianowych (CSH) i glinokrzemianów.

Pozostałe z obserwowanych różnic występujących między poszczególnymi próbkami są wynikiem działania roztworów dodawanych w trakcie przygotowania próbek lub ekspozycji zawiesin na ich działanie.

W celu porównania efektów występujących w badaniach różnych próbek zawiesin przeprowadzono podział zakresu pomiarowego na przedziały temperatury. Podział ten nawiązuje do pochodzenia ewentualnych składników badanych zawiesin, które znalazły się w nich w wyniku celowego działania (receptura zawiesiny) lub z powodu migracji roztworów, w których zawiesiny były przechowywane.

Do analizy przyjęto odpowiednio przedziały temperatury, w których występują charakterystyczne ubytki masy badanych materiałów:

- ubytek masy w przedziale temperatur $100\div 200^\circ\text{C}$ – odpowiada procesowi odwodnienia krzemianów i glinokrzemianów w bentonicie i zaczynie cementowym, ale także rozkładowi soli takich jak $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($6\text{H}_2\text{O}$ – 150°C i $7\text{H}_2\text{O}$ – 200°C), $\text{Ca(NO}_3)_2$ (132°C), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,5\text{H}_2\text{O}$ – 128°C i $0,5\text{H}_2\text{O}$ – 163°C), których występowanie w próbkach jest pewne lub wysoce prawdopodobne,
 - ubytek masy w przedziale temperatur $290\div 310^\circ\text{C}$ jest najprawdopodobniej wynikiem rozkładu $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($5\text{H}_2\text{O}$ – 330°C) nałożonego na rozkład uwodnionych krzemianów i glinokrzemianów (bentonit i produkty hydratacji zaczynu cementowego),
 - ubytek masy w przedziale temperatur $360\div 420^\circ\text{C}$ jest najprawdopodobniej wynikiem rozkładu azotanów sodu i potasu (380°C i 400°C) nałożonego na rozkład uwodnionych krzemianów i glinokrzemianów (bentonit i produkty hydratacji zaczynu cementowego),
 - ubytek masy w przedziale temperatur $640\div 750^\circ\text{C}$ – odpowiada procesowi rozkładu krzemianów i glinokrzemianów w bentonicie, na który nakłada się rozkład węglanu wapnia powstającego na skutek karbonatyzacji wodorotlenku wapnia powstającego w procesie hydratacji zaczynu cementowego.
- Liczbowe wyniki badań zestawiono w tabl. 14.

Tablica 14

Ubytki masy badanych próbek zawieszin twardniejących i ich składników [w % początkowej masy próbki] w przedziałach temperatury, w których występowało maksimum lub efekty charakterystyczne dla rozkładu bentonitu lub zaczynu cementowego

Lp.	Oznaczenie próbki	Całkowity ubytek masy próbki	100–1000°C	100–200°C	290–310°C	360–420°C	480–540°C (zawartość Ca(OH) ₂)	640–750°C	750–900°C (zawartość CaCO ₃)	640–900°C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	zaczyn cementowy	15,8	15,3	2,2	–	–	3,8	1,0	0,9	1,9
2	bentonit	12,5	11,7	5,3	–	–	–	2,7	–	2,7
3	A-1W	25,3	23,8	8,7	1,5	0,8	–	2,2	2,4	4,7
4	A-1Z	28,2	26,6	8,2	1,7	0,5	–	4,6	4,1	8,7
5	A-2W	23,0	22,0	7,4	0,9	0,8	0,5	1,9	2,4	4,3
6	A-2Z	24,1	23,0	7,5	0,6	0,8	–	2,2	3,5	5,6
7	A-3W	27,3	26,2	14,0	–	–	–	1,8	1,6	3,2
8	A-3Z	29,2	27,7	12,4	–	–	–	2,9	4,2	7,2
9	A-4W	22,5	21,5	7,5	–	–	0,6	1,6	2,4	4,0
10	A-4Z	23,7	22,2	7,5	–	0,8	–	1,9	3,2	5,2
11	A-5W	23,8	22,5	7,8	1,5	0,6	–	1,9	2,2	4,1
12	A-5Z	26,2	24,8	7,0	1,2	0,8	–	3,8	4,5	8,3
13	A-6W	22,3	21,3	7,5	–	–	0,8	1,7	2,5	4,2

cd. tabl. 14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
14	A-6Z	26,4	24,9	6,8	—	—	—	3,9	5,5	9,4
15	B-7	29,7	28,4	7,8	1,2	1,0	—	3,2	8,5	11,7
16	B-8	24,9	23,2	9,2	1,2	1,1	0,8	1,7	2,7	4,3
17	B-9	29,3	27,0	15,9	—	—	—	1,8	1,2	2,9
18	B-10	28,8	25,9	13,4	—	0,8	0,8	1,6	2,2	3,8
19	B-11	27,0	25,3	11,3	1,7	0,7	—	1,8	1,8	3,7
20	B-12	26,5	24,3	11,0	—	—	0,3	2,2	1,2	3,4
21	B-13	22,6	21,8	7,7	—	—	1,3	1,8	2,5	4,3

Uwaga: Początkowa masa wszystkich próbek wynosiła 600 mg.

Porównanie całkowitego ubytku masy poszczególnych próbek zawiesin twardniejących, a także ubytku masy w przedziale $100\div1000^{\circ}\text{C}$, pozwala stwierdzić, że zarobienie mieszanki bentonitu i cementu wodą destylowaną i przechowywanie próbek w tej wodzie daje najmniejszy ubytek masy próbki – próbka B-13. Może być to rezultatem wcześniejszego wylugowania związków łatwo rozpuszczalnych.

Największy ubytek masy zaobserwowano w próbce zarobionej i przechowywanej w roztworze kwasu azotowego – próbka B-7.

Największy ubytek masy w przedziale temperatur $100\div200^{\circ}\text{C}$ wykazuje próbka B9 – może to wynikać z krystalizacji uwodnionych siarczanów sodu, których rozkład zachodzi w tym przedziale temperatur.

Najogólniej należy stwierdzić, że warstwy wewnętrzne próbek przechowywanych w środowiskach agresywnych wykazują niższy ubytek masy całkowity i w przedziale temperatur $100\div1000^{\circ}\text{C}$.

Podkreślić należy, że wodorotlenek wapnia obserwowany jest tylko w warstwach wewnętrznych próbek zarobionych wodą wodociągową i przechowywanych w roztworach agresywnych (próbki A2-W, A4-W) oraz w próbce przechowywanej w wodzie destylowanej (próbka A6-W).

Znacznie wyższe zawartości węglanu wapnia obserwowane są w warstwie zewnętrznej próbek serii A.

Opisane wyżej trudności w ocenie ilościowej poszczególnych składników próbek skłaniają do interpretacji jakościowej i porównawczej obserwowanych zjawisk rozkładu.

Ponieważ wykresy uzyskiwane z derywatografu miały skale temperatur w różnym stopniu skażone, opisano charakterystyczne punkty wykresów (krzywe DTG będące przedmiotem porównań) odpowiadającymi im wartościami temperatury.

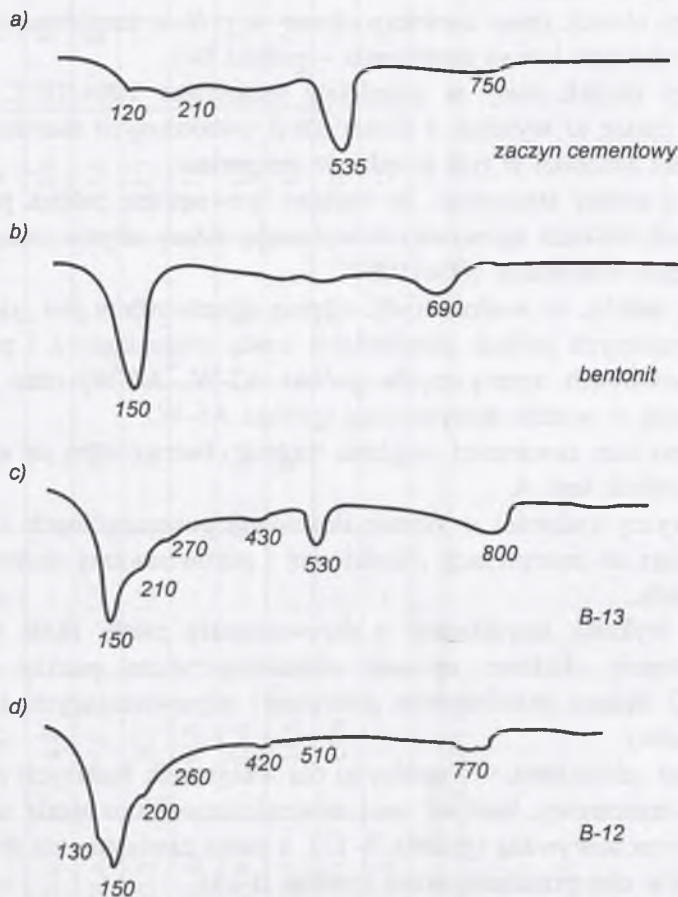
Materiałami odniesienia – wspólnymi dla wszystkich badanych zawiesin – były: zaczyn cementowy, bentonit oraz zawiesina zarobiona wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12), a także zawiesina zarobiona wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13).

Na rysunku 27 pokazano krzywe DTG wyżej wymienionych materiałów odniesienia.

Na krzywej DTG zaczynu cementowego (8 miesięcy dojrzewania w wodzie destylowanej) widoczny jest charakterystyczny pik z maksimum w temperaturze 535°C związany z rozkładem portlandytu. Ślad tego rozkładu występuje także na krzywej „c” (zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana – próbka B-13), ale w temperaturze nieco niższej – 530°C . Nie ma go na krzywej DTG bentonitu, co każe wiązać jego występowanie z obecnością cementu.

Użyty w badaniach bentonit „Zębiec” jest produkowany na bazie montmorylonitów; wskazuje na to porównanie krzywej DTG bentonitu „Zębiec” (krzywa „b” z rys. 27) i krzywych DTG gruntów montmorylonitowych [59].

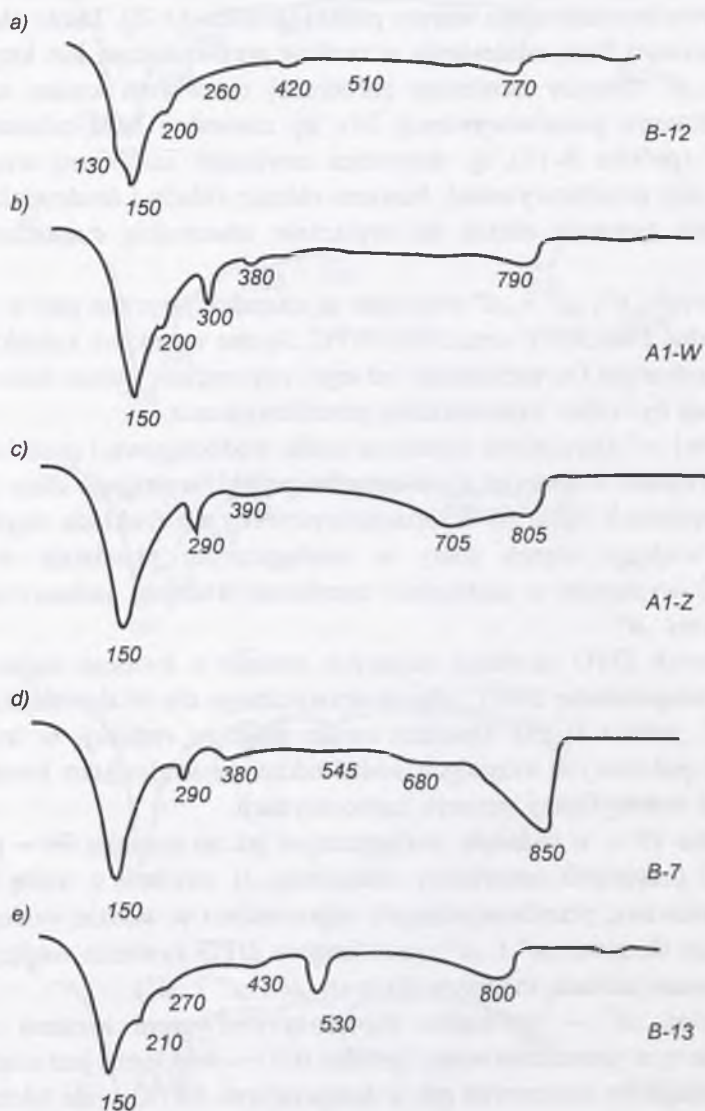
W tym kontekście znamienne jest, że efektu termicznego rozkładu wodorotlenku wapnia nie widać na krzywej „d” (zawiesina z wodą wodociągową i w niej przechowywana – próbka B-12). Oznacza to, że wodorotlenek wapnia przeszedł w tej zawieszynie w inne związki – np. węglany – czemu odpowiadają piki przy 800 i 770°C na krzywych „c” i „d”.



Rys. 27. Derywatogramy (krzywe DTA) materiałów odniesienia: a) zaczyn cementu portlandzkiego po 8 miesiącach przechowywania w wodzie destylowanej, b) bentonit, c) zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13), d) zawiesina z wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12)

Na rysunku 28 przedstawiono krzywe DTG obrazujące efekty działania roztworu kwasu azotowego na zawieszinę twardniejącą. Oprócz krzywych „b”, „c” i „d”, które dotyczą zawieszin kontaktujących się z kwaśnym środowiskiem agresywnym pokazano również krzywe materiałów porównawczych: krzywa „a” dotyczy zawiesziny zarobionej wodą wodociągową i w niej przechowywanej (próbka B-12), krzywa „e” dotyczy zawiesziny zarobionej wodą destylowaną i w niej przechowywanej (próbka B-13).

Ponieważ krzywa „b” dotyczy zawiesiny zarobionej wodą wodociągową i umieszczonej po związaniu cementu w agresywnym roztworze kwasu azotowego – materiał został pobrany z wnętrza próbki (próbka A1-W) – porównanie



Rys. 28. Derywatogramy (krzywe DTA) zawiesin twardniejących: a) zawiesina z wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12), b) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze kwasu azotowego – materiał z wnętrza próbki (próbka A1-W), c) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze kwasu azotowego – materiał z warstw przypowierzchniowych próbki (próbka A1-Z), d) zawiesina zarobiona roztworem kwasu azotowego i w nim przechowywana (próbka B-7), e) zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13)

tej krzywej z krzywą „a” pozwala ocenić zasięg wniknięcia kwasu azotowego w próbki zawiesziny oraz przemiany tym spowodowane.

Krzywa „c” dotyczy również zawiesziny zarobionej wodą wodociągową i umieszczonej w roztworze kwasu, ale materiał do badań termograficznych pobrano z przypowierzchniowych warstw próbki (próbka A1-Z). Także dla tej krzywej najwłaściwszą bazą odniesienia w analizie porównawczej jest krzywa „a”.

Krzywa „d” dotyczy zawiesziny zarobionej roztworem kwasu azotowego i w tym roztworze przechowywanej. Dla tej zawiesziny bazą odniesienia jest krzywa „e” (próbka B-13), tj. dotycząca zawiesziny zarobionej wodą destylowaną i w niej przechowywanej, bowiem różnice składu i środowisk przechowywania tych zawieszin różnią się wyłącznie obecnością cząsteczek kwasu azotowego.

Na krzywych „b”, „c” i „d” widoczne są charakterystyczne piki w przedziałach temperatur $290\div 300^{\circ}\text{C}$ oraz $380\div 390^{\circ}\text{C}$. Są one wynikiem kontaktu próbek z kwasem azotowym i to niezależnie od tego, czy roztwór kwasu stanowił ciecz zarobową, czy był tylko środowiskiem przechowywania.

Na krzywej „c” (zawieszina zarobiona wodą wodociągową i przechowywana w roztworze kwasu – materiał z powierzchni próbki) występuje silny i rozmyty pik w temperaturach $705\div 805^{\circ}\text{C}$, charakterystyczny dla rozkładu węglanów.

Jeszcze większy ubytek masy w analogicznym przedziale temperatur ($750\div 850^{\circ}\text{C}$) występuje w zawieszinie zarobionej kwasem azotowym (próbka B-7) – krzywa „d”.

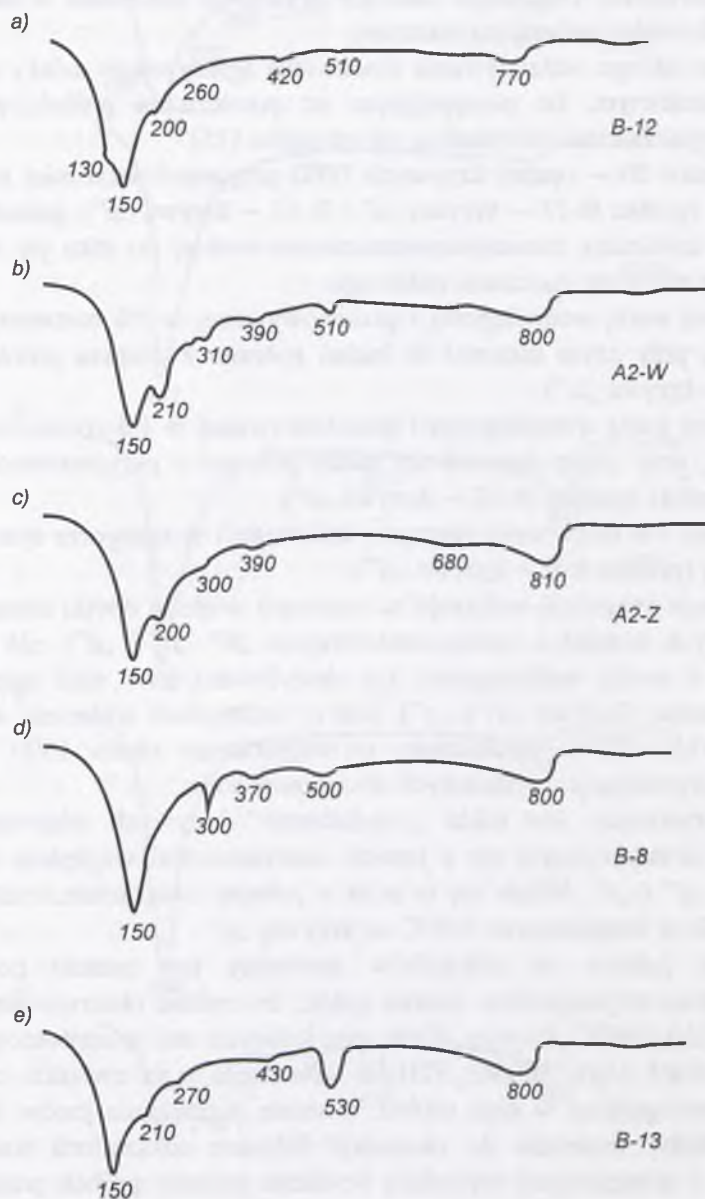
Na krzywych DTG zawieszin mających kontakt z kwasem azotowym nie ma piku w temperaturze 530°C charakterystycznego dla wodorotlenku wapnia (krzywa „e”, próbka B-13). Oznacza to, że uległ on redukcji w środowisku kwaśnym. Z pokazanych krzywych widać także, że środowisko kwasu azotowego sprzyja intensyfikacji procesu karbonatyzacji.

Na rysunku 29 – w układzie analogicznym jak na rysunku 28 – pokazano krzywe DTG przyjętych materiałów odniesienia, tj. zawieszin z wodą wodociągową i destylowaną, przechowywanych odpowiednio w wodzie wodociągowej i destylowanej (krzywe „a” i „e”) oraz krzywe DTG zawieszin mających kontakt z roztworem azotanu magnezu (krzywe „b”, „c” i „d”).

Na krzywej „d” – zawieszina zarobiona roztworem azotanu magnezu i w roztworze tym przechowywana (próbka B-8) – widoczny jest charakterystyczny dla związków azotowych pik w temperaturze 300°C (vide także krzywe „b”, „c” i „d” na rys. 28). Na krzywych „b” i „c” jest on gorzej zaznaczony, ale zauważalny. Piki na krzywych „b”, „c” i „d” – w zakresie temperatur $370\div 390^{\circ}\text{C}$ – znajdują analogię w pikach $380\div 390^{\circ}\text{C}$ na krzywych „b”, „c” i „d” z rys. 28. Wszystkie te piki należy wiązać z obecnością soli kwasu azotowego.

Piki w temperaturach $800\div 810^{\circ}\text{C}$ na krzywych „b”, „c” i „d” są bardzo do siebie podobne i nie ma w tym zakresie analogii do rys. 28. Wynika to zapewne ze „stabilizującej” karbonatyzację obecności jonu magnezowego.

W przeprowadzonych badaniach korozyjnych zawieszin cementowo-bentoni-towo-wodnych jednym z nielicznych, wyraźnych oznak korozji było rozsadzające



Rys. 29. Derywatogramy (krzywe DTA) zawieszin twardniejących: a) zawiesina z wodą wodociagową i w niej przechowywana (próbka B-12), b) zawiesina z wodą wodociagową przechowywana w roztworze azotanu magnezu – materiał z wnętrza próbki (próbka A2-W), c) zawiesina z wodą wodociagową przechowywana w roztworze azotanu magnezu – materiał z warstw przypowierzchniowych próbki (próbka A2-Z), d) zawiesina zarobiona roztworem azotanu magnezu i w nim przechowywana (próbka B-8), e) zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13)

działanie siarczanów na zawiesziny zarobione wodą nimi nie skażoną (wodociągową); uszkodzenia wystąpiły po około 50 dniach przechowywania w agresywnym roztworze. Destrukcja taka nie występuje natomiast w zawieszinach zarobionych wodą zawierającą siarczany.

Przyczyn takiego oddziaływania środowiska agresywnego należy upatrywać w nierównomiernym, bo postępującym od powierzchni próbek, pęcznieniu materiału wywołanemu tworzeniem się etryngitu [15].

Na rysunku 30 – oprócz krzywych DTG przyjętych wcześniej materiałów odniesienia (próbki B-12 – krzywa „a” i B-13 – krzywa „e”), pokazano derywatogramy zawiesziny cementowo-bentonitowo-wodnej po roku jej ekspozycji na działanie roztworu siarczanu sodowego:

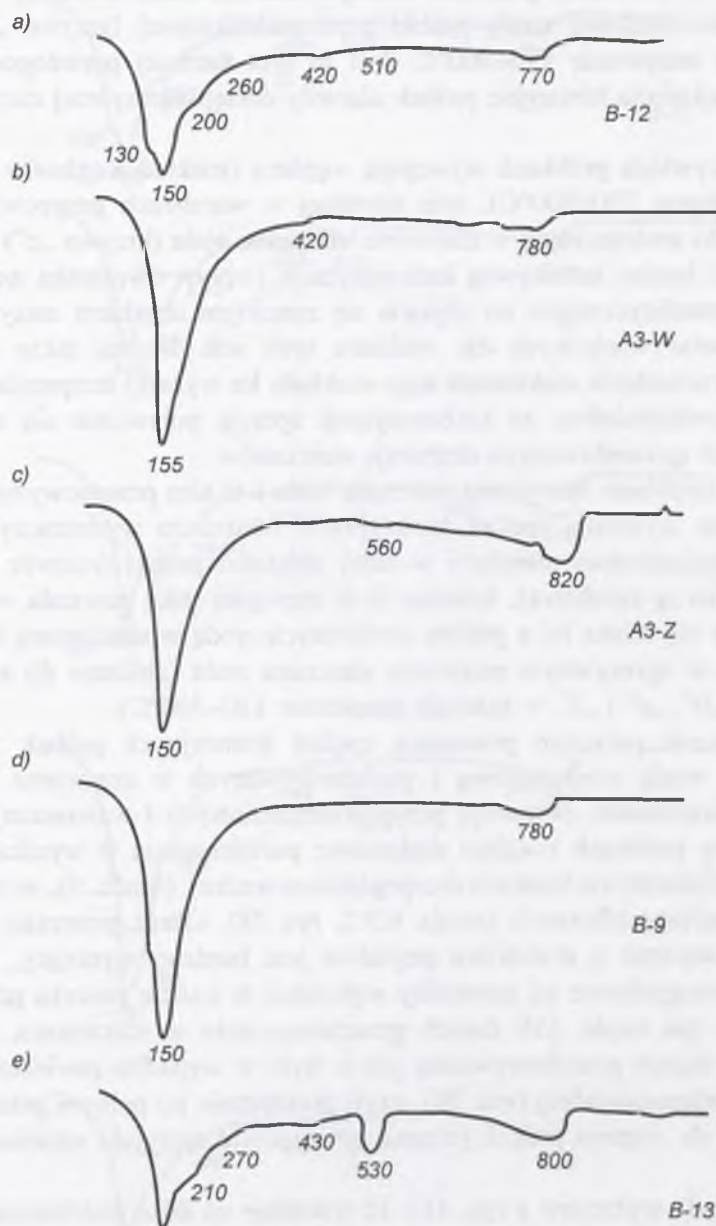
- zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w 1% roztworze siarczanu sodu, przy czym materiał do badań pobrano z wnętrza próbki (próbka A3-W – krzywa „b”),
- zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w 1% roztworze siarczanu sodu, przy czym materiał do badań pobrano z przypowierzchniowych części próbki (próbka A-3Z – krzywa „c”),
- zarobionej 1% roztworem siarczanu sodowego i w roztworze tym przechowywanej (próbka B-9 – krzywa „d”).

Porównanie krzywych wskazuje na znacząco większe ubytki masy w próbkach mających kontakt z siarczanami (krzywe „b”, „c” i „d”), niż w próbce wykonanej z wodą wodociągową lub destylowaną i w nich odpowiednio przechowywanej (krzywe „a” i „e”). Jest to szczególnie widoczne w zakresie temperatur 110–300°C (maksimum w temperaturze około 150°C) i może wynikać z krystalizacji uwodnionych siarczanów sodu.

Charakterystyczne jest także „wygładzenie” krzywych odpowiadających zawieszinom kontaktującym się z jonami siarczanowymi względem krzywych odniesienia „a” i „e”. Wiąże się to m.in. z pełnym związaniem wodorotlenku wapnia – pik w temperaturze 530°C na krzywej „e”.

Ponieważ jednym ze składników zawiesziny jest cement portlandzki, a w nim glinian trójwapniowy, można sądzić, że rozkład obserwowany w temperaturach 110÷300°C dotyczy silnie uwodnionych soli kompleksowych, np. etryngitu ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Obecność tego związku może być przyczyną postępującej w głąb próbki, w miarę przenikania jonów siarczanowych, zdolności materiału do ekspansji. Różnice odkształceń warstw wewnętrznych i zewnętrznych wywołują wzdłużne pękanie próbek prostopadłościennych.

Niestety rozkład etryngitu nakłada się w obrazie krzywych DTA na rozkłady innych soli i trudno go jednoznacznie wyodrębnić. Mając na względzie przede wszystkim jakościowy charakter analizy pokazanych derywatogramów można przypuszczać, że uwodnione siarczany zdążyły się wytworzyć w całej objętości prostopadłościennych próbek zawiesziny (beleczi 4×4×16 cm) zarobionej wodą wodociągową i przechowywanych blisko rok w roztworze siarczanu sodu.



Rys. 30. Derywatogramy (krzywe DTA) zawieszin twardniejących: a) zawiesina z wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12), b) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze siarczanu sodu – materiał z wnętrza próbki (próbka A3-W), c) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze siarczanu sodu – materiał z warstw powierzchniowych próbki (próbka A3-Z), d) zawiesina zarobiona roztworem siarczanu sodu i w nim przechowywana (próbka B-9), e) zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13)

Świadczyć o tym może podobna intensywność rozkładu zawiesziny z wnętrza i przypowierzchniowej strefy próbki prostopadłościenną (krzywe „b” i „c”) w zakresie temperatur $110\div 300^{\circ}\text{C}$. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że głębokie pęknięcia korozyjne próbek ułatwiły dostęp agresywnej cieczy do ich wnętrza.

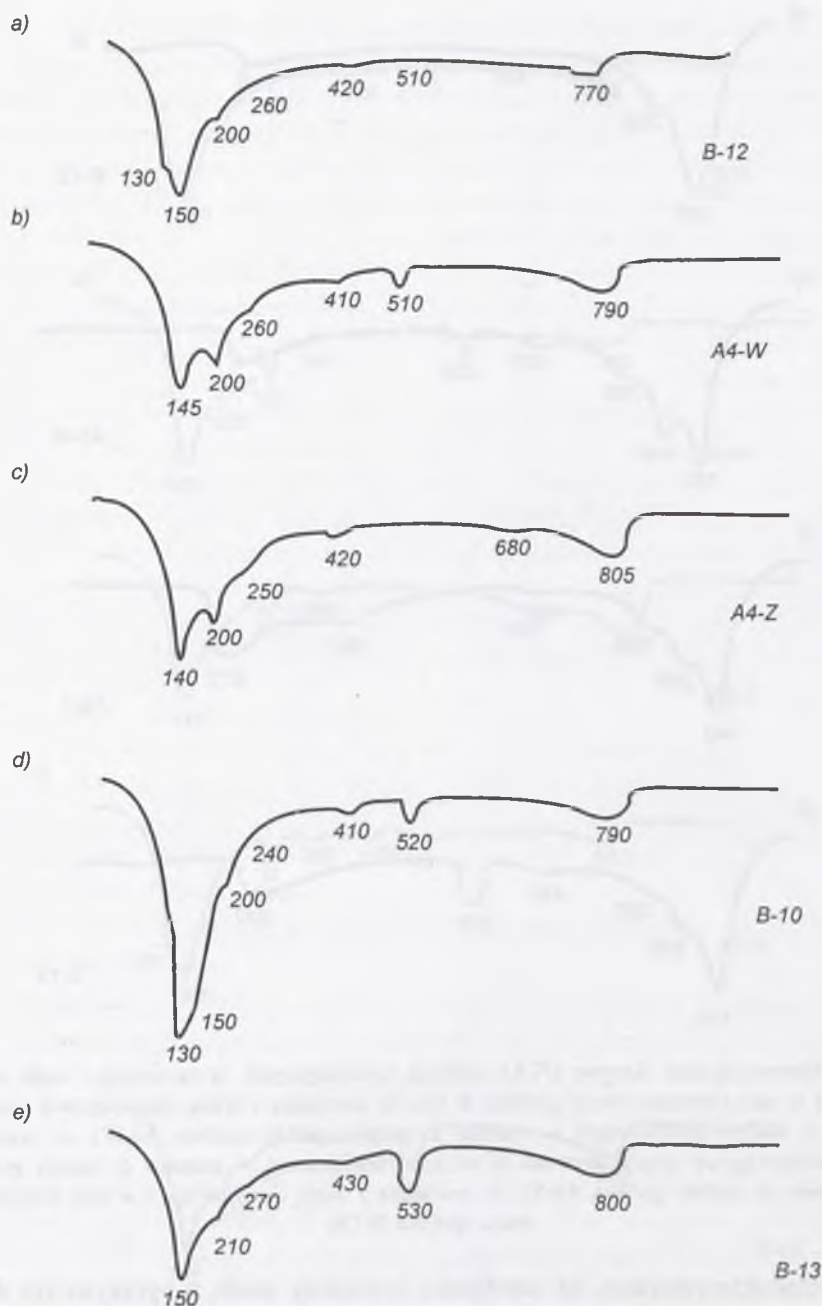
We wszystkich próbkach występują węglany (rozkład węglanów następuje w temperaturze $750\div 900^{\circ}\text{C}$), tym niemniej w warstwach przypowierzchniowych próbki umieszczonej w roztworze siarczanu sodu (krzywa „c”) mamy do czynienia z bardzo intensywną karbonatyzacją (wpływ dwutlenku węgla z powietrza atmosferycznego), co objawia się znacznym ubytkiem masy w zakresie temperatur właściwych dla rozkładu tych soli. Można także zauważyć wyraźne przesunięcie maksimum tego rozkładu ku wyższej temperaturze.

Jest prawdopodobne, że karbonatyzacji sprzyja pojawienie się uszkodzeń korozyjnych spowodowanych ekspansją siarczanów.

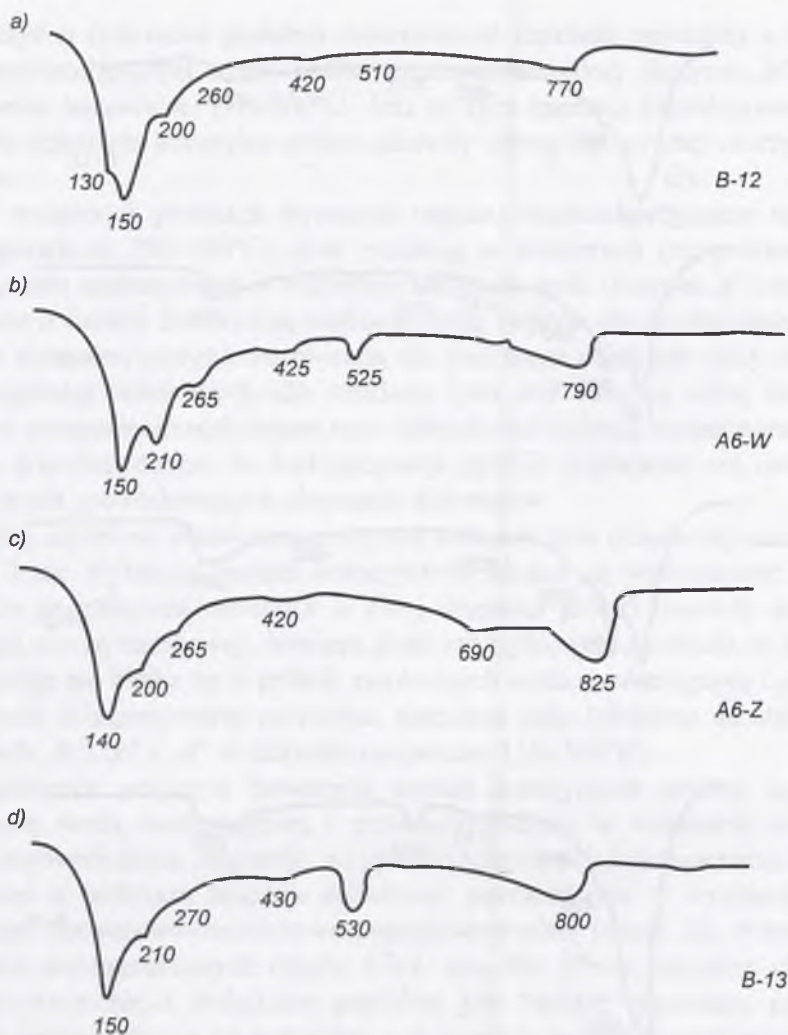
Próbki zarobione roztworem siarczanu sodu i w nim przechowywane (krzywa „d”) nie wykazują spękań korozyjnych. Można to wytłumaczyć równomiernym pęcznieniem materiału w całej objętości próbki (roztwór siarczanu sodu był cieczą zarobową), bowiem ilość etryngitu, jaka powstała w zawiesinie, wydaje się bliska tej z próbek zarobionych wodą wodociagową i przechowywanych w agresywnym roztworze siarczanu sodu (zbliżone do siebie piki krzywych „b”, „c” i „d” w zakresie temperatur $110\div 300^{\circ}\text{C}$).

Wyjaśnienie przyczyn powstania spękań korozyjnych próbek zawiesziny zarobionej wodą wodociagową i przechowywanych w roztworze siarczanu sodu nierównomierną ekspansją przypowierzchniowych i wewnętrznych partii zawiesziny w próbkach znajduje dodatkowe potwierdzenie w wynikach badań zawiesziny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej (rozdz. 6), w tym także jej badań termograficznych (rozdz. 6.3.2, rys. 38). Obraz przemian chemicznych w zawiesinie z dodatkiem popiołów jest bardziej wyrazisty, ponieważ badania termograficzne tej zawiesziny wykonano w trakcie procesu przenikania siarczanów (po około 110 dniach przechowywania w roztworze), a nie po blisko 360 dniach przechowywania, jak to było w wypadku zawiesziny cementowo-bentonitowo-wodnej (rys. 30), czyli praktycznie po pełnym przeniknięciu siarczanów do wnętrza próbek (czemu niewątpliwie sprzyjało wcześniejsze ich spękanie).

Porównanie wykresów z rys. 31 i 32 wskazuje na duże podobieństwo krzywych „b” i „c” z tych rysunków. Biorąc pod uwagę, że w obu wypadkach materiałem wyjściowym jest ta sama zawieszina twardniejąca (zarobiona wodą wodociagową) podobieństwa należy tłumaczyć tym, że w wodzie destylowanej szybko rozpuszczał się dwutlenek węgla z powietrza atmosferycznego i nie znajdując dostatecznej ilości tzw. jonów towarzyszących przechodził w postać agresywną. W ten sposób środowiska przechowywania zawieszin: roztwór agresywnego dwutlenku węgla (rys. 31) i wody destylowanej (rys. 32) upodobniły się do siebie; różnicowało je stężenie agresywnej substancji.



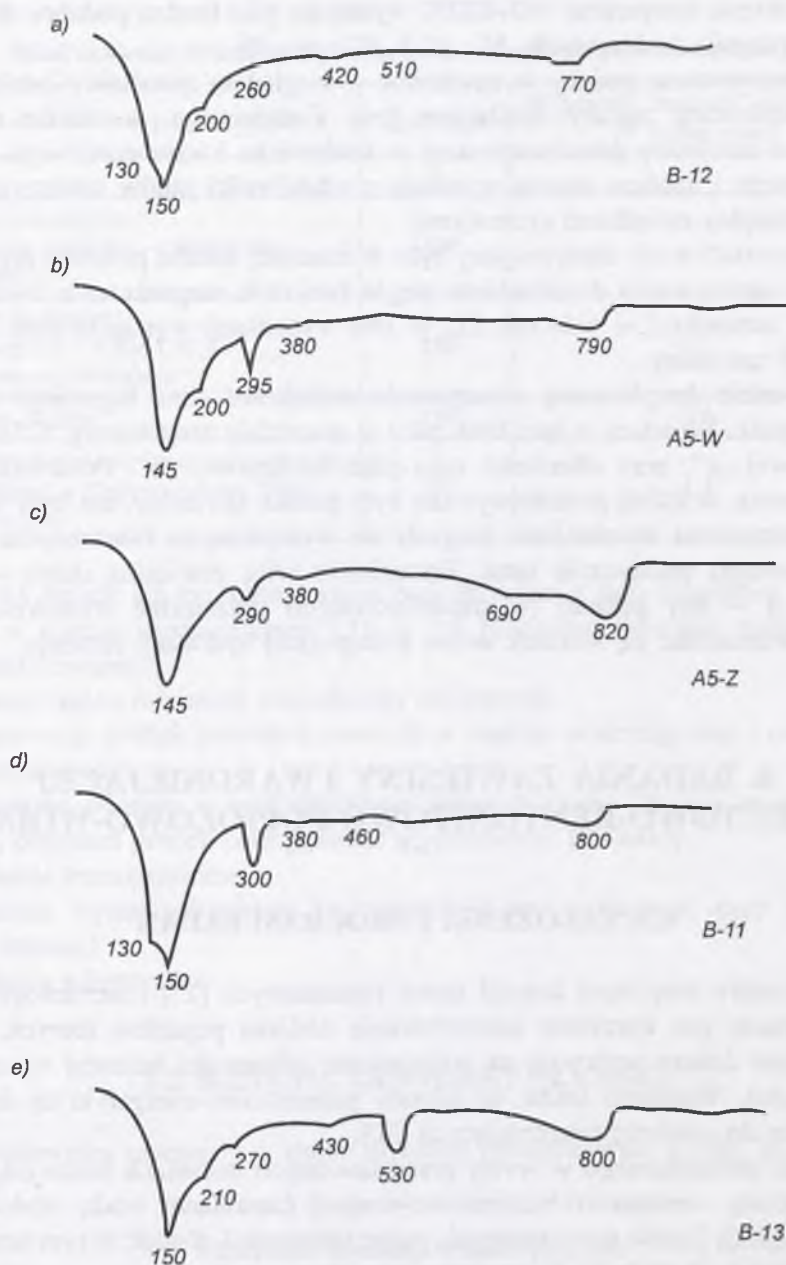
Rys. 31. Derywatogramy (krzywe DTA) zawieszin twardniejących: a) zawieszina z wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12), b) zawieszina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze agresywnego dwutlenku węgla – materiał z wnętrza próbki (próbka A4-W), c) zawieszina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze agresywnego dwutlenku węgla – materiał z warstw przypowierzchniowych próbki (próbka A4-Z), d) zawieszina zarobiona roztworem agresywnego dwutlenku węgla i w nim przechowywana (próbka B-10), e) zawieszina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13)



Rys. 32. Derywatogramy (krzywe DTA) zawiesin twardniejących: a) zawiesina z wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12), b) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w wodzie destylowanej – materiał z wnętrza próbki (próbka A6-W), c) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w wodzie destylowanej – materiał z warstw przypowierzchniowych próbki (próbka A6-Z), d) zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13)

Jest charakterystyczne, że zarobienie zawiesiny wodą z agresywnym dwutlenkiem węgla (rys. 31, krzywa „d” – próbka B-10) doprowadziło do powstania znaczącej ilości związków rozkładających się termicznie w zakresie $100\div 240^{\circ}\text{C}$. Zawiesina z wodą destylowaną (rys. 31, krzywa „e” – próbka B-13) wykazuje znacznie mniej takich związków.

Na krzywych „b”, „c” i „d” z rys. 33 w zakresie temperatur $290\div 300^{\circ}\text{C}$ oraz w temperaturze 380°C występują piki charakterystyczne dla obecności azotanów (porównaj z rys. 28 oraz 29).



Rys. 33. Derywatogramy (krzywe DTA) zawiesin twardniejących: a) zawiesina z wodą wodociągową i w niej przechowywana (próbka B-12), b) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze azotanu amonu – materiał z wnętrza próbki (próbka A5-W), c) zawiesina z wodą wodociągową przechowywana w roztworze azotanu amonu – materiał z warstw przypowierzchniowych próbki (próbka A5-Z), d) zawiesina zarobiona roztworem azotanu amonu i w nim przechowywana (próbka B-11), e) zawiesina z wodą destylowaną i w niej przechowywana (próbka B-13)

W zakresie temperatur $790\div 820^{\circ}\text{C}$ występują piki bardzo podobne do tych, jakie występują na krzywych „b”, „c” i „d” z rys. 29.

Zaobserwowane zmiany w zawieszynie – względem materiałów odniesienia – spowodowane zostały działaniem jonu azotanowego, a różnice między próbkami zawiesiny przechowywanej w środowisku kwasu azotowego, azotanu magnezu i azotanu amonu wynikają z właściwości jonów towarzyszących (różnic między związkami azotowymi).

Środowisko wody destylowanej było w znacznej mierze podobne do środowiska z agresywnym dwutlenkiem węgla (wskutek rozpuszczania dwutlenku węgla z atmosfery) – vide rys. 31. W obu wypadkach wystąpiła silna karbo natyzacji zawiesiny.

W wodzie destylowanej występowało dodatkowo silne ługowanie związków wapnia. Świadczy o tym brak piku w przedziale temperatury $525\div 530^{\circ}\text{C}$ na krzywej „c”, przy obecności tego piku na krzywej „b”. Ponieważ woda destylowana, w której przechowywane były próbki zawiesiny, nie była w trakcie eksperymentu wymieniana, nasyciła się wymywanymi substancjami i proces ługowania praktycznie ustał. Początkowo więc zawieszyna słabła – vide rozdz. 5.4 – aby później (w ustabilizowanym chemicznie środowisku) na powrót wzmacniać się wskutek wolno postępującej hydratacji cementu.

6. BADANIA ZAWIESINY TWARDNIEJĄCEJ CEMENTOWO-BENTONITOWO-POPIOŁOWO-WODNEJ

6.1. ZAŁOŻENIA I PROGRAM BADAŃ

Z literatury dotyczącej korozji spoiw cementowych [15] i technologii betonu [1] znane jest korzystne oddziaływanie dodatku popiołów lotnych, które szczególnie dobrze wpływają na podniesienie odporności betonów na agresję siarczanową. Wiadomo także, że odpady paleniskowe energetyki są dobrym dodatkiem do zawiesin twardniejących [30].

Wobec stwierdzonego w wyżej przedstawionych badaniach braku odporności zawiesiny cementowo-bentonitowo-wodnej (zarabianej wodą wodociągową) na agresję jonów siarczanowych, autor postanowił zbadać w tym środowisku zawieszinę cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodną.

Sporządzono zawieszinę cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodną o składzie podanym w tabl. 15. Skład zawiesiny określono w nawiązaniu do badań opisanych w pracy [30].

Po zbadaniu właściwości zawiesiny w stanie płynnym – w zakresie i metodami jak w badaniach płynnych zawiesin cementowo-bentonitowo-wodnych (rozdz. 4.2) – z zawiesiny uformowano 36 próbek prostopadłościennych o wymiarach $4\times 4\times 16$ cm.

Tablica 15

Skład zawiesiny twardniejącej cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej

Składnik zawiesiny twardniejącej	Ilość [kg]	Wilgotność „suchych” składników [% suchej masy]
1	2	3
Woda wodociągowa (Wodociąg Centralny – Warszawa – 9.02.1999 r.)	1000	–
Cement portlandzki PN-B-19701 – CEM I 32,5 z cementowni Wierzbica	150	9,1
Bentonit „Zębiec”	150	0,6
Odpady paleniskowe (mieszanina popioło- wo-żużłowa) z Elektrociepłowni Żerań w Warszawie	350	1,1

Po 14 dniach ich przechowywania pod okryciem z folii 18 próbek umieszczono w wodzie wodociągowej i 18 w 1% roztworze siarczanu sodu w wodzie destylowanej.

Zakres badań zawiesiny stwardniałej obejmował:

- obserwacje próbek przechowywanych w wodzie wodociągowej i roztworze siarczanu sodu,
- okresowe ważenia w celu określenia zmian w czasie średniej masy i średniej objętości próbek oraz gęstości objętościowej zawiesiny,
- badania termograficzne,
- badania wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i ściskanie),
- badania wilgotności.

6.2. BADANIA ZAWIESINY PŁYNNEJ

Właściwości zawiesiny w stanie płynnym przedstawiono w tabl. 16.

Tablica 16

Właściwości zawiesiny w stanie płynnym

Lp.	Właściwość zawiesiny płynnej	Wynik badania
1	2	3
1	Gęstość objętościowa [g/cm ³]	1,28
2	Lepkość umowna [s]	46,0
3	Odstój dobowy wody [%]	1,5

Uwaga: Temperatura zawiesiny +9°C.

6.3. BADANIA ZAWIESINY STWARDNIAŁEJ

6.3.1. Wyniki obserwacji oraz badań cech fizycznych i wytrzymałościowych

Ponieważ próbki, mimo okrycia folią, traciły wodę w początkowym okresie twardnienia, po dobie ich przechowywania w środowisku wodnym zostały zważone w powietrzu i w wodzie. Określono dzięki temu gęstość objętościową zawiesiny, do której mogą być odnoszone późniejsze zmiany tej wielkości. Wyniki badań gęstości objętościowej zawiesiny po dobie, 166 i 286 dniach przechowywania próbek w środowiskach wodnych (odpowiednio 15, 180 i 300 dniach dojrzewania zawiesiny) podano w tabl. 17.

Tablica 17

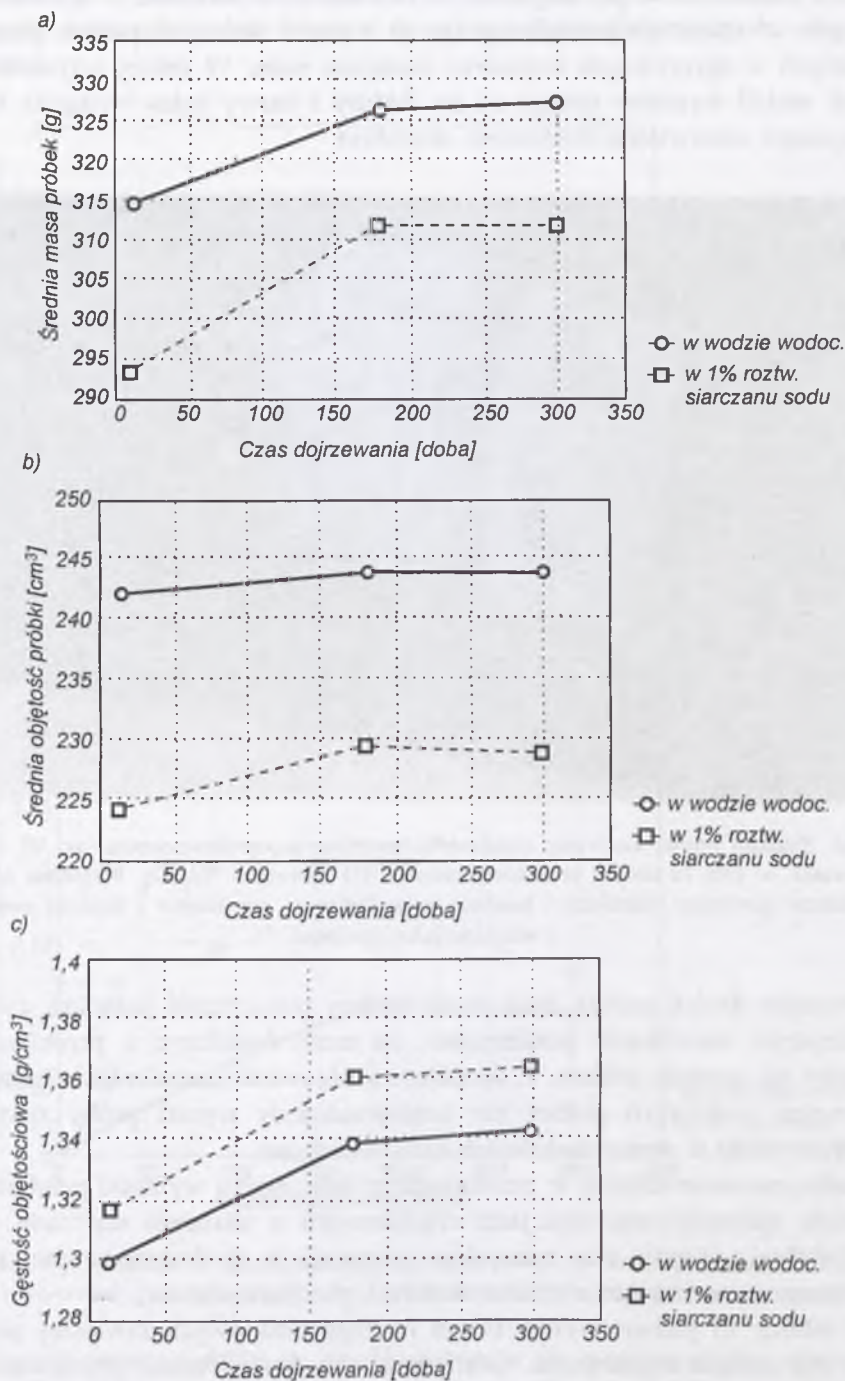
Gęstości objętościowe zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej po dobie, 166 i 286 dniach przechowywania w środowisku wodnym, tj. 15, 180 i 300 dniach dojrzewania

Środowisko przechowywania	Parametr statystyczny	Gęstość objętościowa [g/cm ³] zawiesiny po przechowywaniu w roztworze przez dni		
		1	166	286
1	2	3	4	5
Próbki przechowywane w wodzie wodociągowej	wartość średnia:	1,299	1,338	1,342
	odchylenie standardowe:	0,003	0,005	0,005
Próbki przechowywane w 1% roztworze siarczanu sodu	wartość średnia:	1,316	1,360	1,363
	odchylenie standardowe:	0,077	0,004	0,004

Zmiany średniej masy próbek, średniej ich objętości oraz gęstości objętościowej zawiesiny w funkcji czasu, dla obu środowisk przechowywania próbek, pokazano na rys. 34.

Zmiany gęstości objętościowej zawiesiny wynikały z dwóch procesów: przyrostów masy próbek i zmiany ich objętości (pęcznienia), przy czym wzrost gęstości objętościowej wskazuje na szybsze przyrosty masy. W okresie obserwacji intensywniej przyrastała masa i objętość próbek zawiesiny przechowywanej w roztworze siarczanu sodu; zmiany gęstości objętościowej były bardziej wyrównane.

W trakcie badań wytrzymałości zawiesiny na zginanie po 90 dniach dojrzewania stwierdzono charakterystyczne zróżnicowanie powierzchni przełomów próbek. Środkowa część przełomu próbek przechowywanych w roztworze siarczanu sodu miała fakturę identyczną jak przełomy próbek przechowywanych w wodzie wodociągowej, natomiast pasmo powierzchni przełomu wzdłuż krawędzi zewnętrznych miało wyraźnie inną fakturę, bardziej zwartą, o mniejszym rozwinięciu powierzchni. Opisane różnice pokazano na rys. 35.



Rys. 34. Zmiany średniej masy (a) i średniej objętości próbek (b) oraz gęstości objętościowej (c) zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej w czasie dojrzewania i przechowywania w różnych środowiskach

Przy badaniach w późniejszym – 180-dniowym terminie – zjawisko to wystąpiło również, ale już tylko w trzech z pięciu badanych próbek przechowywanych w agresywnym roztworze siarczanu sodu. W jednej z tych trzech próbek wokół wyraźnie innego co do faktury i barwy jądra wystąpiła strefa jaśniejszego zabarwienia (białoszara obwódka).



Rys. 35. Przelom próbki zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej po 90 dniach dojrzewania, w tym 76 dniach przechowywania w 1% roztworze Na_2SO_4 . Widoczne różnice w strukturze zawiesiny: jaśniejsze i bardziej zwarte obrzeża, ciemniejsze i bardziej porowate i wilgotne jądro przelomu

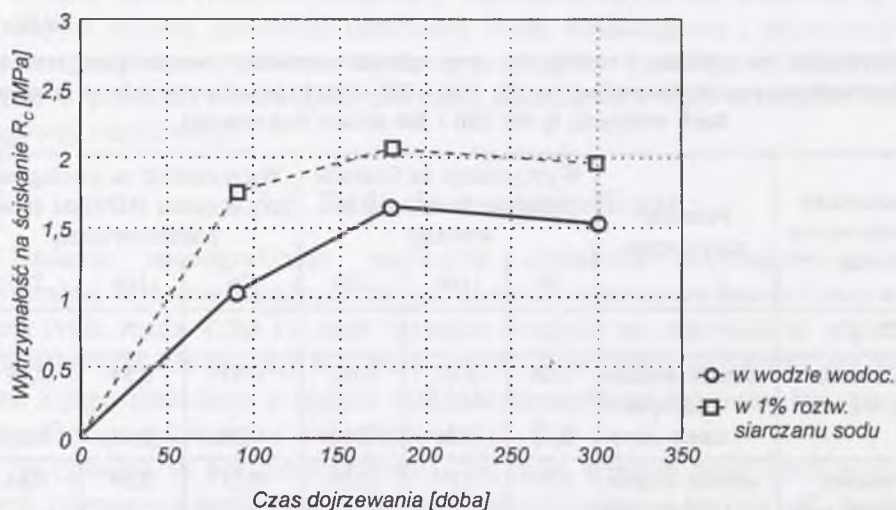
Przelomy dwóch próbek były co do faktury powierzchni jednolite, zwarte, o mniejszym rozwinięciu powierzchni, co może świadczyć o przeniknięciu roztworu do wnętrza próbek. Z wizualnymi objawami przeniknięcia roztworu do wnętrza niektórych próbek nie korespondowały wyniki próby zginania; istotnych różnic w wytrzymałościach nie stwierdzono.

Zaobserwowane różnice w przelomach próbek można wyjaśnić przebudową materiału spowodowaną reakcjami chemicznymi z udziałem siarczanu sodu i wodorotlenku wapnia oraz minerałów zawartych w zhydratyzowanym zaczynie cementowym i bentonicie (krzemianów i glinokrzemianów).

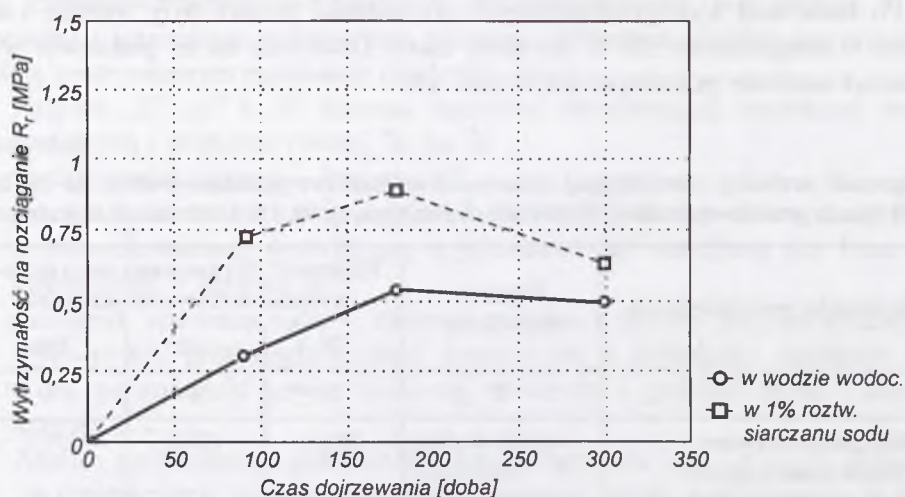
W tablicy 18 podano wyniki badań wytrzymałościowych zawiesiny po 90, 180 i 300 dniach dojrzewania. Graficznie – w funkcji czasu dojrzewania – przedstawiono je na rys. 36 i 37.

Wyniki badań wytrzymałościowych wskazują, że zawiesina przechowywana w 1% roztworze siarczanu sodu miała wytrzymałości wyższe niż zawiesina kontrolna, przechowywana w wodzie wodociągowej.

Można to wytłumaczyć wpływem tworzenia się uwodnionych soli siarczanowych, zagęszczających i przez to wzmacniających zewnętrzne warstwy próbek.



Rys. 36. Wytrzymałość na ściskanie zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej przechowywanej w różnych środowiskach, w funkcji czasu dojrzewania



Rys. 37. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej przechowywanej w różnych środowiskach, w funkcji czasu dojrzewania

Rozwój wytrzymałości w czasie wskazuje na systematyczny przyrost do około 180 dni i niewielkie spadki po około 300 dniach dojrzewania. O ile jednak wytrzymałości zawiesiny przechowywanej w wodzie wodociągowej można uznać za ustabilizowane, o tyle spadek wytrzymałości zawiesiny z roztworu siarczanu sodu może być pierwszą oznaką korozji. Szczególnie, że

najwyraźniejszy spadek dotyczy wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, a pęcznienie związane z korozją siarczanową osłabia przede wszystkim siły spójności [34].

Tablica 18

Wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu zawiesiny twardniejącej cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej po 76, 166 i 286 dniach przechowywania w środowiskach wodnych, tj. 90, 180 i 300 dniach dojrzewania

Środowisko przechowywania	Parametr statystyczny	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po dniach przechowywania			Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa] po dniach przechowywania		
		76	166	286	76	166	286
1	2	3	4	5	6	7	8
Woda wodociągowa	wartość średnia:	1,04	1,65	1,52	0,31	0,54	0,49
	odchylenie standardowe:	0,12	0,21	0,14	0,09	0,04	0,06
1% roztwór siarczanu sodu	wartość średnia:	1,77	2,07	1,95	0,73	0,89	0,64
	odchylenie standardowe:	0,10	0,11	0,22	0,12	0,02	0,11

Po badaniach wytrzymałościowych pozostałości próbek były ważone i suszone w temperaturze 105°C do stałej masy. Obliczone na tej podstawie wilgotności zawiesin przedstawiono w tabl. 19.

Tablica 19

Wilgotność zawiesiny twardniejącej cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej po 76, 166 i 286 dniach przechowywania w środowiskach wodnych, tj. 90, 180 i 300 dniach dojrzewania

Środowisko przechowywania	Parametr statystyczny	Wilgotność [%] zawiesiny po przechowywaniu w roztworze przez dni		
		76	166	286
1	2	3	4	5
Próbki przechowywane w wodzie wodociągowej	wartość średnia:	139,3	138,3	138,7
	odchylenie standardowe:	2,0	1,7	4,3
Próbki przechowywane w 1% roztworze siarczanu sodu	wartość średnia:	136,7	136,2	130,7
	odchylenie standardowe:	2,0	0,9	0,3

Wilgotności zawiesiny przechowywanej w wodzie wodociągowej są ustabilizowane i nieco wyższe niż zawiesiny przetrzymywanej w roztworze siarczanu sodu. Kilkuprocentowy spadek wilgotności końcowej zawiesiny z roztworu siarczanu sodu, względem zbadanych we wcześniejszych terminach, może

wynikać ze związania części wody w sole rozkładające się w temperaturach wyższych niż temperatura suszenia. Jest to przejawem przemian chemicznych zachodzących w zawieszynie eksponowanej na działanie siarczanów.

Wyniki blisko rocznych obserwacji makroskopowych nie wskazują na destrukcyjne zmiany zawiesiny zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w agresywnym roztworze siarczanu sodu. Tym bardziej nie widać takich zmian w próbkach kontrolnych zawiesiny przechowywanych w wodzie wodociągowej (zarobowej).

6.3.2. Badania termograficzne

Badania termograficzne zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej wykonano analogicznie jak zawiesin cementowo-bentonitowo-wodnych (vide rozdz. 4.3.5.1), przy czym ze względu na obecność w odpadach paleniskowych nie spalonych cząstek węgla i silne efekty egzotermiczne związane z jego spalaniem w trakcie rozkładu termicznego zawiesin, badania termograficzne wykonano w atmosferze azotu.

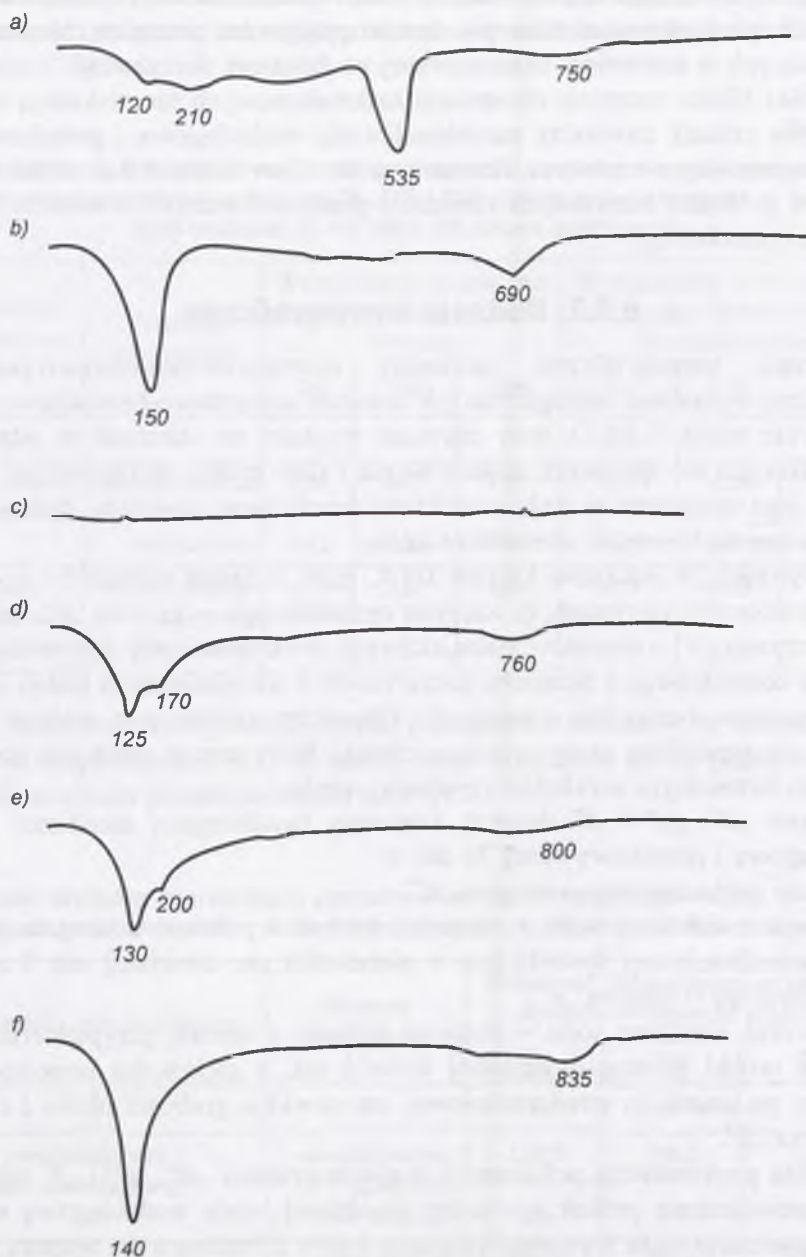
Na rysunku 38 pokazano krzywe DTA, m.in. z badań materiałów wyjściowych tworzących zawieszinę, tj. zaczynu cementowego – krzywa „a”, bentonitu – krzywa „b” i odpadów paleniskowych – krzywa „c”; derywatogramy zaczynu cementowego i bentonitu zaczerpnięto z wcześniejszych badań zawiesin cementowo-bentonitowo-wodnych. Charakterystyczny jest wykres DTA popiołu (w atmosferze azotu – linia pozioma), który sam w sobie jest pozostałością po termicznym rozkładzie (spalaniu) węgla.

Krzywe „d”, „e” i „f” dotyczą zawiesiny twardniejącej zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej 76 dni w:

- wodzie wodociągowej – krzywa „d”,
- roztworze siarczanu sodu – materiał do badań pobrano z wnętrza próbki prostopadłościennej $4 \times 4 \times 16$ cm, z głębokości nie mniejszej niż 1 cm od powierzchni – krzywa „e”,
- roztworze siarczanu sodu – materiał pobrano z warstw przypowierzchniowych próbki prostopadłościennej $4 \times 4 \times 16$ cm, z głębokości mniejszej niż 1 cm, po usunięciu powierzchniowej warstewki o grubości około 1 mm – krzywa „f”.

Analiza porównawcza pokazanych derywatogramów „d”, „e” i „f” wskazuje, że umieszczenie próbek zawiesiny zarobionej wodą wodociągową w roztworze siarczanu sodu wywołuje migrację jonów z roztworu do wnętrza próbki i przebudowę materiału. Ponieważ okres przechowywania próbek w agresywnym środowisku był stosunkowo niewielki, wewnątrz próbki pozostało nie zmienione; krzywe „d” i „e” są do siebie bardzo podobne.

Znacząco różnią się natomiast krzywe „e” i „f”. W warstwach przypowierzchniowych nastąpiły zmiany, które uwiaryściły się na krzywej „f” w postaci znaczącego wypiętrzenia piku głównego z maksimum w temperaturze 140°C i wygładzenia pików drugorzędnych na piku głównym.



Rys. 38. Derywatogramy (krzywe DTA) materiałów odniesienia: a) zaczyn cementu portlandzkiego po 8 miesiącach przechowywania w wodzie destylowanej, b) bentonit, c) odpady paleniskowe z elektrociepłowni Żerań w Warszawie (badanie w atmosferze azotu) oraz zawiesiny twardniejącej cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w: d) wodzie wodociągowej (badanie w atmosferze azotu), e) 1% roztworze siarczuanu sodu – materiał z wnętrza próbki, badany w atmosferze azotu, f) 1% roztworze siarczuanu sodu – materiał z warstw przypowierzchniowych próbki, badany w atmosferze azotu

Pik ten pochodzi z rozkładu uwodnionych siarczanów, jakie powstały w masie zawiesiny wskutek reakcji z jonami siarczanowymi migrującymi ku wnętrzu próbek.

W badanych próbkach nie występuje efekt rozkładu wodorotlenku wapnia (jeden z produktów hydratacji cementu), co świadczy o jego zobojętnieniu w trakcie zarabiania wodą wodociągową (vide analogiczne efekty w badaniach zawiesiny cementowo-bentonitowo-wodnej – próbka B-12); dodatkowym czynnikiem eliminującym zasadę wapniową jest obecność popiołu, który – jako pucolana – wiąże wodorotlenek wapnia wydzielający się przy hydratacji cementu w fazę C-S-H [1, 47].

Interpretacja ilościowa poszczególnych efektów ubytku masy próbek zawiesiny jest trudna wskutek nakładania się efektów rozkładów termicznych jej składników – przede wszystkim zaczynu cementowego i bentonitu.

W tablicy 20 przedstawiono ubytki masy próbek – w procentach masy początkowej – w odniesieniu do przedziałów temperatury, w których występowały maksima rozkładu lub charakterystycznych dla efektów termicznego rozkładu zaczynu cementowego i bentonitu.

Dodatek odpadów paleniskowych – mieszanina popiołowo-żużłowa z warszawskiej elektrociepłowni Żerań – spowodował, że w zawiesinie znalazł się nie spalony węgiel, co z kolei wywołało konieczność przeprowadzenia badań termograficznych w atmosferze azotu.

W wyniku badań termograficznych popiołu jako składnika zawiesiny, wykonanych w azocie i powietrzu, oznaczono zawartość węgla; wyniosła ona około 5% (wag.).

Ubytek masy w przedziale temperatury $100\div 200^{\circ}\text{C}$ – odpowiada procesowi odwodnienia krzemianów i glinokrzemianów w bentonicie i zaczynie cementowym, a także dwuwodnego gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,5\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 128°C i $0,5\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 200°C).

Ubytek masy w przedziale temperatury $640\div 750^{\circ}\text{C}$ związany jest z rozkładem krzemianów i glinokrzemianów w bentonicie, na co nakłada się rozkład węglanu wapnia pochodzącego z karbonatyzacji wodorotlenku wapnia.

Porównanie całkowitych ubytków masy próbek zawiesiny, a także ubytków w przedziale temperatury $100\div 1000^{\circ}\text{C}$ wskazuje, że najmniejszy ubytek masy miała próbka zawiesiny przechowywanej w wodzie wodociągowej, większy zawiesina z wnętrza próbki przechowywanej w roztworze siarczanu sodu, a największy zawiesina z warstw przypowierzchniowych tej próbki. Wynika to najprawdopodobniej z krystalizacji uwodnionych siarczanów sodu, których intensywny rozkład termiczny występuje w przedziale temperatury $100\div 200^{\circ}\text{C}$.

Tablica 20

Ubytki masy badanych próbek zawiesiny twardniejącej cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej i jej składników [w % początkowej masy próbek] w przedziałach temperatury, w których występowały maksima lub efekty charakterystyczne dla rozkładu bentonitu lub zaczynu cementowego

Lp.	Oznaczenie próbki	Całkowity ubytek masy próbki	100–1000°C	100–200°C	400–950°C	480–540°C (zawartość Ca(OH)_2)	640–750°C	750–900°C (zawartość CaCO_3)	640–900°C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Zaczyn cementowy	15,8	15,3	2,2	–	3,8	1,0	0,9	1,9
2	Bentonit	12,5	11,7	5,3	–	–	2,7	–	2,7
3	Popiół	7,3	7,1	0,2	6,6	–	–	–	–
4	Popiół – badanie w atmosferze azotu	2,2	1,9	0,2	1,5	–	0,3	0,5	0,8
5	Zawiesina przechowywana w wodzie wodociągowej – badanie w atmosferze azotu	14,0	12,3	4,8	–	–	1,3	1,0	2,5
6	Zawiesina przechowywana w 1% roztworze siarczanu sodu – warstwa wewnętrzna próbki – badanie w atmosferze azotu	14,6	13,3	5,3	–	–	1,1	1,2	2,3
7	Zawiesina przechowywana w 1% roztworze siarczanu sodu – warstwa zewnętrzna próbki – badanie w atmosferze azotu	19,8	18,3	8,3	–	–	1,5	2,8	4,7

Uwaga: Początkowa masa wszystkich próbek wynosiła 600 mg.

7. WNIOSKI Z BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych badań zawiesin twardniejących (cemento-bentonitowo-wodnych oraz z dodatkiem odpadów paleniskowych) wyeksponowanych na różne rodzaje agresywności chemicznej można sformułować następujące wnioski:

1. Wszystkie zawiesiny twardniejące ulegają procesowi korozji węglanowej (karbonatyzacja), która objawia się obniżeniem zawartości lub zanikiem wolnego wodorotlenku wapnia powstającego w procesie hydratacji spoiwa cementowego oraz wzrostem zawartości węglanów.
2. Występują wyraźne efekty związane z procesem migracji jonów z agresywnych środowisk wodnych, w których przechowywano próbki zawiesin twardniejących do ich wnętrza; potwierdzeniem tego są wyniki badań termograficznych zawiesiny zarobionej wodą wodociągową i przechowywanej w różnych środowiskach, pobieranej z warstw przypowierzchniowych i wewnętrznych ciał próbných.
3. Znaczną intensywnością agresji odznacza się środowisko zawierające kwas azotowy; jego działanie objawia się intensywnym wydzielaniem osadu uwodnionej krzemionki i wodorotlenku glinu oraz ubytkiem masy próbek zawiesiny twardniejącej połączonym z powierzchniowym ich rozmiękczeniem.
4. Korozyjne działanie środowiska zawierającego siarczany objawia się przyrostem masy próbek zawiesiny twardniejącej związanym z tworzeniem się etryngitu. Proces ten — jeśli nie postępuje równomiernie w masie próbki, ale np. od jej powierzchni — prowadzi do głębokich spękań korozyjnych.
5. Agresywność ługująca (środowisko wody destylowanej) prowadzi do osłabienia cech wytrzymałościowych zawiesiny twardniejącej; w badaniach efekt ten został ograniczony przez warunki eksperymentu, tj. brak systematycznej podaży miękkiej wody.
6. Intensywna wymiana jonowa między zawiesiną twardniejącą zarobioną roztworem azotanu magnezu a tymże roztworem, w którym umieszczono próbki zawiesiny po rozformowaniu — mimo wydzielenia się znaczących ilości osadu wodorotlenku magnezu — nie spowodowała istotnych zmian właściwości wytrzymałościowych tej zawiesiny.
7. Badania korozyjne zawiesiny cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej w środowisku jonów siarczanowych wskazują na znacznie większą odporność zawiesiny zarobionej wodą wodociągową i z dodatkiem odpadów paleniskowych (mieszanina popiołowo-żuźłowa), niż bez tego dodatku (zawiesina cementowo-bentonitowo-wodna). Zawiesina zarobiona wodą wodociągową i umieszczona w roztworze siarczanu sodu wykazuje — po blisko rocznej ekspozycji — brak uszkodzeń i wytrzymałości wyższe niż zawiesina kontrolna. Na przełomach próbek zawiesiny twardniejącej widać wyraźnie zasięg przemian chemicznych wywołanych przez migrację jonów

siarczanowych. Destrukcyjne działanie siarczanów osłabiają w tej zawieszynie właściwości pucolanowe odpadów paleniskowych oraz adsorpcyjne nie spalonego węgla pozostałego w odpadach.

8. PODSUMOWANIE PRACY I KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

Przedstawione w rozprawie dane o odporności korozyjnej zawieszin twardniejących, w tym wyniki badań nad odpornością zawieszin na różne rodzaje agresji chemicznej wskazują, że zawiesziny twardniejące nie są w pełni odporne na wszystkie rodzaje potencjalnych oddziaływań korozyjnych.

Dotyczy to przede wszystkim braku mrozoodporności i niskiej odporności na erozję. W tym zakresie zawiesziny twardniejące wymagają stosowania dodatkowych zabiegów konstrukcyjnych polegających na ochronie elementów z zawiesziny przed przemarzaniem i ścieraniem. Osłanianie zawieszin warstwami gruntu chroni je także przed wysychaniem, jeśli znajdują się ponad zwierciadłem wód gruntowych.

Rosnące zapotrzebowanie na stosowanie zawieszin w budowlach ochrony środowiska (m.in. składowiska odpadów, zbiorniki na wodę i ścieki itp.), w których to obiektach zawiesziny tworzą elementy uszczelniające (różnego rodzaju przepony przeciwfiltracyjne) chroniące wody podziemne przed zanieczyszczeniem prowadzi do ekspozycji tego materiału na agresywne oddziaływania natury chemicznej.

Wykonane badania pokazują, że zawiesziny twardniejące cementowo-bentonitowo-wodne – mimo wysokiej wodoszczelności – mogą ulegać (zależnie od rodzaju agresywności środowiska) korozji węglanowej, magnezowej, kwasowej, siarczanowej i ługującej – nawet wtedy, gdy nie ma przepływu filtracyjnego przez materiał przesłony, a migracja zanieczyszczeń odbywa się pod wpływem sił kapilarnych lub dyfuzji.

Podatność zawieszin na korozję chemiczną wynika przede wszystkim z obecności spoiwa cementowego. Korzystnie na odporność zawieszin wpływa obecność bentonitu (z wyjątkiem korozji magnezowej) oraz dodatek odpadów paleniskowych.

Wykonane badania pokazały również, że oprócz składu zawiesziny ważny jest sposób oddziaływania agresywnego medium, co widać najwyraźniej w wypadku agresji siarczanowej. W jej wypadku udział siarczanów w wodzie zarobowej może okazać się korzystniejszy, niż tylko zewnętrzne ich oddziaływanie na stwardniałą zawieszinę.

Dodatek odpadów paleniskowych powoduje co najmniej ograniczenie korozji siarczanowej zawieszin, a na pewno zmniejszenie jej intensywności.

Prezentowane badania są pierwszą, tak obszerną próbą systematycznego podjęcia zagadnienia odporności korozyjnej zawieszin twardniejących i jako takie stanowić mogą niewątpliwie bardziej merytoryczną podstawę oceny trwałości przesłon w warunkach agresywności środowiska, niż tylko przeświadczenie o odporności zagwarantowanej wysoką wodoszczelnością materiału. Z tego powodu należy podkreślić, że zjawiska korozyjne – jak to wykazano doświadczalnie – mogą wystąpić nawet bez przepływu filtracyjnego.

Na obecnym etapie rozwoju wiedzy na temat odporności zawieszin twardniejących na agresję chemiczną niezbędne są – na etapie projektowania przesłon przeciwfiltracyjnych – badania kontrolne materiału przeznaczonego na przesłonę w środowisku agresywnym, możliwie wiernie oddającym spodziewane w naturze oddziaływania chemiczne i w sposób oddający warunki pracy przesłony.

Przedstawione badania nie wyczerpują tematu i niezależnie od możliwego wykorzystania ich wyników w praktyce projektowania przesłon przeciwfiltracyjnych niezbędne jest kontynuowanie prac badawczych, z wykorzystaniem bardziej zaawansowanych metod doświadczalnych, np. mikroskopii elektronicznej itp.

Natura korozji chemicznej jest zwykle skomplikowana, szczególnie gdy czynników agresywnych jest wiele, a materiał wykazuje złożoną budowę. Badania powinny objąć także zawiesziny twardniejące z innymi dodatkami (np. żużlem wielkopiecowym, mączką wapienną itp.) oraz z domieszkami chemicznymi. Z wielokrotni to potencjalny obszar badań, ale i przybliży ich wyniki do praktyki inżynierskiej, która w wielu wypadkach wyprzedza systematyczne badania tego stosunkowo nowego materiału.

Postulowane badania nad odpornością korozyjną zawieszin twardniejących powinny pozwolić na zbudowanie modelu trwałości (nie należy utożsamiać tego pojęcia z odpornością korozyjną) zawieszin w ich zastosowaniach z zakresu ochrony środowiska.

Z postulatu tego wynika konieczność rozszerzenia badań korozyjnych na większą liczbę cech użytkowych materiału oraz rozwijania problematyki trwałości zawieszin twardniejących.

Oprócz badań nad odpornością chemiczną zawieszin warto podjąć trudne technologicznie zagadnienie „umrozoodpornienia” zawieszin twardniejących oraz zwiększenia ich odporności na wysychanie.

*

*

*

Wyrażam wdzięczność Ś.p. Panu dr. inż. *Wiesławowi Skorupskiemu* i dziękuję Panom: mgr. inż. *Janowi Bobrowiczowi* oraz inż. *Szczepanowi Włodarczykowi* za wykonanie części specjalistycznych badań, życzliwe konsultacje przy analizie ich wyników oraz pomoc w realizacji prac doświadczalnych.

Załącznik 1

METODY I WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI ZAWIESIN TWARDNIEJĄCYCH

Tablica Z1.1

Właściwości zawiesin twardniejących – metody badań

Przedmiot badań	Badana właściwość	Metoda badania – odnośnik
1	2	3
Składniki:		
cement	cechy fizyczne, chemiczne i wytrzymałościowe	według odpowiednich części normy PN-EN 196 „Metody badania cementu”
bentonit	skład ziarnowy	wg PN-83/H-11077 [84]
woda	wymagania ogólne: • barwa • zapach • zawiesina • odczyn pH	wg PN-88/B-32250 [95] – odpowiednio punkty: • 4.2.1 • 4.2.2 • 4.2.3 • 4.2.4
	wymagania szczegółowe: • zawartość siarkowodoru • zawartość siarczanów • zawartość cukrów • zawartość chlorków • twardość ogólna • sucha pozostałość • obniżenie wytrzymałości	• wg PN-82/C-04566.02 [83] • wg PN-82/C-04556.03 [82] lub PN-74/C-045566.09 [75] • wg PN-76/C-04628.02 [77] • wg PN-73/C-04600.00 [73] • wg PN-71/C-04554.02 [72] • wg PN-78/C-04541 [78] • wg PN-88/B-32250 [95]
popiół lotny	cechy fizyczne i chemiczne	– wg PN-EN 450 [69], PN-EN 451-1 [70], PN-EN 451-2 [71]
domieszki chemiczne	cechy wymagane przy odbiorze wg normy lub aprobaty technicznej	wg normy lub aprobaty technicznej

cd. tabl. Z1.1

1	2	3
Zawiesina twardniejąca:		
w stanie płynnym	gęstość objętościowa	– np. wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.1
	lepkość: • umowna¹⁾ • plastyczna, pozorna, granica płynięcia	• lejkiem wypływowym Marsha wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.2 • lepkościomierzem obrotowym wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.2
	plastyczność (rozlewność)	wg PN-85/B-04500 [86] pkt 3.4
	filtracja	pomiar objętości przesącza wydzielonego z zawiesiny pod wpływem ciśnienia, badanie wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.3
	wytrzymałość strukturalna (wytrzymałość żelu)	badanie przy użyciu szpirometru lub lepkościomierzem obrotowym, wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.4
	odczyn pH	wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.5
	zapiaszczenie (dotyczy zawiesiny roboczej – z wykopu lub otworu)	wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.6
	stabilność składu: • rozkład gęstości objętościowej w pionie • wydzielanie wody (odstój wody)	• wg [60] • np. wg PN-EN 445 [68] pkt 3.3
	cechy chemiczne: • zawartość jonów chlorowców • zawartość jonów wapnia i gipsu • zawartość aktywnych cząsteczek bentonitu	• wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.7 • wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.8 • wg BN-76/1785-01 [3] pkt 2.9
	początek i koniec wiązania, czas wiązania	wg PN-EN 196-3 [67]
w stanie stałym	gęstość objętościowa	• przez pomiar masy i objętości metodą geometryczną; metodyka powszechnie znana, opis normowy np. w PN-85/B-04500 [86] pkt 4.9 • przez pomiar masy i objętości metodą hydrostatyczną, np. wg PN-76/B-06714 [76]

cd. tabl. Z1.1

1	2	3
w stanie stałym cd.	wytrzymałość na ściskanie	• metodą niszczącą: wg PN-EN 196-1 [66] lub PN-85/B-04500 [86] pkt 4.5, ale ze zmianą wymiarów podkładek na stosowane w badaniu cementu, tj. wg PN-EN 196-1 [66] • metodami nieniszczącymi wg [27]: – penetrometryczną – ultradźwiękową, analogicznie do stosowanej w badaniu betonu, tj. wg PN-74/B-06261 [74]
	wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu	wg [20]
	wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu	np. wg PN-85/B-04500 [86] pkt 4.4 lub PN-EN 196-1 [66]
	spójność i kąt tarcia wewnętrznego	w aparacie trójosiowym, opis metody np w [65]
	współczynnik filtracji	jak dla gruntów spoistych, wg [65] lub analogicznie, ale w sposób i przy użyciu przyrządu przedstawionych w pracy [22] lub metodą „flow-pump” np. wg [19]
	podatność na rozmakanie	ocena makroskopowa lub wg PN-85/B-04500 [86] pkt 4.13 lub z ewentualną modyfikacją wg [56]

- ¹⁾ Lepkość to zdolność cieczy do stawiania oporu przy wzajemnym przemieszczaniu się części. Istnieją różne miary lepkości oraz towarzyszące im metody badania. Wśród nich różnego rodzaju charakterystyki pośrednie, wykorzystywane w praktyce inżynierskiej, np. czas wypływu lub wysokość słupa cieczy równoważona oporami wypływu w badaniach wiskozymetrami wypływowymi. Parametry takich badań są umowne, często normowane. Stąd określenie: lepkość umowna, w odróżnieniu od pojęć fizykalnie zdefiniowanych w reologii.

Tablica Z1.2

Właściwości zawiesin twardniejących – wyniki wybranych badań

Rodzaj zawiesiny	Właściwości ¹⁾	Źródło danych
1	2	3
cementowo-bentonitowo-wodna	- liniowa zależność między gęstością zawiesiny w wykopie a gęstością zawiesiny roboczej $R_c^{28} = 0,84 \div 1,10$ MPa $k = 10^{-9}$ m/s	Seitz J.M., Haß S. [110]
cementowo-bentonitowo-wodna z domieszką ługu posulfitowego: - cement portlandzki 300 kg - bentonit „Zębiec” 200 kg - woda 1000 kg - ług posulfitowy (50 %) 2,5 kg	- gęstość w stanie płynnym $1,26 \div 1,28$ g/cm³ - lepkość umowna 50÷60 s; - odstój dobowy wody <2% - gęstość po stwardnieniu $1,25 \div 1,29$ g/cm³ $R_c^7 = 0,24$ MPa, $R_c^{35} = 0,33$ MPa $R_c^{90} = 0,37$ MPa $R_r^7 = 0,07$ MPa, $R_r^{35} = 0,09$ MPa $R_r^{90} = 0,10$ MPa $k = 6,1 \cdot 10^{-9}$ m/s $c^7 = 45$ kPa, $c^{29} = 130$ kPa $c^{35} = 140$ kPa; $c^{90} = 200$ kPa, $c^{120} = 250$ kPa $\phi^7 = 4,5^\circ$, $\phi^{29} = 4,5^\circ$; $\phi^{35} = 4,0^\circ$ $\phi^{90} = 12^\circ$, $\phi^{120} = 18^\circ$	Kledyński Z., Pisarczyk S. [32]
cementowo-bentonitowo-wodna z wypełniaczami w postaci: - mielonego żużla wielkopiecowego - popiołu lotnego - mączki kwarcowej; stosowano cement portlandzki i hutniczy	- zastosowanie cementu hutniczego lub popiołu lotnego wydłuża czas wiązania zawiesiny oraz zwiększa jej lepkość - odstój dobowy wody zmniejsza się, gdy bentonit zostanie dobrze uwodniony lub cement zostanie częściowo zastąpiony mielonym żużlem wielkopiecowym - dodatek mączki kwarcowej zwiększa wytrzymałość zawiesiny stwardniałej - cechy wytrzymałościowe zawiesiny zależą od sposobu jej przygotowania (np. szybkości obrotowej mieszadła) $k = 10^{-8} \div 10^{-11}$ m/s, przy czym zastąpienie części cementu mielonym żużlem lub zastosowanie cementu hutniczego powoduje zmniejszenie współczynnika filtracji	Jefferis S.A. [24]

cd. tabl. Z1.2

1	2	3
cementowo-bentonito- wo-wodna z dodatkiem piasku rzecznego: • cement portlandzki 250÷350 kg • bentonit „Zębiec” 100÷200 kg • woda 1000 kg • piasek wiślany 300÷600 kg	• wyraźny wpływ bentonitu na odstoje dobo- we wody (od 0 do 18%) • $R_c = 0,24 \div 0,89$ MPa • zawiesiny nie są mrozoodporne i nie zmie- nia tego dodatek piasku	Kledyński Z. [29]
cementowo-bentonito- wo-wodna z wypełniaczem z żużla wielkopieczowego, mo- dyfikowana środkiem opóźnia- jącym wiązanie; stosowano cement portlandzki	• $R_c^{28} = 0,42 \div 1,20$ MPa • $k = 5 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-9}$ m/s	Potulski B.C. [100]
cementowo-bentonito- wo-wodne bez domieszek chemicznych i z domieszkami	• $R_c = 0,02 \div 1,45$ MPa (przy stosunku zaczy- nu cementowego do zaczynu bentonitowego w granicach 0,1÷0,8) • wytrzymałość zawiesiny zależy od wilgotno- ści środowiska – przy wilgotności względnej powietrza 95% wytrzymałość rośnie do 5 lat; w środowisku suchym szybko następuje wy- sychanie zawiesiny, skurcz i zniszczenie • największe przyrosty wytrzymałości wy- stępują w okresie do 90 dni dojrzewania • dodatek soli sodowych zwiększa wytrzyma- łość zawiesin stwardniałych	Rafalski L. [106]
bentonitowo-popiołowo-wodne (popiół ze spalania węgla brun- atnego)	• gęstość 1,20÷1,40 g/cm³ • $R_c^{28} \approx 0$ MPa, $R_c^{60} \approx 0,12 \div 0,48$ MPa • stosunkowo wolne wiązanie • możliwość regulowania właściwości reolo- gicznych przez dodatek środka dyspergują- cego	Rafalski L. [106]
bentonitowo-popiołowo-wodne (popiół ze spalania węgla ka- miennego)	• gęstość zawiesin płynnych 1,62÷1,70 g/cm³ • lepkość wzrasta ze wzrostem czasu miesza- nia • $k = 0,56 \div 1,53 \cdot 10^{-7}$ m/s • $R_c^{14} = 0,29 \div 0,59$ MPa, $R_c^{28} = 0,41 \div 0,66$ MPa $R_c^{90} = 0,43 \div 0,74$ MPa • $c^{65} = 55 \div 80$ kPa • $\phi^{65} = 22 \div 25^\circ$	Jakubowska A., Kledyński Z. [22]

cd. tabl. Z1.2

1	2	3
bentonitowo-wapienno-wodne	• stosunkowo długi czas wiązania • $R_c^{60} = 0,24 \div 0,55$ MPa (przy stosunku zaczynu wapiennego do zaczynu bentonitowego w granicach $0,3 \div 0,5$);	Rafalski L. [106]
cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne	• gęstość $1,28 \div 1,29$ g/cm³ • $R_c^{28} = 0,12 \div 0,70$ MPa	Rafalski L. [106]
cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne: • cement portlandzki 100÷200 kg • bentonit „Zębiec” 100÷200 kg • popiół paleniskowy 250÷450 kg • woda 1000 kg	• gęstość zawiesiny płynnej $1,23 \div 1,40$ g/cm³ • lepkość umowna 32÷50 s • odstój dobowy wody $0,2 \div 11,0$ % • gęstość zawiesiny stwardniałej po 28 dniach dojrzewania $1,25 \div 1,46$ g/cm³ • $R_c^{28} = 0,13 \div 0,48$ MPa, • $R_c^{90} = 0,038 \div 2,11$ MPa • $R_c^{90} = 0,08 \div 0,38$ MPa • $k = 2,4 \div 6000,0 \cdot 10^{-9}$ m/s • $c^{15} = 12,5 \div 100$ kPa, $c^{28} = 47,5 \div 140$ kPa • $\phi^{15} = 1,5^\circ \div 11,0^\circ$, $\phi^{28} = 4,0^\circ \div 21,5^\circ$ • Uwaga: zastosowany w badaniach plan statystyczny eksperymentu pozwolił na uzyskanie funkcyjnych zależności między właściwościami zawiesiny i jej składem	Kledyński Z., Kozyra M. [30]
jak wyżej	do opisu wyników badań właściwości reologicznych płynnych zawiesin wykorzystano model trójparametrowy Herschla i Bulkleya; parametry tego modelu związane funkcyjnie ze składem zawiesiny – oddzielnie dla krzywych przy wzrastających i malejących prędkościach ścinania	Wrzosek I. [128]

¹⁾ Objasnienia symboli użytych w tablicy Z1.2:

R_c^x – wytrzymałość na ściskanie po x dniach dojrzewania zawiesiny;

R_c^x – wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu po x dniach dojrzewania zawiesiny;

k – współczynnik filtracji;

c^x – spójność po x dniach dojrzewania zawiesiny;

ϕ^x – kąt tarcia wewnętrznego po x dniach dojrzewania zawiesiny

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bastian S.: *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*. Arkady, Warszawa 1980.
- [2] Bolewski A., Turnau-Morawska M.: *Petrografia*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1963.
- [3] BN-76/1785-01 *Łączka wiertnicza. Metody badań własności w warunkach polowych*.

- [4] Czarnecki L., Broniewski T., Henning O.: Chemia w budownictwie. Arkady, Warszawa 1997.
- [5] Czyżewski K., Wolski W., Wójcicki S., Żbikowski A.: Zapory ziemne. Arkady, Warszawa 1973.
- [6] Dąbek R., Kledyński Z., Ładyżyński K.: Badania kontrolne zawiesiny twardniejącej na budowie metra w Warszawie. Gospodarka Wodna, nr 9/1989.
- [7] Dokumentacja wyników badań laboratoryjnych wraz z opinią dotyczącą jakości stosowanego tworzywa do budowy ekranu przeciwfiltracyjnego w Świętochłowicach. „Chemkop-Label” Sp. z o.o., Kraków, sierpień 1994, maszynopis.
- [8] Dziewański J., Olszamowski Z.L.: Likwidacja filtracji wody przez masyw skalny prawego przyczółka zapory Wisła-Czarne. Studia, Rozprawy, Monografie 41, Centrum Podstawowych Problemów Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 1996.
- [9] Evans J.C., Fang H.J., Kugelmann I.J.: Organic fluid effects on the permeability of soil-bentonite slurry walls. Preceedings of the International Symposium on Environmental Geology, Vol. I, Envo Publishing Company, 1986.
- [10] Fagerlund G.: Trwałość konstrukcji betonowych. Arkady, Warszawa 1997.
- [11] Fanti K., Fiedler K., Kowalewski J., Wójcicki S.: Budowle piętzące. Arkady, Warszawa 1972.
- [12] Gieruszczak J.: Krajowe maszyny i urządzenia do wykonywania w gruncie ścian szczelinowych. COIB Biuletyn Informacyjny Budownictwo, Gospodarka Miejska, nr 11/1988.
- [13] Głęb W., Jawański W., Thiel K.: Badania nad uszczelnianiem podłoża zapory wodnej zaczynami cementowo-łłowymi. Instytut Organizacji i Mechanizacji Budownictwa, Ośrodek Wydawniczy, Warszawa 1965.
- [14] Grube W.E.: Slurry trench cut-off walls for environmental pollution control. w „Slurry Walls: Design, Construcion, and Quality Control” Ed. Paul D.B., Davidson R.R., Cavalli N.J., ASTM, STP 1129, Philadelphia 1992.
- [15] Gruener M.: Korozja i ochrona betonu. Arkady, Warszawa 1983.
- [16] Grzegorzewicz K.: Technika wykonywania ścian szczelinowych. Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa 1975.
- [17] Habrat S., Raczkowski I., Zakwas S.: Technika i technologia cementowań w wiertnictwie. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1980.
- [18] Hermanns R., Meseck H., Reuter E.: Sind Dichtwandmassen beständig gegenüber den Sickerwässern aus Altlasten?” Mitteilung des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik TU Braunschweig, Heft Nr 23, „Dichtwände und Dichtsohlen”, Ed. Meseck H., Braunschweig 1987.
- [19] Herzig J., Szczepańska J.: Zastosowanie metody „flow-pump” do badań współczynnika filtracji w gruntach słaboprzepuszczalnych. Współczesne problemy hydrogeologii, t. VII, Kraków-Krynica, 1995.
- [20] Instrukcja nr 194/98 Instytutu Techniki Budowlanej. Badania cech mechanicznych betonu na próbkach wykonanych w formach, Warszawa 1998.
- [21] Ivicsics F.: Zastosowanie bentonitu w budownictwie wodnym. w „Badania naukowe i postęp techniczny w dziedzinie gospodarki wodnej”. Konferencja Naukowa Instytutu Gospodarki Wodnej, 1970.
- [22] Jakubowska A., Kledyński Z.: Badania wybranych właściwości niskowodnych zawieszin odpadów paleniskowych modyfikowanych bentonitem. Prace Naukowe. Inżynieria Środowiska, z. 21, OWPW, Warszawa 1996.

- [23] Jawański W., Nowicki W., Młodawski W.: Realizacja przesłony przeciwfiltracyjnej na lewym przyczółku zapory Chańcza. Mat. VII Konferencji Technicznej Kontroli Zapor, Rytro, 7–10.1996.
- [24] Jeffreis S.A.: Bentonite-cement slurries for hydraulic cut-offs. Proceedings of the Tenth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Stockholm, 1981.
- [25] Khera R.P., Tirumala R.K.: Materials for slurry walls in waste chemicals. w „Slurry Walls: Design, Construcion, and Quality Control” Ed. Paul D.B., Davidson R.R., Cavalli N.J., ASTM, STP 1129, Philadelphia, 1992.
- [26] Kledyński Z.: Materiały na iniekcyjne przesłony przeciwfiltracyjne. Przegląd aktualnych zastosowań w Polsce. Materiały III Konferencji Naukowej nt. "Współczesne problemy inżynierii wodnej", Wisła, 23–25 kwiecień 1997.
- [27] Kledyński Z.: O badaniach nieniszczących zawiesin twardniejących. Inżynieria i Budownictwo nr 7/1993.
- [28] Kledyński Z.: O możliwości wykonywania poziomych przesłon przeciwfiltracyjnych z zawiesin twardniejących. Materiały II Konferencji Naukowej „Współczesne problemy inżynierii wodnej, Zakopane, 27–29 listopada 1995.
- [29] Kledyński Z.: Wykorzystanie statystycznego planowania doświadczeń w poszukiwaniu mrozoodpornej zawiesiny twardniejącej. Gospodarka Wodna, nr 9/1989.
- [30] Kledyński Z., Kozyra M.: Badania wybranych właściwości zawiesin twardniejących z dodatkiem odpadów paleniskowych. Prace Naukowe. Inżynieria Środowiska, z. 24, OWPW, Warszawa 1998.
- [31] Kledyński Z., Kozyra M.: Properties of hardening slurries state of knowledge review of applications in Poland. W „Sanierung und Modernisierung von Wasserbauwerken, aktuelle Beispiele aus Deutschland, Polen, der Slowakei und Tschechien” Technische Universitat Dresden. Dresdner Wasserbauliche Mitteilungen, Heft 10, Dresden 1997.
- [32] Kledyński Z., Pisarczyk S.: Badanie właściwości technicznych zawiesiny twardniejącej. Gospodarka Wodna nr 7, 1992, s. 165–168.
- [33] Kledyński Z., Pisarczyk S.: Zawiesina twardniejąca jako materiał na przesłony przeciwfiltracyjne. V Konferencja Technicznej Kontroli Zapor, Międzybrodzie Żywieckie, 1–3 czerwca 1992.
- [34] Kledyński Z., Skorupski W.: Korozja betonu śródlądowej budowli hydrotechnicznej w środowisku wód zasolonych. Materiały X Konferencji Naukowo-Technicznej „KONTRA '96” „Trwałość budowli i ochrona przed korozją” Warszawa–Zakopane, 8–11 maj 1996.
- [35] Kledyński Z., Skorupski W., Włodarczyk Sz.: Badania laboratoryjne zaczynów iniekcyjnych wykonanych z domieszkami firmy SIKA oraz rdzeni wiertniczych zawierających wyżej określony iniekt, pobranych z otworów kontrolnych, na długości przesłony przeciwfiltracyjnej pod lewym skrzydłem zapory Myczkowce. Etap I: Badania zaczynów laboratoryjnych. IZWBW PW, Warszawa, 30 września 1996 r. Etap II: Badania rdzeni z otworów kontrolnych. IZWBW PW, Warszawa, czerwiec 1997 (maszynopis).
- [36] Kłojzy B., Malczyk A., Zdechlik R.: Charakterystyka ilościowa i jakościowa odcieków z popiołów elektrownianych składowanych technologią gęstej zawiesiny. w „Technika i technologia w ochronie środowiska” Lublin–Nałęczów, 1996.
- [37] Kłosiński B.: Ściany szczelinowe formowane z prefabrykatów” Kwartalnik Budownictwo Hydrotechniczne i Rurociągów Energetycznych Zrzeszenia „Hydrobudowa–Energopol”, nr 2/1988(14).

- [38] Kłosiński B., Rafalski L.: Bearing capacity of steel piles ambedded in hardening slurry. Proceedings of the XIIIth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, New Delhi 1994.
- [39] Kłosiński B., Rafalski L.: Doświadczenia z zastosowań zawieszin twardniejących. Materiały VIII Krajowej Konferencji Mechaniki Gruntów i Fundamentowania, Wrocław 1987.
- [40] Kłosiński B., Rafalski L.: Pale obudowy berlińskiej posadowione w zawieszinie twardniejącej. Kwartalnik Budownictwo Hydrotechniczne i Rurociągów Energetycznych Zrzeszenia „Hydrobudowa–Energopol” nr 3/1986(7).
- [41] Kłosiński B., Rafalski L.: Zastosowanie zawieszin twardniejących w budownictwie inżynierskim. Materiały Konferencji „Podpory i fundamenty mostów”, Szczecin 1986.
- [42] Kłosiński B., Rafalski L.: Zastosowanie zawiesziny twardniejącej do wykonania przesłony przeciwfiltracyjnej w przyczółku zapory w Dębem. Kwartalnik Budownictwo Hydrotechniczne i Rurociągów Energetycznych Zrzeszenia „Hydrobudowa–Energopol”, nr 4/1985.
- [43] Kłosiński B., Rafalski L., Bieńkowski J., Kanawka W.: Zabezpieczanie składowisk kopalin przesyłanych przesłonami przeciwfiltracyjnymi. Materiały Seminarium „Geotechniczne aspekty składowania odpadów”, Gdańsk 1994.
- [44] Köhsling J.: Inżyniersko-geologiczne warunki stosowania i budowy przesłon wodoszczelnych. Odwadnianie Kopalń i Geotechnika, zeszyt 5, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1973.
- [45] Krubasik K., Seitz J.M.: Dichtwandmasse für die Umschließung von Mülldeponien. Tiefbau, Ingenieurbau, Straßenbau, Mai 1987.
- [46] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: Energetyka a ochrona środowiska. WNT, Warszawa 1993.
- [47] Kurdowski W.: Chemia cementu. PWN, Warszawa 1991.
- [48] Kuś R., Litowczenko W.: Zastosowanie spoiw na bazie glin polimineralnych do tworzenia przesłon hydroizolacyjnych. Gospodarka Wodna, nr 6/1997 – część I, nr 7/1997 – część II.
- [49] Lambe T.W., Whitman R.V.: Mechanika gruntów, Arkady, Warszawa 1977.
- [50] Lewandowski R.: Reconstruction of the Dychow dam subsequent to the slope failure. International Symposium on new trends and guidelines on dam safety, Spanish NCOLD, Barcelona 1998.
- [51] Łączny M.J.: Emulgat popiołowo-wodny. Własności fizyczne i chemiczne z elementami oceny oddziaływania na naturalne środowisko. Prace Instytutu Ochrony Środowiska, Katowice 1992.
- [52] Marsland A., Loudon A.G.: The flow properties and yield gradients of bentonite grouts. Grouts and drilling muds in engineering practice. 15–21. Butterworths. London 1963.
- [53] Materiały Konferencji Naukowo-Technicznych „KONTRA” z lat 1969, 1971, 1974, 1977, 1979, 1984, 1986, 1988, 1994, 1996, 1998.
- [54] Millet R.A., Perez J.Y., Davidson R.R.: USA Practice slurry wall specifications 10 years later. w „Slurry Walls: Design, Construcion, and Quality Control” Ed. Paul D.B., Davidson R.R., Cavalli N.J., ASTM, STP 1129, Philadelphia 1992.
- [55] Mizera J.: Korozja i zabezpieczenia antykorozyjne obiektów ochrony środowiska. Wyższa Szkoła Inżynierska w Opolu, Opole 1995.
- [56] Mizera J.: Propozycja prostej modyfikacji obliczania współczynnika rozmiękania materiałów. Cement-Wapno-Gips, nr 4/1992.
- [57] Parczewski W.: Materiały do wykładów z meteorologii i klimatologii. WPW, Warszawa 1978.

- [58] Parzonka W., Wolski W.: Przybliżone określenie charakterystyk plastyczno-lepkiego płynięcia jednorodnych mieszanin gruntowo-wodnych za pomocą pojedynczego cylindra wiskotestera. *Archiwum Hydrotechniki*, nr 2/1968.
- [59] Piaskowski A.: Badania nad technologią zawieszin gruntowych i bentonitowych oraz ich zastosowaniem przy głębieniu wąskoprzestrzennych, nierozpartych wykopów. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej*, nr 281, Arkady, Warszawa 1966.
- [60] Piaskowski A.: Wytyczne projektowania i wykonywania przesłon przeciwnieprzepuszczalnych i pionowych ścian w podłożu przy zastosowaniu zawieszin tiksotropowych. *Instytut Techniki Budowlanej*, Warszawa 1971.
- [61] Pieczyrak J.: Określenie mechanicznych właściwości emulgatu utworzonego z popiołów elektrowni Rybnik i elektrowni Łaziska. Zakład Geotechniki Instytutu Budowy Dróg Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1985 maszynopis.
- [62] Pisarczyk S.: Problemy geotechniczne budowy uszczelnień nowoczesnych składowisk odpadów komunalnych. *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Inżynieria Środowiska*, z. 22, OWPW, Warszawa 1997.
- [63] Pisarczyk S.: *Mechanika gruntów*. OWPW, Warszawa 1998.
- [64] Pisarczyk S. i inni: Projekt techniczny ekranu przeciwnieprzepuszczalnego uniemożliwiającego przepływ skażonych wód poza obręb składowiska odpadów paleniskowych energetyki. *Przedsiębiorstwo Robót Wiertniczych i Górniczych*, Warszawa, luty 1987, maszynopis.
- [65] Pisarczyk S., Rymśa B.: *Badania laboratoryjne i polowe gruntów*. WPW, Warszawa 1988.
- [66] PN-EN 196-1 *Metody badania cementu. Oznaczanie wytrzymałości*.
- [67] PN-EN 196-3 *Metody badania cementu. Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości*.
- [68] PN-EN 445 *Zaczyn iniekcyjny do kanałów kablowych. Metody badań*.
- [69] PN-EN 450 *Popiół lotny do betonu. Definicje, wymagania i kontrola jakości*.
- [70] PN-EN 451-1 *Metoda badania popiołu lotnego – Część 1: Oznaczanie zawartości wolnego tlenu wapnia*.
- [71] PN-EN 451-2 *Metoda badania popiołu lotnego – Część 2: Oznaczanie miatkości przesiewaniem na mokro*.
- [72] PN-71/C-04554.02 *Woda i ścieki. Badania twardości. Oznaczanie twardości ogólnej powyżej 0.357 mval/dm³ metodą wersenianową*.
- [73] PN-73/C-04600.00 *Woda i ścieki. Badania zawartości chloru i jego związków oraz zapotrzebowania chloru. Postanowienia ogólne*.
- [74] PN-74/B-06261 *Nieniszczące badania konstrukcji z betonu. Metoda ultradźwiękowa badania wytrzymałości betonu na ściskanie*.
- [75] PN-74/C-045566.09 *Woda i ścieki. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarczanów metodą wagową*.
- [76] PN-76/B-06714 *Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie gęstości pozornej na wadze hydrostatycznej*.
- [77] PN-76/C-04628.02 *Woda i ścieki. Badania zawartości cukrów. Oznaczenia cukrów ogólnych, cukrów rozpuszczonych i skrobi nierozpuszczalnej metodą kolorymetryczną i antronem*.
- [78] PN-78/C-04541 *Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych*.

- [79] PN-80/B-01800 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Klasyfikacja i określenie środowisk.*
- [80] PN-81/B-03020 *Grunty budowlane. Posadowienie bezpośrednie budowli. Obliczenia statyczne i projektowanie.*
- [81] PN-82/B-01801 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Podstawowe zasady projektowania.*
- [82] PN-82/C-04556.03 *Woda i ścieki. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurymetryczną.*
- [83] PN-82/C-04556.02 *Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą kolorymetryczną i tiofluoresceiną i kwasem 0-hydroksytręciobenzoesowym.*
- [84] PN-83/H-11077 *Odlewnicze materiały formierskie. Analiza sitowa piasku formierskiego i bentonitu.*
- [85] PN-85/B-01805 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Ogólne zasady ochrony.*
- [86] PN-85/B-04500 *Zaprawy budowlane. Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych.*
- [87] PN-86/B-01802 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Nazwy i określenia.*
- [88] PN-86/B-01806 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Ogólne zasady użytkowania, konserwacji i napraw.*
- [89] PN-86/B-01810 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Własności ochronne betonu w stosunku do stali zbrojeniowej. Badania elektrochemiczne.*
- [90] PN-86/B-01811 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Ochrona materiałowo-strukturalna. Wymagania.*
- [91] PN-86/B-04360 *Spoiva gipsowe. Metody badań. Oznaczenie cech fizycznych.*
- [92] PN-88/B-01807 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Zasady diagnostyki konstrukcji.*
- [93] PN-88/B-01808 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Zasady określania uszkodzeń powłok zabezpieczających konstrukcje stalowe i żelbetowe.*
- [94] PN-88/B-04481 *Grunty budowlane. Badania próbek gruntu.*
- [95] PN-88/B-32250 *Materiały budowlane. Woda do betonów i zapraw.*
- [96] PN-91/B-01813 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Zabezpieczenia powierzchniowe. Zasady doboru.*
- [97] PN-92/B-01814 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Metoda badania przyczepności powłok ochronnych.*
- [98] PN-92/B-01815 *Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie. Konstrukcje betonowe i żelbetowe. Metody badania przepuszczalności pary wodnej przez powłoki ochronne.*
- [99] Polański Z.: *Planowanie doświadczeń w technice.* PWN, Warszawa 1984.
- [100] Potulski B.C.: *Ścianka szczelinowa zapory ziemnej na rzece Harris (Australia). Projektowanie składu mieszanki zawieszinowej.* Inżynieria Morska i Geotechnika, nr 1/1992.
- [101] *Praca zbiorowa: Technologia i organizacja robót w budownictwie wodnym.* Arkady, Warszawa 1977.
- [102] *Praca zbiorowa: Wyniki badań odporności ilobetonu na działanie wody agresywnej występującej w podłożu zapory w Głębinowie.* Zakład Badań i Doświadczeń przy Zjednoczeniu Budownictwa Wodno-Inżynierskiego, Warszawa lipiec 1968, maszynopis.

- [103] Rafalski L.: Designing of composition of bentonite-cement slurry for cut-off walls constructed by the monophasic method. Archives of Hydroengineering and Environmental Mechanics 3–4/1994.
- [104] Rafalski L.: Modified hardening slurry for installation of steel piles. Proceedings of Fifth International Conference on Piling and Deep Foundation, Bruges 1994.
- [105] Rafalski L.: Projektowanie składu zawieszin twardniejących zastosowanych na budowie metra w Warszawie. Materiały X Krajowej Konferencji Mechaniki Gruntów i Fundamentowania, Warszawa 1993.
- [106] Rafalski L.: Właściwości i zastosowanie zawieszin twardniejących. Studia i Materiały. Zeszyt 43, Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa 1995.
- [107] Ressi di Cervia A.L.: History of slurry wall construction. w „Slurry Walls: Design, Construction, and Quality Control” Ed. Paul D.B., Davidson R.R., Cavalli N.J., ASTM, STP 1129, Philadelphia 1992.
- [108] Sander J.: Zastosowanie materiałów SOLIDUR, DYWONIT i MIKRODUR produkcji Dyckerhoffa do naprawy, uszczelniania i wzmacniania ziemnych i betonowych budowli hydrotechnicznych” referat promocyjny na sympozjum „Hydrotechnika '99”, Warszawa 1999.
- [109] Sanecki L.: Geotechniczne uwarunkowania przestrzennego zagospodarowania terenów składowisk odpadów posodowych Krakowskich Zakładów Sodowych. Materiały II Konferencji Naukowej „Współczesne problemy inżynierii wodnej”, Zakopane, 27–29 listopada 1995.
- [110] Seitz J.M., Haß S.: Gefräste Dichtwände im Einphasenverfahren. Bautechnik, nr 8/1993.
- [111] Siemek T.: Badania właściwości reologicznych zawieszin twardniejących w stanie stałym. Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000, praca dyplomowa.
- [112] Skalmowski W.: Technologia materiałów budowlanych. T. II, Arkady, Warszawa 1966.
- [113] Skorupski W.: Zagrożenie korozją. w „Warunki techniczne wykonania i odbioru zbiorników betonowych oczyszczalni wody i ścieków” Praca zbiorowa, Instalator Polski, Warszawa 1998.
- [114] Stryczek S., Gonet A., Sala H.: Wzmacnianie i uszczelnianie podłoża podpór mostu metodą iniekcji otworowej. Gospodarka Wodna, nr 8/1997.
- [115] Ściślewski Z.: Trwałość konstrukcji żelbetowych. Prace Naukowe Instytutu Techniki Budowlanej, Wyd. ITB, Warszawa 1995.
- [116] Ściślewski Z.: Utrzymanie konstrukcji żelbetowych. Prace Naukowe Instytutu Techniki Budowlanej, Wydawnictwo Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa 1997.
- [117] Śniadek J., Jawański W.: Badania zaczynów iniekcyjnych z domieszkami produkcji firmy „Sika” przy cementacji próbnego odcinka przesłony przeciwfiltracyjnej zapory Świnna Poręba. Materiały XXII Konferencji Naukowo-Technicznej Podkomitetu Mechaniki Skal i Podłoża Polskiego Komitetu Wielkich Zapór nt.: Stabilizacja masywów skalnych w podłożu budowli hydrotechnicznych. Świnna Poręba, 23 września 1998.
- [118] Thiel K.: Zastosowanie zaczynów cementowo-iłowych przy uszczelnianiu podłoża zapory wodnej we fliszu karpackim. Instytut Organizacji i Mechanizacji Budownictwa, Warszawa 1966.
- [119] Thiel K., Kledyński Z.: Stabilizacja masywów skalnych w podłożu budowli hydrotechnicznych — materiały pokonferencyjne. Świnna Poręba, 23 września 1998 r., IMGW, Warszawa 1998.

- [120] Traczyński K.: Właściwości geotechniczne emulgatu z popiołów lotnych. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Łądowej, Warszawa 1990, praca doktorska.
- [121] Trauger R.J.: The use of sodium bentonite in landfill liners. Water Technology International, Century Press, London 1992.
- [122] Urząd Patentowy RP: Prawo ochronne nr 51186 na wzór użytkowy: „Przyrząd do nieniszczących badań wytrzymałości na ściskanie tężącej zawiesiny zwłaszcza ilocementowej” autorzy: Z. Kledyński, K. Ładyżyński.
- [123] „Warunki techniczne wykonywania ścian szczelinowych” Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa 1987.
- [124] Weiss F.: Zur Standfestigkeit flüssigkeitsgestützter Erdwände. Der Bauingenieur 39, nr 6/1964.
- [125] Witt K.J., Brauns J.: Zur Stabilität von Schmalwandsuspensionem im durchströmten körnigen Untergrund. Wasserwirtschaft 73(1983) 12.
- [126] Wolski W.: Model tests on the seepage erosion in the silty clay core of an earth dam. Proceedings of VI ICOSOMEF, Montreal 1965.
- [127] Wolski W.: Odporność gruntów spoistych pochodzenia fliszowego na działanie filtracji oraz ich stosowanie do budowy rdzeni zapór sypanych i narzutowych. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1967.
- [128] Wrzosek I.: Właściwości reologiczne płynnych zawiesin cementowo-popiołowo-wodnych. Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999, praca dyplomowa.
- [129] Wytyczne projektowania i wykonywania fundamentów szczelinowych. Instrukcja nr 230 Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa 1980.

CORROSIVE RESISTANCE OF HARDENING SLURRIES IN OBJECTS SUPPORTING ENVIRONMENTAL PROTECTION

Summary

Fast development of slurry walls technology in underground building caused a noticeable growth of interest in the field of (well-known in the past) cut-off walls. Introducing of hardening slurry to their technology makes their realisation easier and creates new possibilities of their application. Subsoil insulation in order to avoid contamination spreading in groundwater turns out to be a topical challenge. Thereby in spite of already well-know problems new ones appeared. Among them important place occupies cut-off wall resistance to different corrosion impacts, especially of chemical nature, on which cut-off walls are exposed in aggressive groundwater environment. The elaboration covers this research area.

The paper presents types of insulation of hydrotechnical embankments, their subsoil and waste disposal sites. Special attention was paid to cut-off walls made of hardening slurry. Hardening slurry proprieties, methods of their investigations and methodological difficulties in this range, resulting from hardening slurries feature and variety of their applications were discussed. Chosen research results of hardening slurries were quoted. Attention was paid to cut-off walls dimensioning problems and threats for their safe work. Different methods of cut-off wall execution and consequences resulting from accepted technology of realisation were discussed. Basic notions concerning corrosion of building materials and environment aggressiveness were presented. Factors of potentially destructive influence on hardening slurry cut-off walls permanence were classified. Resistance of hardening slurry to destructive factors of physical, mechanical

and chemical nature were discussed. Subject and range of own research study relating hardening slurry resistance on chemical aggressiveness of water environment were defined.

Originality and complementarity of these investigations in relation to results published by other authors were pointed out. Results of own investigations of cement-bentonite hardening slurry prepared with addition of aggressive liquids and kept in these liquids through a period of 1 year were presented. Aggressiveness of different nature (acidic, magnesium, ammonium, sulphate, acid-carbonate and leaching) in non-filtration conditions of contamination spreading was modelled. Hardening slurry samples made with tap water and placed in above-mentioned aggressive media were also prepared.

Paper presents results of investigations of liquid slurries proprieties and results of observation and investigations of hardened slurry kept in aggressive solutions. Changes of mass and moisture of slurries, compressive and tensile strength and changes in samples storage environment chemistry were observed. Thermographic investigations of slurries were conducted as well. Cement-bentonite-ash-water slurry was prepared and its samples were placed in sulphate ion medium and for comparison in tap water (used for slurry preparation). During 10 months of observation an investigation programme of cement-bentonite-ash-water slurry, similar to described in the case of slurries without addition of ash were executed. In result of obtained research results analysis and literature data conclusions relating hardening slurry corrosion resistance to various destructive factors, especially chemical ones, were formulated. Conclusions indicating directions of further investigations were presented.

Spis treści

Streszczenie	3
1. Wstęp	4
1.1. Przedmiot pracy	4
1.2. Cel i zakres pracy	6
2. Przesłony przeciwfiltracyjny z zawiesin twardniejących	8
2.1. Rodzaje przesłon przeciwfiltracyjnych	8
2.2. Właściwości zawiesin twardniejących i ich badanie	10
2.3. Projektowanie przesłon przeciwfiltracyjnych	14
2.4. Sposoby realizacji przesłon z zawiesiny twardniejącej	19
3. Odporność korozyjna zawiesin twardniejących	21
3.1. Podstawowe pojęcia i klasyfikacja czynników destrukcyjnych	21
3.2. Odporność na czynniki fizyczne	23
3.3. Odporność na czynniki mechaniczne	26
3.4. Odporność na czynniki chemiczne	26
3.4.1. Bentonit	26
3.4.2. Spoiwa mineralne	29
3.4.3. Stan wiedzy na temat odporności chemicznej zawiesin twardniejących – uzasadnienie badań własnych	31
4. Badania odporności zawiesin twardniejących na agresję chemiczną	35
4.1. Założenia i zakres badań zawiesin cementowo-bentonitowo-wodnych	35
4.2. Badania zawiesin płynnych	37
4.3. Badania zawiesin stwardniałych	38
4.3.1. Wyniki obserwacji	38
4.3.2. Zmiany w składzie chemicznym roztworów	43
4.3.3. Badania cech fizycznych	43
4.3.4. Badania wytrzymałościowe	45
4.3.5. Badania termograficzne	47
5. Analiza wyników badań korozyjnych zawiesin twardniejących cementowo-bentonitowo-wodnych	50
5.1. Właściwości zawiesin w stanie płynnym	50
5.2. Przemiany chemiczne zawiesin oraz środowisk ich przechowywania	52
5.3. Zmiany masy i wilgotności	53
5.4. Właściwości wytrzymałościowe	56
5.5. Zmiany korozyjne w świetle badań termograficznych	59
6. Badania zawiesiny twardniejącej cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodnej	74
6.1. Założenia i program badań	74
6.2. Badania zawiesiny płynnej	75
6.3. Badania zawiesiny stwardniałej	76
6.3.1. Wyniki obserwacji oraz badań cech fizycznych i wytrzymałościowych	76
6.3.2. Badania termograficzne	81
7. Wnioski z badań	85
8. Podsumowanie pracy i kierunki dalszych badań	86
Załącznik nr 1	88
Metody i wyniki badań właściwości zawiesin twardniejących	88
Bibliografia	93
Summary	100

