

# Reakciókinetikai törvényszerűségek alkalmazása a beton tartósságának becslésére

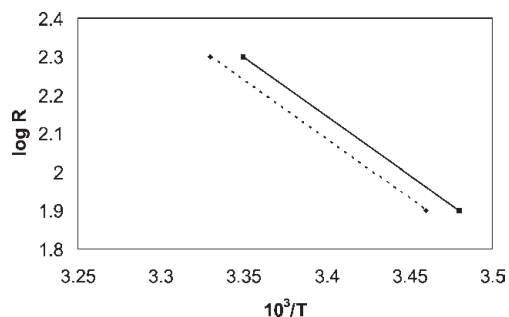
## „Az oltott mésztől a betonig”\*



**Révay Miklós**  
CEMKUT Kft.

### Bevezetés

Egy rangos tudományos folyóirat egyik április 1-jei számában komoly hangú értekezés jelent meg arról, hogy a tücsök-ciripelés hangmagassága és a hőmérséklet között összefüggés van [1, 2]. A lap olvasói csak akkor fogtak gyanút, hogy áprilisi tréfáról van szó, amikor a szerző a „Kalibrált Tücsök Rt.” által forgalomba hozott szerkezetet ismertette, amely lehetővé teszi, hogy a tücsköt hőmérő helyett alkalmazzák. Jót nevetett ezen a tudományos közvélemény. Ez egészen addig tartott, amíg egy másik lapban meg nem jelent egy közlemény „Az Arrhenius-törvény néhány szokatlan alkalmazása” címmel, és be nem bizonyította, hogy a tücsök-ciripelés frekvenciája igenis függ a hőmérséklettől [1, 3]. Ugyanis az ezt szabályozó enzim koncentrációjának logaritmus a egyenesen arányos az abszolút hőmérséklet reciprokával, ami nem más, mint az Arrhenius-törvény [4]. Össze is hasonlították a „tréfás” és a „komoly” cikk eredményeit, és feltűnően jó egyezést találtak (1. ábra).



1. ábra. Tücsök-ciripelési frekvencia (R) – abszolút hőmérséklet (T)

Talán ez a tréfa is hozzájárult ahhoz, hogy nagyobb bátorsággal kezdjük alkalmazni a reakciókinetikai összefüggéseket különböző betontartóssági problémák vizsgálatánál, hisz ha hajlamosak is vagyunk erről megfeledkezni, a beton szilárdulása is kémiai folyamat.

A következőkben szeretnénk erre néhány példát bemutatni. Ezek előtt azonban ismertetjük a mésztöltés reakciósebességével kapcsolatos megfigyeléseinket, ugyanis sztöchiometriailag igen egyszerű reakciója (1. táblázat a) képlet) alkalmassá teszi bonyolultabb rendszerek modellezésére.

### A mész oltási sebessége

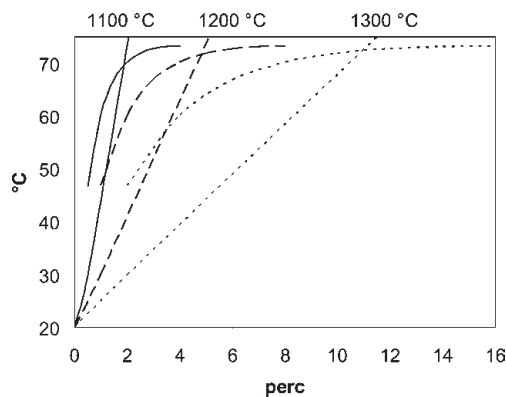
A mésztöltés sebességéről minden mészégető tudja, hogy szabályozható az égetési körülményekkel. Ezt illusztráljuk a következő ábrával is, amelyen különböző hőmérsékleteken kiégetett meszek oltási hőmérsékletét mutatjuk be. A folyamatra elég jól lehet alkalmazni a reakciókinetikailag elsőrendű kémiai reakciók sebességi egyenletét [4-6]; így megfelelő koordináta-rendszerben az égetési hőmérséklet növekedésével csökkenő meredekségű egyeneseket kapunk [7-9] (2. ábra). Ha pedig akár „nedves”, akár „száraz” oltás után vizsgáljuk a keletkező mészhidrát szemcsék méretét, azt tapasztaljuk, hogy az elsődlegesen képződő szemcsék mérete növekszik az égetési hőmérséklettel, a szekunder szemcséké, vagyis az aggregátumoké pedig csökken (3. ábra). A lejátszódó folyamatokat úgy magyarázhatjuk, hogy az égetési hőmérséklet növekedésével a mész tömörebbre ég, kisebb lesz a belső felület, tehát lassabban oltódik. Ilyenkor több az idő a kristályok növekedésére.

1. táblázat

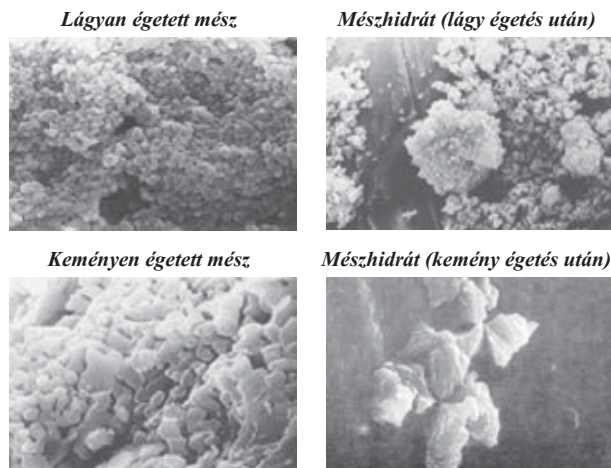
#### Kémiai reakciók

a)	$C + H \rightarrow CH$
b)	$M + H \rightarrow MH$
c)	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10} \rightarrow \frac{1}{3}C_3AH_6 + \frac{1}{3}AH + 6AH \xrightarrow{3\bar{c}} C\bar{c} + 10H$
d)	$C_3S + mH \rightarrow C_nSH_p + (3-n)CH \xrightarrow{(3-m)\bar{c}} 3C\bar{c} + SH_n$
Rövidítések:	$C = CaO; M = MgO; A = Al_2O_3; H = H_2O; \bar{c} = CO_2$

\* 2001. november 13-15. között Visegrádon rendezett Cementipari Konferencián elhangzott előadás nyomán

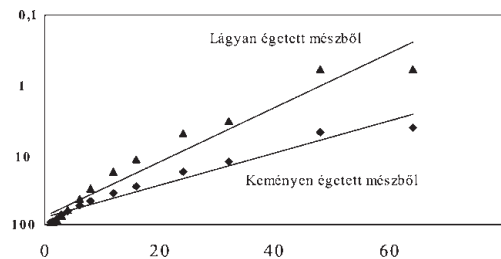


2. ábra. Meszok oltódási sebessége



3. ábra. Égetett mesz és mészhidrát szövetszerkezete ( $n = 3000^*$ )

A hidratáció sebessége és a hidratációs termékek közötti szoros összefüggés szép példája, hogy a szemcseméret-eloszlás formailag ugyanazzal az összefüggéssel írható le, mint a hidratáció sebessége (4. ábra).



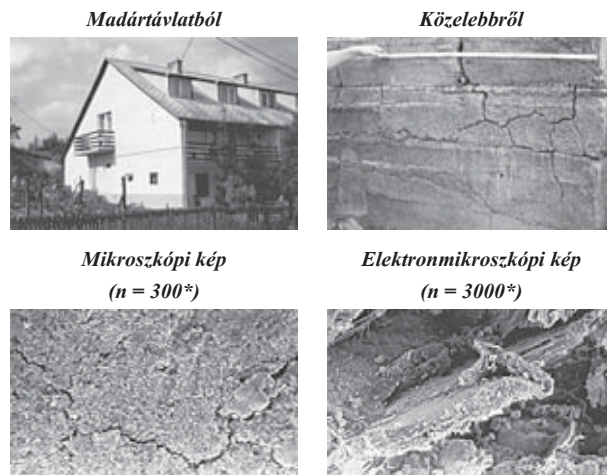
4. ábra. Hidratált mesztermékek szemcseméret-eloszlása

Ennek a folyamatnak mindössze annyi köze van a beton tartósságához, hogy amennyiben túlégetett szabad mesz marad a cementben, az a megszilárdulás után oltódik be, és így a beton tönkremegy [10, 11].

Ehhez hasonló folyamat miatt korlátozzák a cementben a megengedhető MgO mennyiségét is [12, 13] (1. táblázat b) képlet). Ugyanis a „szabad magnézia” is okozhat duzzadási reakciót, amit autoklávólással szoktak vizsgálni [14].

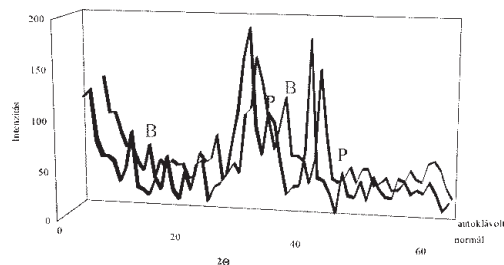
## A martinsalakbeton időállósága

A szabad MgO azonban nemcsak a cementben káros. Erről feledkeztek meg csaknem ezer háznál, ahol betonadalékként alkalmaztak periklász- (MgO) tartalmú ördi martinsalakat [15]. A napi sajtóból is jól ismert jelenség illusztrálására elrettentésképpen mutatjuk be a következő felvételeket (5. ábra). A folyamat részleteit az ÉMI Rt. megbízásából végzett vizsgálataink tisztázták.



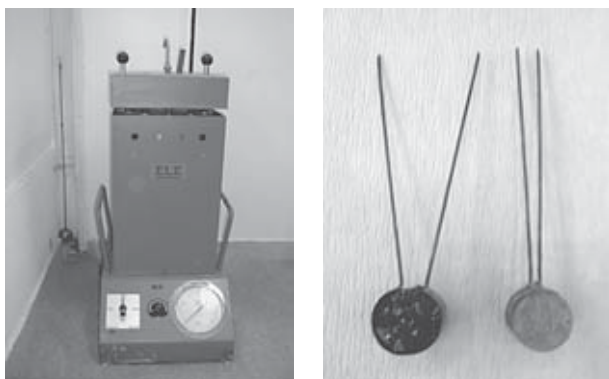
5. ábra. Martinsalak házak

Ennek keretében a roncsolódás várható mértékének megállapítására mi is az autoklávólást választottuk. Autoklávólás előtt az anyagban kimutatható a szabad MgO (periklász), azután pedig a brucit  $Mg(OH)_2$  (6. ábra), amelynek képződése több mint kétszeres (2,18x) térfogat-növekedéssel jár. A periklász-brucit reakció például tágulásméréssel detektálható (7. ábra), a brucit mennyisége pedig legkönnyebben derivatográfia segítségével határozható meg. Az autoklávólás előtti és utáni brucit mennyiségéből pedig megtudhatjuk, hogy hol tart a folyamat. Egy kis merésszel ezek várható időtartamára is következtethetünk. Ha ugyanis feltételezzük, hogy a periklász hidratáció hasonlóan megy végbe, mint a rokon CaO-é, a betonkészítés idejéből és az azóta végbement folyamatból következtethetünk a még várhatóra. Így például az ábrán bemutatott ház melegebb déli oldalából vett mintában a folyamat már több mint 95%-ig végbement, és további károsodás már gyakorlatilag nem várható, az északi oldal viszont alig

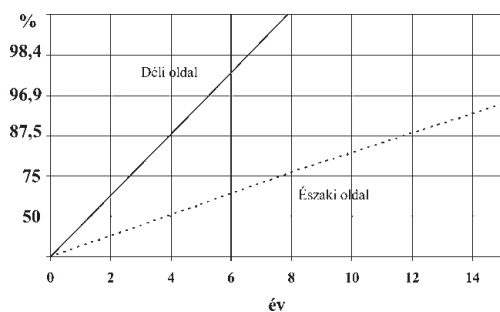


6. ábra. Martinsalakbeton-minták RTG diagramja (eredeti: háttal; autoklávolt: elől; P–periklász; B–brucit)

van túl a félidőn, és várhatóan csak kb. 10 év múlva fejeződik be az átalakulás (8. ábra).



7. ábra. Autokláv próba



8. ábra. Diagram az  $MgO-Mg(OH)_2$  átalakulási idő becsülésére

## A bauxitbeton szilárdságcsökkenése

Az autoklávoltat és derivatográfus vizsgálatot, mint metodikai fogást, egyébként a bauxitbetonok vizsgálatánál alkalmaztuk először. Bár a „bauxitbeton”-kérdésről nem túl régen – egyebek közt e lap hasábjain is – jelentek meg közlemények [16–18], annyira kapcsolódik választott témánkhoz, hogy talán nem fölösleges röviden itt is emlékezni az 1960-as években kitört bauxitbeton-pánikra. Ezt az okozta, hogy az akkori vizsgálatok szerint a 30-as években bauxitcement felhasználásával épült létesítmények szilárdsága évente átlagosan  $5 \text{ kp/cm}^2$ -rel ( $0,5 \text{ MPa}$ ) csökkent. Ezt extrapolálva úgy találták, hogy az épületek 5-10 év múlva akár össze is dőlhetnek. Mivel vagy kétezer ilyen épületet tartottak nyilván, érthető volt a riadalom.

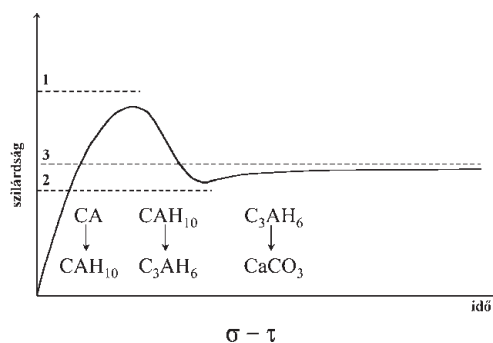
A romlást, mint Talabér [19, 20] vizsgálatai is bizonyították az okozta, hogy a szilárdulás során képződő vegyületek kisebb térfogatúakká alakulnak át (1. táblázat c) képlet), minek következtében a megnövekvő porozitás hatására lecsökken a szilárdság. A folyamat egyes részleteinek, így a várható szilárdságcsökkenés mértékének becsülésére annak idején Társaságunk egyik jogelődjét, az akkor Talabér által vezetett intézet (ÉaKKI, majd SZIKKTI) Kutató Cementosztályát bízták meg.

Kísérleteink alapján úgy nézett ki, hogy talán mégsem akkora a baj, mint amilyenek eleinte látszott, ugyanis a folyamat később lelassul. Ezt alátámasztották a folyamatosan

végzett szilárdságvizsgálatok, amelyek egyre kisebb évenkénti szilárdságcsökkenést regisztráltak. Így az évtized közepére már csak  $1-2 \text{ kp/cm}^2$  évenkénti romlásról beszéltek. De azért nem volt minden kockázat nélküli az a prognózisunk, hogy a szilárdságcsökkenés előbb-utóbb teljesen leáll, sőt néhány esetben ez már meg is történt, és már kismértékű szilárdságnövekedés sem kizárt.

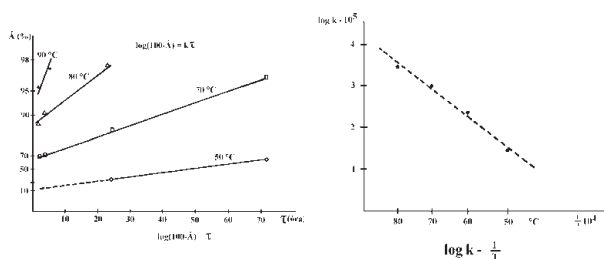
A teljes folyamat ugyanis egy tipikus esetben, némi egyszerűsítéssel a következő szakaszokra osztható (9. ábra):

- a hidratáció-vezérelt szakasz, amelyet porozitáscsökkenés és szilárdságnövekedés jellemez (időtartama nálunk 1-3 év);
- a konverzió-vezérelt szakasz, porozitásnövekedéssel és szilárdságcsökkenéssel (3-tól 10-30 évig);
- a karbonátosodás-vezérelt szakaszban a porozitás ismét csökken, ami kismértékű szilárdságnövekedést is okozhat (20-30 év után);
- végül az öregedési szakaszban, ha egyéb káros külső hatás nem jelentkezik a cementmátrixban, legfeljebb bizonyos átkristályosodási folyamatok mennek végbe.



9. ábra. Bauxitbetonok tipikus szilárdsági görbéje

A létesítmény sorsa attól függ, hogy a konverzió-vezérelt szakaszban a szilárdságcsökkenés eléri-e az alsó küszöbértéket. A káros folyamat sebessége pedig az Arrhenius-törvény szerint függ a hőmérséklettől, így  $90^\circ\text{C}$ -on az átalakulás felezési ideje 10 perc, de az itteni, mintegy  $10^\circ\text{C}$ -os átlaghőmérsékletnél kb. 30 év (10. ábra).



10. ábra. Átalakulási sebesség különböző hőmérsékleteken

Vizsgálatainknak volt néhány olyan részlete is, amelyek alapjait a mészhidratációjánál is tapasztaltuk. Így a kialakult kristályszerkezet diszperzitása itt is annál nagyobb, minél gyorsabb a folyamat, és a kisebb kristályok között a pórusok száma is kisebb lesz, vagyis azonos mértékű porozitásnö-

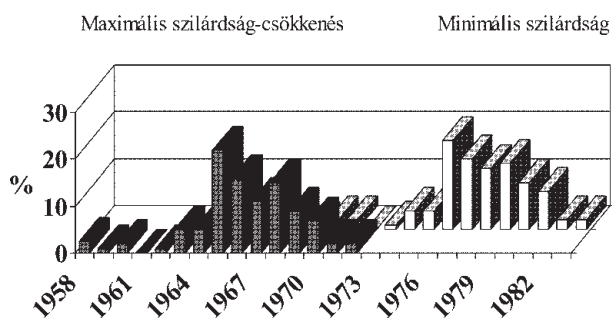
vekedés esetén több pórus képződik. A több pórus végső soron több hibahelyet jelent a cementmátrixban, ezek számának növekedése pedig azonos porozitás esetén kisebb szilárdságot eredményez. Így már volt magyarázat arra a tapasztalatra, hogy miért különösen veszélyes a bauxitbeton károsodása meleg, párás helyiségekben, például meleg vízű uszodákban. (A leglátványosabb betonkárosodás Magyarországon is és Angliában is itt jelentkezett.) Úgyszintén ez a magyarázata, hogy a francia Lafarge bauxitcement alkalmazásának kedvezőtlen tapasztalatai korábban jelentkeztek az afrikai gyarmati kikötőkben, mint az anyaországban, holott az előbbieket később épültek.

De azt is ki lehetett mutatni, ahogy közeledünk az egyensúlyi állapothoz, a kristályok és a köztük lévő pórusok mérete is növekszik, számuk, vagyis a hibahelyek száma pedig csökken. Így a hibahelyek számának csökkenése valamit még hozzátehet a karbonátosodás okozta porozitáscsökkenés szilárdságnövelő hatásához.

Az egyensúlyi állapothoz közeli kristály- és pórusméret-növekedést a fiziko-kémikusok ebben az esetben is a kristálycsíra-képződés sebességének a kristályméret növekedési sebességhez viszonyított csökkenésével magyarázzák [21].

Kidolgoztunk egy módszert is a bauxitbeton várható szilárdságváltozásának becsülésére. Ennek az a lényege, hogy derivatogramot készítünk autoklaválás előtt és után. Ezekből nem túl bonyolult számítással meghatározható a hidratációs termékek jelenlegi és a végállapothoz tartozó összetétele, a betonkészítés óta eltelt időből számítható a három jellemző kémiai folyamat, tehát a hidratáció, a hidroaluminát-konverzió és a karbonátosodás sebessége, valamint az ezekkel járó porozitás- és szilárdságváltozás [16].

Számításaink szerint a leggyorsabb szilárdságcsökkenésnek az 1960-as években kellett végbemenni, az 1980-as évekre azonban a romlás megállt (11. ábra). Prognózisunkat a gyakorlat igazolta.



11. ábra. Bauxitbeton épületek szilárdságának alakulása

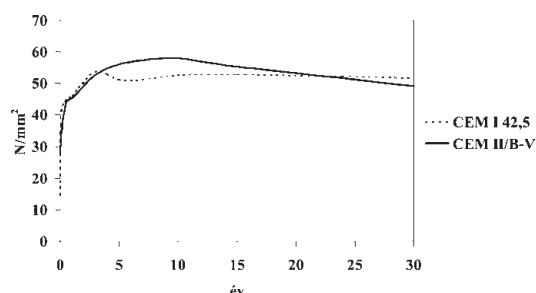
## A portlandcementbeton szilárdulása

A portlandcementeknél a helyzet azért bonyolultabb, mint az eddig tárgyalt esetekben, mert komplikáltabb a kémiai folyamat is (1. táblázat d) képlet). További bonyodalmakat okoz, hogy a folyamat gyorsítása a jól bevált hőmérséklet-növeléssel nem célszerű, ugyanis magasabb hőmérsékleten a reakció a nagyobb CaO-tartalmú vegyületek irányába

tolódik el (a képletben  $n$  értéke növekszik), ami egész más tömörtérfogat-változást és szilárdságot eredményez.

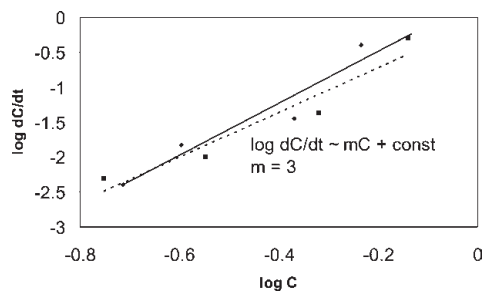
Azért néhány birtokunkban lévő több évtizedig állandó hőmérsékleten (20 °C) és környezetben (vízben) tárolt szabványos cementhabarcs próbatest szilárdságvizsgálati eredményei alapján megkíséreltünk a szilárdulási görbék alapján a hidratációra és ennek „sebességi egyenletére” következtetni.

A 12. ábrán, a mai elnevezés szerint, egy CEM I és egy CEM II/B-V jelű pernyeporlandcement szilárdulási görbéjét mutatjuk be.



12. ábra. Cementek szilárdulása 30 évig

Az adatokat úgy alakítottuk át reakciókinetikailag kezelhető formájúvá, hogy egyrészt közvetlen kapcsolatot tételeztünk fel a hidratáció és a porozitás között, másrészt a porozitás és a szilárdság közötti összefüggésre elfogadtuk a több szerző által javasolt exponenciális közelítést [22]. Ezek alapján a hidratáció (pontosabban a porozitáscsökkenést okozó kumulatív folyamat) sebességére differenciális módszerrel [5] meghatározva (13. ábra) 3. rendű reakció adódik (vagyis a kiinduló koncentráció feleződési ideje fordítva arányos annak négyzetével).



13. ábra. Hidratáció rendűségének meghatározása

Megkíséreltük, hogy az egyenlet ismeretében megpróbáljunk a korai szilárdságokból a későbbiekre (pl. a 28 naposra) következtetni, azonban ehhez egyelőre kevés adat áll rendelkezésre.

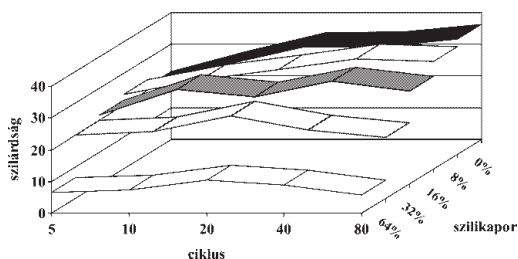
## A puccolános kiegészítő anyagot tartalmazó cement stabilitása

A hosszú idős szilárdságvizsgálatok keretében szerettünk volna választ adni a puccolántartalmú cementek és betonok

stabilitásának kérdésére is. Ez hazai vonatkozásban azért aktuális, mert Szepesi és Majer [23] munkásságának hatására szakmai körökben tartja magát az a felfogás, hogy ilyen anyagok túlzott mértékű adagolásának hatására a cementkő túlzottan „elsavanyodik”, csökken a pH, aminek hatására „poliszilikátos lebomlás” szenved és tönkremegy. Ezt az érvelést később mások is átvették [24–26].

Az előbbieken idézett hosszú idős cementhabarcs-vizsgálatok eredményei a maximum után ugyan valóban mutatnak bizonyos szilárdságcsökkenést (12. ábra), azonban ez nemcsak a puccolános kiegészítő anyagot tartalmazó cementkőnél mutatkozik. Ezért a magunk részéről némi szkepticizmussal fogadtuk ezt az érvelést, már csak azért is, mert Szepesi a bauxitbetonok szilárdságcsökkenését is ilyen mechanizmussal magyarázta, amiről beigazolódott, hogy nem igaz. Másrészt a római kori puccolános kötőanyagokkal létesült építmények is ez ellen szólnak. Az Árpád híd környékén feltárt római kori romoknak is többet ártott a néhány évtizednyi tartózkodás a fővárosi levegőn, mint a sok évszázados poliszilikátos lebomlás.

A most ismertető gyorsított öregedési vizsgálatainktól is azt vártuk, hogy igazolják feltevésünket. Ezek során változó szilikapor-tartalmú (0–64%) cementpép próbatesteket készítettünk, amelyeket váltakozva tároltunk vákuumban és nyomás alatt szén-dioxiddal telített vízben. Az volt ugyanis a feltevézésünk, hogy ettől a kettős savanyítástól, ha van ilyen, biztos végbemegy a poliszilikátos lebomlás. A kísérletsorozat eredménye a 80. ciklus után az, hogy a pH, a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - és a  $\text{CaCO}_3$ -tartalom a várakozásnak megfelelően alakul, a szilárdság pedig saját várakozásunk ellenére, különösen nagy szilikapor-tartalom esetén csökkent (14. ábra). Azonban ennek mértéke olyan mérvű karbonátosodás és pH-csökkenés után lesz jelentős, amely normális körülmények között csak a beton tervezett élettartama után (50 év) jönne létre [27]. Mindenesetre tovább folytatjuk a vizsgálatokat.



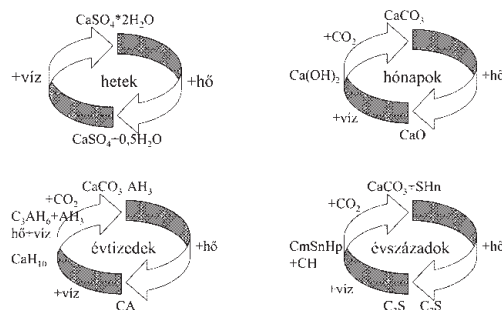
14. ábra. Szén-dioxid-kezelés – szilárdság

## A kötőanyagok „körforgása”

Tamás Ferenc nagydoktori disszertációját [28] a következő gondolatokkal (nem szó szerinti idézet) zárta: Kezdetben volt az agyag és a mészkő. Ezt kibányászták, megőrölték, homogenizálták, kalcium-szilikáttá, alumínáttá égettek, majd újra megőrölték. Ebből vízzel habarcsot, betont készítettek, ami megszilárdult – hidrátvegyületek képződése

közben. Majd a víz, nap, szél és az emberi tevékenység hatására a szilárd hidrátvegyületek elkezdtek bomlani, és hatására szilikát- és alumínát-hidrátok, valamint  $\text{CaCO}_3$  képződött. Ez pedig nem egyéb, mint agyag és mészkő. Tehát a kör bezárult.

Ezen okfejtés néhány más kötőanyagra vonatkozó kiegészítését mutatjuk be a 15. ábrán.



15. ábra. A kötőanyagok „körforgása”

A gipsz például néhány hét alatt bejárja a kör egyes állomásait, a mészkőnek ehhez néhány hónap kell. Pár év a „magnezitkör” élettartama, pár évtized a bauxitcementé, és reméljük, néhány évszázad a portlandcementé is. De a kör akkor is előbb-utóbb bezárul.

## Irodalom

- [1] Beck, M.: Tudomány-áltudomány. Bp., 1977.
- [2] Smith, A.S.: Spectrum. 59, 10. (1969).
- [3] Laidler, K. J.: Chem-Educ. 49, 343. (1972).
- [4] Erdey-Grúz T.–Shay G.: Elméleti fizikai kémia. II. Bp., 1954.
- [5] Pilling, M. J.–Seakins, P. W.: Reakciókinetika. Bp., 1997.
- [6] Atkins, P. W.: Fizikai kémia. III. Bp., 1998.
- [7] Révay M.: Különleges mész... SZIKKTI Tud. közl. 52. k. Bp., 1976.
- [8] Révay M.: Baustoffindustrie. 17, 13. (1974).
- [9] Révay M.: Építőanyag. 102. (2000).
- [10] Talabér J.: Cementipari kézikönyv, Bp., 1966.
- [11] Riesz L.: Cement és mészgyártási... Bp., 1989.
- [12] Dolezai K.: Kand. dissz. Bp., 1963.
- [13] Dolezai K.: SZIKKTI Tud. közl. Bp., 1963.
- [14] ASTM C. 151-84.
- [15] Révay M.: Beton. 7, 7. (2001).
- [16] Révay M.–Wagner Zs.: 1<sup>st</sup> European Symp on. Therm. Anal. Salford. (1976).
- [17] Talabér J.: Építőanyag. 48, 107. (1996).
- [18] Révay M.: Építőanyag. 51, 2. (1999).
- [19] Talabér J.: Építőanyag. 18, 161., 202., 295., 349. (1956).
- [20] Talabér J.: Építőanyag. 37, 123. (1975).
- [21] Babuskin, V. I.–Matveev, G. M.–Mcsedlov–Petroszjan, O. P.: Termodinamika szilikátov. Moszkva, 1986.
- [22] Déri M.–Tamás F.–Träger T.–Révay M.: Szilikátipari termékek mikrostruktúrája. Bp., 1979.
- [23] Szepesi Gy.–Majer J.: Műszaki Élet. 34, 21. 9.
- [24] Kovács R.: Építőanyag. 23, 180. (1971).
- [25] Orbán J.: Kand. ért. (1985).
- [26] Vámos Gy.: EGI Jelentés 4850. (1980).
- [27] MSZ 206-1:2002. Beton. I. rész.
- [28] Tamás F.: Akadémiai doktori értekezés (1978).