Analiza właściwości ochronnych gruntobetonów wobec stali zbrojeniowej

Analysis of protective properties of soil-cements towards reinforcing steel

dr inż. Tomasz Zdeb*, dr hab. inż. Tomasz Tracz, mgr inż. Mateusz Żelazik

Politechnika Krakowska

*Corresponding author: T. Zdeb, e-mail: tzdeb@pk.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań składu oraz odczynu pH fazy ciekłej wypełniającej pory gruntobetonów, pozyskanej metodą ługowania oraz ekstrakcji ciśnieniowej. Badania dotyczyły dwóch gruntobetonów wykonanych z różnego rodzaju gruntu rodzimego: sypkiego i spoistego, o różnych stosunkach w/c wprowadzanego do gruntu zaczynu cementowego, odpowiednio 0,8 i 2,0. Otrzymane wyniki badań składu fazy ciekłej, oznaczone metodą chromatografii jonowej, jak i pH, posłużyły do oceny właściwości ochronnych gruntobetonów wobec stali zbrojeniowej. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na pełną zdolność badanych gruntobetonów do ochrony stali przed korozją, a także na potencjalnie dużą trwałość ich samych. Ponadto, ze względu na podjętą próbę oznaczenia składu fazy ciekłej gruntobetonów dwiema metodami, w artykule poddano dyskusji poziom ich zróżnicowania pod kątem składu chemicznego.

Słowa kluczowe: gruntobeton, ekstrakcja ciśnieniowa, faza ciekła zaczynu, korozja, stal zbrojeniowa

Summary

The paper presents the results of tests concerning the chemical composition and pH of the pore solution of soil-cements, obtained by leaching and pressure extraction. The study concerned two soil-cements of different composition: types of loose and cohesive native soil, and the w/c ratio of the cement paste introduced into the soil: 0.8 and 2.0 respectively. The test results concerning pore solution composition and pH values, obtained using ion chromatography, were used to assess the protective properties of soil-cements towards reinforcing steel. The results of the tests conducted indicate the full ability of investigated soil-cements to protect steel against corrosion as well as the potentially high durability of the soil-cements themselves. Moreover, an attempt was made to determine the composition of the pore liquid phase by two methods, and the scale of differences in the chemical compositions obtained using these methods, is discussed in the paper.

Keywords: corrosion, pore solution, pressure extraction, reinforcing steel, soil-cement

1. Wprowadzenie

Postęp w technologii wzmacniania gruntów poprzez mieszanie ich z zaczynem cementowym umożliwia wykonywanie kompozytów gruntobetonowych, o coraz większym stopniu jednorodności. Umożliwia to uzyskanie jednorodności materiału i dobre właściwości mechaniczne oraz trwałość (1). Ponadto szybkość wykonania elementów gruntobetonowych i brak wstrząsów podczas prowadzenia prac, to tylko niektóre powody, które sprawiają, że gruntobetony są coraz częściej i chętniej wybierane do celów modyfikacji właściwości istniejącego gruntu. Jednak z powodu małej

1. Introduction

The progress in the technology of soil strenghening by mixing it with cement paste, makes it possible to produce soil-cement composites of good homogeneity. This allows obtaining materials with homogeneous mechanical properties and durability. (1). In addition, the fact that soil-cement elements can be produced quickly and with the absence of shocks, are just some of the reasons why soilcements are increasingly selected as the method for enhancing the parameters of existing soil. However, due to the low strength of soil cements, especially tensile strength, in the case of structures wytrzymałości gruntobetonów, zwłaszcza na rozciąganie, przy wykonywaniu następujących konstrukcji: gruntobetonowe ściany oporowe, przegrody przeciwfiltracyjne i zabezpieczenia głębokich wykopów, konieczne jest stosowanie dodatkowego zbrojenia. W zdecydowanej większości przypadków wykonuje się je z profili stalowych lub koszy z prętów zbrojeniowych.

Podobnie jak w przypadku betonu zwykłego, o trwałości stali zbrojeniowej pracującej w środowisku matrycy gruntobetonowej, decydują zawarte w fazie ciekłej zaczynu jony Cl⁻, SO₄²⁻ oraz odczyn pH stanowiące o zdolności pasywacjyjnej stali i będące odzwierciedleniem postępu wielu rodzajów korozji.

Za warunki zapewniające trwałość stali zbrojeniowej uznaje się stan, w którym na jej powierzchni tworzy się tak zwana warstwa pasywna, skutecznie zabezpieczająca stal przed wieloma rodzajami korozji. W uproszczeniu, niezależnie od współwystępowania innych jonów, aby taki stan mógł zaistnieć, odczyn pH otaczającego ją roztworu powinien wynosić nie mniej niż 11,8. Przy pH mniejszym od tej wartości, stal traci warstwę ochronną, a przy pH mniejszym niż 9,0 rozpoczyna się korozja stali zbrojeniowej, co rodzi poważne konsekwencje względem trwałości całego kompozytu (2, 3). Pomimo, że sam świeży zaczyn cementowy stanowi znakomite środowisko dla stali zbrojeniowej [pH=12,5-13,5], to w przypadku jego mieszaniny z gruntem sytuacja ta może ulec zmianie. Wody gruntowe są bowiem często agresywne wobec gruntobetonu. Małe wartości pH, mała twardość wody, siarczany czy chlorki, to tylko niektóre czynniki mogące stanowić zagrożenie dla produktów hydratacji cementu, stanowiących podstawowe fazy matrycy cementowej stwardniałego gruntobetonu. Należy także wspomnieć, że ze względu na dużą porowatość gruntobetonów, a tym samym ich nasiąkliwość, negatywne oddziaływanie wyżej wymienionych czynników agresywnych, może być zwiększone, w porównaniu z betonem zwykłym. Z kolei, ze względu na zmienność składu gruntów rodzimych, jak i wód gruntowych występujących w otoczeniu konstrukcji gruntobetonowych, zagadnienie trwałości tego materiału stanowi problem wymagający przeprowadzenia odpowiednich badań. Jak dotąd, problem ten nie został głębiej przeanalizowany. Przedstawione w dalszym ciągu wyniki badań gruntobetonów, wykonanych z dwóch najczęściej występujących w Polsce rodzajów gruntów, stanowią próbę doświadczalnej oceny zdolności gruntobetonu do ochrony stali zbrojeniowej. Głównym celem badań było określenie składu chemicznego i pH fazy ciekłej pozyskanej z dwóch gruntobetonów, różniących się rodzajem gruntu rodzimego. Badana faza ciekła wypełniająca pory uzyskiwana była dwiema metodami: metodą ługowania oraz ekstrakcji ciśnieniowej.

2. Materiały i metody badań

2.1. Stosowane materiały i przygotowanie próbek

Jedną z obecnie najpopularniejszych metod wytwarzania gruntobetonów jest metoda zwana "trench-mixing", która pozwala na wykonywanie liniowych, pozbawionych przegród konstrukcji such as soil-cement retaining walls, anti-filtration diaphragms or structures, that secure deep excavations, additional reinforcement is required. In the vast majority of cases, this consists of steel profiles or rebar baskets.

Similarly, as in the case of common concrete, the main chemical parameters which determine the durability of reinforcing steel in a soil-cement matrix environment are the contents of Cl⁻ and $SO_4^{2^-}$ ions in the composite pore solution and its pH value, which translates into its capacity to passivate steel and reflects the progress of many types of corrosion.

Conditions in which the so-called passive layer forms on the surface of reinforcing steel, effectively protecting it against many types of corrosion, are considered conducive to its durability. To put it simply, irrespective of the simultaneous presence of other ions, the pH value of the surrounding environment must not be lower than 11.8 for these conditions to emerge. Below this value, the steel loses its protective layer, and at pH values lower than 9.0, the corrosion of reinforcing steel begins with serious consequences, for the durability of the entire composite (2, 3). Even though fresh cement paste alone provides an excellent environment for the reinforcing steel [pH=12.5 - 13.5]. This situation may change significantly after it has been mixed with soil, since groundwater is in most cases aggressive, towards soil-cements. Low pH values, low water hardness and the presence of sulphates or chlorides are only some of the factors which may pose a threat to cement hydration products, and these products provide the basic phases of the cement matrix of a hardened soil-cement composite. It should also be mentioned that owing to the high porosity of soil-cements, and thus their water absorption, the negative impact of the aforementioned aggressive factors may be significantly amplified compared to common concrete. On the other hand, owing to the variable composition of native soils and of the groundwater, present in the environment of soil-cement structures, the durability of this material is a matter which requires appropriate studies. So far, this issue has not been analysed in depth. The studies whose results are presented further in the paper were carried out with respect to soil-cements made of two soil types occurring most frequently in Poland, and they constitute an attempt at an experimental evaluation of the ability of soil-cements, to protect reinforcing steel. The main purpose of the study was to determine the chemical composition and pH of pore solution obtained from two soil-cements which differed primarily with respect to the type of native soil. The pore liquid phase tested was obtained using two methods: leaching and pressure extraction.

2. Materials and methods

2.1. Materials and preparation of test specimens

Currently, one of the most popular methods of producing homogeneous soil-cements is trench-mixing, which makes it possible to produce linear soil-cement structures, without partitions. Additionally, this method allows the highly homogeneous soil-cements to be produced on a technical scale, which also enables the easy

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI ZASTOSOWANYCH GRUNTÓW RODZIMYCH PROPERTIES OF THE NATIVE SOILS USED

Właściwość / Drazarty	Grunt / Soil			
Wiasciwose / Property	G1 (sypki / loose)	G2 (spoisty / cohesive)		
Udział frakcji, % m / Fraction share, % by mass				
- frakcje żwirowe / gravel fractions, 2/40 mm	5	-		
- frakcje piaskowe / sand fractions, 0,05/2 mm	95	30		
- frakcje pylaste / silt fractions, 0,002/0,05 mm	-	42		
- frakcje iłowe / clay fractions, < 0,002 mm	-	28		
Gęstość objętościowa / Volumetric density, p, g/cm ³	1,60	2,08		
Gęstość obj. szkieletu gruntowego / Volumetric density of the soil skeleton, $\rho_{\text{d}},$ g/cm³	1,56	1,79		
Wilgotność naturalna / Natural moisture content, w _n , % m	2,80	16,1		

gruntobetonowych. Ponadto, metoda ta umożliwia uzyskanie gruntobetonów o dużej jednorodności w skali technicznej, co także pozwala na łatwe wytwarzanie reprezentatywnego materiału w skali laboratoryjnej. Skład gruntobetonu określa głównie rodzaj gruntu, ale także docelowe właściwości mechaniczne materiału oraz odpowiednia konsystencja mieszanki, która aby mogła być wbudowana metodą "trench-mixing", powinna mieć rozpływ, określony metodą PN EN 1015-3, w zakresie 170-230 mm.

Do badań wykorzystano dwa różniące się składem gruntobetony. Do przygotowania pierwszego z nich wykorzystano grunt sypki o uziarnieniu 0/2 mm, z niewielkim nadziarnem 2/4 mm. Wilgotność naturalna wynosiła w_n=4% masowych. Jako spoiwo zastosowano cement CEM II/B-S 32,5R. Stosunek wodno-cementowy wynosił 0,8. Drugi gruntobeton wykonano z gruntu spoistego, którym była glina zwięzła o wilgotności naturalnej w_n=20%. Podobnie jak poprzednio, jako spoiwo stosowano cement CEM II/B-S 32,5R. Stosunek wodno-cementowy przyjęto jako równy 2,0. Właściwości gruntów zastosowanych do wykonania analizowanych kompozytów przedstawiono w tablicy 1, natomiast składy poddanych analizie gruntobetonów zestawiono w tablicy 2. production of representative material, on a laboratory scale. Soil--cement composition is determined mainly by the type of soil, but also by the desired mechanical properties of the composite and the appropriate consistency of the mix. In order to produce the mix to be incorporated into soil, using the trench-mixing method, its flow diameter, as determined by the PN EN 1015-3 method, should be in the 170–230 mm range.

Two different types of soil-cement were used in the studies. In the first one, loose soil with a grain size of 0/2 mm and with a small oversize 2/40 mm fraction was used. Its natural moisture content was w_n=4% by mass. CEM II/B-S 32.5R cement was used as the binder. Water was dosed in the amount at which the water-cement ratio was at the level of w/c = 0.8. The second soil cement was made of cohesive soil – loam with natural moisture content w_n=20% by mass. Similarly, as in the previous case, CEM II/B-S 32.5R cement was used as the binder. The adopted water-cement ratio was w/c = 2.0. The properties of the soils used to produce the composites are presented in Table 1, while the compositions of the soil-cements analysed are listed in Table 2.

Mieszankę gruntobetonową wykonano w mieszarce do betonu, uzyskując jednorodność zbliżoną do mieszanki wykonywanej

Tablica 2 / Table 2

The soil-cement mix was made in a concrete mixer, and the degree of homogeneity obtained was similar to that of a mix produced under industrial conditions. The mix was placed in containers where

w warunkach przemysłowych. Mieszankę umieszczano w formach, zagęszczano grawitacyjnie i zabezpieczono przed odparowaniem wody. Próbki dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez 28 dni.

2.2. Zastosowane metody pobrania fazy ciekłej z gruntobetonów

Analiza właściwości chemicznych gruntobetonu, podobnie jak betonu, zazwyczaj przeprowadzana jest na podstawie badania cieczy

Ilość / Quantity Składnik / Composition GB1 (grunt sypki GB2 (grunt spoisty) /loose) / cohesive) 401 Cement, kg/m³ 323 Grunt / Soil, kg/m3 1458 668 Woda / Water, kg/m3 321 646 Objętość zaczynu / Cement paste content, dm3/m3 750 450 W/C 0,8 2,0 Rozpływ mieszanki / Flow diameter, mm 175 180 2060 Gęstość objętościowa/ Volumetric density, kg/m3 1640 Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, fcm.28, MPa 21 4 Wytrzymałość na zginanie / Flexural strength, fm 28, MPa 3.8 0.9

SKŁADY GRUNTOBETONÓW I ICH PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI SOIL-CEMENT COMPOSITIONS AND THEIR BASIC PROPERTIES

Metody pobierania fazy ciekłej Methods used for sampling pore fluid



Rys. 1. Metody pobierania fazy ciekłej

Fig. 1. Methods of sampling pore fluid

wypełniającej pory, danego kompozytu. Do jej pobrania służą metody: ługowania, ekstrakcji próżniowej oraz ekstrakcji ciśnieniowej [rys. 1] (4).

Najpopularniejszą a zarazem najmniej dokładną z wymienionych metod jest metoda ługowania. Duże rozcieńczenie: stosunek fazy stałej do fazy ciekłej 1/5 lub 1/10, którego wymaga ten sposób badania, sprawia, że skład pozyskanego wyciągu wodnego, może nawet w przybliżeniu nie odpowiadać rzeczywistemu składowi fazy ciekłej kompozytu (4). Pomimo mogących wystąpić nieprawidłowości w ocenie odwzorowanej fazy ciekłej zaczynu poprzez ługowanie, metoda ta jest stale i chętnie stosowana w wielu laboratoriach. Jest prosta i brak potrzeby stosowania kosztownego, specialistycznego sprzetu wyróżnia ja na tle innych dostępnych metod do pobierania fazy ciekłej zaczynu. Nieco dokładniejszym sposobem pobierania fazy ciekłej zaczynu jest metoda ekstrakcji próżniowej. Metoda ta stanowi udoskonalenie metody ługowania, poprzez zatężanie pozyskanego wyciągu wodnego, do stanu odpowiadającego jej rzeczywistemu stężeniu w materiale. Zatężanie wyciągu wodnego wykonuje się w wyparce rotacyjnej, a krotność zatężania oznacza się na podstawie stosunku fazy stałej, jaką jest sam stwardniały zaczyn cementowy, do fazy ciekłej (4, 5). Proces ten sprawia, że otrzymany w ten sposób roztwór znacznie lepiej odzwierciedla skład fazy ciekłej zaczynu. Trzecim, najtrudniejszym technicznie sposobem pobierania fazy ciekłej jest metoda ekstrakcji ciśnieniowej. Metoda ta pozwala uzyskać wyniki najbardziej zbliżone do rzeczywistego składu cieczy, zawartej w porach materiału (6). Polega ona na poddaniu próbki działaniu wysokiego ciśnienia, które, po jej zmiażdżeniu, wywoła usuniecie wody wolnej z porów kapilarnych. Otrzymany w ten sposób roztwór nie jest dokładnie zgodny ze składem rzeczywistym, co związane jest z procesem filtracji pokazanym na rysunku 2. Podczas wyciskania, migrująca ciecz przemieszczając się przez miażdżony materiał, może mieć kontakt z niezhydratyzowanymi ziarnami cementu. W ten sposób

it was gravitationally compacted. Containers with specimens were protected in such a manner as to prevent the exchange of mass with the surroundings. Curing period under laboratory conditions was 28 days.

2.2. Methods used for sampling soil-cement pore solution

The analysis of chemical properties of soil-cement, similarly as concrete, is usually conducted based on testing the pore solution sampled from the composite. The following methods are used to sampling the solution: leaching, vacuum extraction and pressure extraction [Fig. 1] (4).

Leaching is the most popular and at the same time the least accurate of these methods. The very high degree of dilution: the ratio of solid to liquid phase is 1:5 or 1:10 required by the test method, means that the analysis of the composition of the aqueous extract obtained may not even approximately reflect the actual composition of the liquid phase (pore solution) contained within the composite (4). Despite the possible inaccuracies in the evaluation of the pore solution composition obtained by leaching, this method is considered attractive and commonly used by many laboratories. Owing to its simplicity and the fact that there is no need for expensive advanced equipment, it stands out among the other pore fluid extraction methods available. A slightly more accurate way of obtaining pore fluid is by vacuum extraction. This method constitutes an improvement over leaching since the aqueous extract obtained is concentrated until its concentration reflects the actual level in the material. The aqueous extract is concentrated using a rotary evaporator, and the concentration level is determined based on the ratio of the solid phase, which is the hardened cement paste itself, to the liquid phase, which is the pore solution (4, 5). Owing to this process, the resulting solution is a much better reflection of the chemical characteristics of the environment formed by the composite. The third and technically most difficult method of obtaining pore solution is by pressure extraction. This method is used relatively rarely, although it yields results which are the closest to the composition of the solution contained in material pores (6). It consists in exerting high pressure on the specimen – after the specimen has been crushed, free water will be removed from capillary pores. The disadvantage of this method is that the solution obtained in this manner does not exactly match the original composition, which is due to the filtration process shown in Fig. 2. During extraction, the migrating fluid, which moves through the crushed material, may come into short-term contact with the active phases within thier structure, for instance non-hydrated cement grains. In this manner, the content of individual ions contained in the solution will change and it will differ slightly from the real composition.

Another problem associated with the application of the pressure extraction method is that a very small amount of pore solution is obtained, based on which it is difficult to determine its pH and ionic composition. However, the shortcomings of the pressure extraction method described above, should be of lesser importance in the stężenie poszczególnych jonów w niej zawartych ulegnie zmianie i będzie nieco odbiegać od składu rzeczywistego.

Kolejnym problemem związanym z zastosowaniem metody ekstrakcji ciśnieniowej, jest stosunkowo mała ilość fazy ciekłej pobranej w trakcie badania, co utrudnia określenie jej pH oraz składu. Wszystkie jednak wyżej opisane mankamenty metody ciśnieniowej powinny mieć mniejsze znaczenie, w przypadku badań gruntobetonów. Materiały te mają duży stosunek w/c w granicach od 0,6 do ponad 4,0, w zależności od rodzaju gruntu rodzimego (1), co z kolei pociąga za sobą duży stopień przereagowania cementu, a w konsekwencji mniejszą ilość nieprzereagowanych ziaren cementu. Ponadto, gruntobetony mają stosunkowo małą wytrzymałość. W związku z tym, ciśnienie odpo-



Rys. 2. Schemat filtracji fazy ciekłej pobieranej metodą ekstrakcji ciśnieniowej Fig. 2. Filtration of pore fluid sampled using the pressure extraction method

wiednie do pobranej stosownej ilości fazy ciekłej powinno być niższe niż w przypadku betonów zwykłych, natomiast jej filtracja i kontakt z nieprzereagowanymi ziarnami cementu nie powinny mieć większego znaczenia.

Do badań składu i właściwości fazy ciekłej, opisanych wcześniej gruntobetonów, wykorzystano dwie metody ich pobierania: metodę ługowania oraz ekstrakcji ciśnieniowej. Wybór tych metod pozwolił także na zobrazowanie różnic otrzymanych wyników dwoma sposobami uważanymi za najmniej i najbardziej dokładne, w oznaczaniu składu fazy ciekłej zaczynu.

Pobieranie roztworu metodą ekstrakcji ciśnieniowej przeprowadzono w urządzeniu, zaprojektowanym dla próbek walcowych o średnicy 50 mm i wysokości 100 mm. Podstawę urządzenia stanowił sączek twardy, na który następnie nałożono cylinder. Badaną próbkę włożono do cylindra, a na jego powierzchni osadzono teflonową uszczelkę wraz ze stalowym tłokiem. Tak przygotowany zestaw umieszczono w prasie [rys. 3]. Po przyłożeniu odpowiedniego ciśnienia, pojawiający się w rowkach wykonanych na podstawie urządzenia roztwór, natychmiast pobierano za pomocą strzykawki i przenoszono do szczelnej fiolki, celem zabezpieczenia jej przed oddziaływaniem CO₂ oraz innymi czynnikami zewnętrznymi. Ze względu na bardzo drobne ziarna, zwłaszcza w przypadku kompozytu GB2, pobierania próbka, pomimo zastosowania sączka, zawierała widoczne zanieczyszczenia. Z tego powodu, przed przystąpieniem do analizy chemicznej zawiesinę poddano dodatkowemu procesowi odwirowania, aż do uzyskania klarownej cieczy.

Siła nacisku jakiej użyto do pobierania fazy ciekłej z próbek gruntobetonowych GB1oraz GB2, wynosiła odpowiednio około1200 kN i 650 kN, co w przeliczeniu na wartości ciśnienia wywieranego na materiał, odpowiadało około 600 MPa oraz 325 MPa. Są to wielkości zbliżone do stosowanych w przypadku pobierania fazy ciekłej metodą ciśnieniową, z typowych betonów cementowych. W zależności od ich wilgotności, składu, a także cech mechanicznych niezbędne ciśnienie zazwyczaj waha się w granicach od 300 do 900 MPa (7). case of tests carried out on soil-cement composites, since these materials have a large amount of mixing water, which ranges from 0.6 to more than 4.0, depending on the type of native soil (1), mainly depending on the type of soil used, which in turn entails a high degree of cement hydration and, consequently, a significantly limited amount of unreacted binder grains. In addition, soil-cement composites have relatively poor mechanical properties. Therefore, the pressure values required to obtain the appropriate amount of pore fluid should generally be lower than for common concrete, and fluid filtration and its contact with unreacted cement grains should not be of significant concern.

Two acquisition methods, i.e. leaching and pressure extraction, were used to study the composition and properties of pore solutions within the soil cements, described above. The choice of these methods has also made it possible to illustrate the differences in the results obtained using the two methods, which are considered the least and the most accurate in determining the composition of pore fluid.

The pressure extraction of solution was carried out in an apparatus designed for cylindrical specimens 50 mm in diameter and 100 mm high. A hardened paper filter was placed on the base of the apparatus and a cylinder was then placed on top of it. The test specimen was inserted into the cylinder and a teflon gasket together with a steel piston was placed on its surface. The resulting set was placed in the press [Fig. 3]. After the appropriate pressure had been applied, the pore solution, appearing in the grooves in the base of the device was immediately collected with a syringe and transferred to a sealed vial to protect it from CO₂ and other external factors. Owing to the increased content of colloidal grains, especially in the case of the GB2 composite, the pore solution, obtained contained visible impurities, despite the application of the paper filter. For this reason, the suspension was subjected to additional centrifugation prior to chemical analysis until clear fluid was obtained.





W celu pobierania fazy ciekłej metodą ługowania, próbki po rozformowaniu zmielono w młynie kulowym w taki sposób, aby uzyskać maksymalny wymiar ziaren 0,2 mm. Następnie wykonano zawiesinę z 50 g z każdego z dwóch badanych gruntobetonów oraz wody dejonizowanej, w ilości 250 ml. Stosunek fazy stałej do fazy ciekłej wnosił 1:5. Próbki pozostawiono na 24 h, mieszając je co kilka godzin. Dodatkowo w celu zminimalizowania oddziaływania CO₂, pojemniki zostały uszczelnione. Po upływie określonego czasu próbki przesączono, umieszczono w szczelnych pojemnikach i wykonano analizę chemiczną.

Pomiary wartości pH fazy ciekłej gruntobetonów wykonano za pomocą pH-metru WTW Multi 3430 z elektrodą WTW Sentix 940. Poza pomiarami pH dodatkowo zostały określone stężenia kationów: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺ oraz anionów: SO₄²⁻, Cl⁻ i NO₃⁻. Stężenia jonów oznaczono przy pomocy chromatografu jonowego Dionex ICS-2000 z automatycznym podajnikiem próbek AS 40. Do oznaczenia anionów wykorzystano układ składający się z przedkolumny- DlonexIonPac AG18 4 mm i kolumny analitycznej- AS18 4 mm. Eluentem do oznaczania anionów był KOH. Kationy zostały oznaczone w układzie składającym się z przedkolumny- CG-16 5 mm oraz kolumny analitycznej- CS-16 5 mm. Eluentem do oznaczenia kationów był kwas mentanosulfonowy MSA. Zastosowano detekcję konduktometryczną z tłumieniem przewodnictwa eluentu.

3. Wyniki badań i ich analiza

Oznaczone wartości pH fazy ciekłej pozyskanej metodą ekstrakcji ciśnieniowej i ługowania z badanych gruntobetonów przedstawiono na rysunku 4.

W obydwu przypadkach badanych gruntobetonów wykazany alkaliczny odczyn gruntobetonów, pH \geq 11,8, potwierdza ich potencjalne ochronne działanie wobec stali zbrojeniowej. Warto

The force used to obtain pore fluid from the GB1 and GB2 soilcement specimens was about 1,200 kN and 650 kN, respectively, which, when converted into the pressure exerted on the material, corresponded to around 600 MPa and 325 MPa, respectively. These values are similar to those used when extracting pore fluid from common Portland cement concretes, using the pressure method. Depending on their moisture content, composition, and mechanical properties, the pressure required usually varies from 300 to 900 MPa (7).

To obtain pore fluid by leaching, the specimens were ground in a ball mill after demoulding, until a maximum grain size of 0.2 mm was obtained. Subsequently, a suspension was made using 50 g from each of two soil cements tested and 250 ml of deionised water. The degree of dilution, i.e. the ratio of solid to liquid phase adopted, was at the 1:5 level. The samples were left for 24 hours, during which period they were stirred every few hours. Additionally, to minimize the impact of CO_2 , the containers were sealed. After a specified period, the materials were filtered and placed in sealed containers so that the aqueous extracts were not exposed to the external environment, and they were subsequently subjected to chemical analysis.

Measurements of the pH value of pore fluids were conducted using the WTW Multi 3430 pH-meter equipped with the WTW Sentix 940 electrode. In addition to pH measurements, concentrations of the following cations were determined: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , and of the SO_4^{2-} , CI⁻ and NO_3^- anions as well. The presence of selected ions together with their concentrations were determined using the Dionex ICS-2000 ion chromatography system with the AS 40 autosampler. Anion concentrations were determined using a system consisting of the DlonexIonPacAG184 mm guard column and the AS184 mm analytical column. The elution solvent used for the determination of anions was KOH. Cation concentrations were determined using a system consisting of the CG-165 mm guard column and the CS-165 mm analytical column. The elution solvent used for the determination of anions was methanesulfonic acid (MSA). The suppressed conductivity detection method was used.

3. Results and analysis

The pH values determined for pore fluids sampled by pressure extraction and leaching from the soil cements tested are shown in Figure 4.

In both cases of the soil-cements tested, the pH values obtained confirmed their full capacity to protect reinforcing steel. The highly alkaline pore solution of the soil-cements ($pH \ge 11.8$) confirms the potentially protective properties of composites of reinforcing steel. It is also worth to noting that similar pH values were recorded for both methods used, i.e. leaching and pressure extraction, which confirms the correctness of the estimates yielded by the leaching method in estimating this parameter. It must be remembered, however, that in this case, on the one hand, the pore solution is diluted, which distorts its actual composition and, on the other







również zwrócić uwagę na zbliżone wartości pH w przypadku obydwu zastosowanych metod tj. ługowania i ekstrakcji ciśnieniowej, co potwierdza poprawność metody ługowania w ocenie tej właściwości fazy ciekłej. Należy jednak pamiętać, że w tym przypadku z jednej strony dochodzi do rozcieńczania fazy ciekłej i jednocześnie do rozpuszczania niektórych faz, które wchodza w skład gruntu rodzimego oraz tych, które powstały w kompozycie ,w trakcie hydratacji spoiwa. Należy także zaznaczyć, że niezależnie od analizowanego gruntobetonu, wartości pH faz ciekłych pobieranych metodą ługowania, są nieco mniejsze w porównaniu do faz ciekłych pozyskiwanych metoda ekstrakcji ciśnieniowej. Może się to wiązać z metodą pobierania próbki, która w trakcie sączenia mogła ulegać reakcji z CO2. Z kolei porównując wartości pH gruntobetonów GB1 oraz GB2 zauważyć można, niezależnie od zastosowanej metody, że w przypadku gruntobetonu wykonanego z gruntu sypkiego, stężenie jonów OH- jest większe. Jest kilka przyczyn tego zjawiska. W przypadku gruntobetonu GB1 zastosowana ilość cementu jest o około 25% wieksza w porównaniu z GB2. Ponadto, piasek kwarcowy jest inertny, natomiast grunt spoisty hand, some solid phases from the native soil and those formed in the composite, are dissolved. It should also be noted that irrespective of the soil-cement analysed, pH values of pore solution obtained by the leaching method are slightly lower than those of pore solution, obtained by pressure extraction. This may be related to the procedure of sampling pore solution samples, which may react with CO₂ during the leaching process. On the other hand, when comparing the pH values of GB1 and GB2 soil cements, it can be observed that regardless of the pore solution extraction method used, the concentration of OH-ions is higher in the case of composite produced from loose soil. There are several reasons for this result. In the case of the GB1 composite, the content of cement used is about 25% higher compared to GB2. Moreover, quartz sand is known for its inert nature, while cohesive soil has a significantly higher specific surface area and may additionally contain acidic components which react with cement hydration products (8).

Apart from the pH values obtained for soil-cement pore solution, their ionic composition was also analysed; it is presented in Tables 3 and 4. On the other hand, Figs 5 and 6 show the values of cations and anions in pore solution, for both examined methods.

As opposed to pH measurements, concentrations of individual ions determined in pore solution obtained by different methods vary considerably, in some cases by more than 30 times. In both cases of soil-cements examined, significantly higher ions concentrations are present in pore solution, obtained by pressure extraction. The exception to this rule, however, is the concentration of calcium ions in the case of soil-cement made from loose soil [GB1] - it was the only value which was higher for the leaching method. This may be related to exposed unreacted cement grains. In the case of the GB1 soil-cement, which has a significantly lower w/c ratio, their amount is higher. As shown in Figs 5 and 6, calcium, sodium and potassium ions content are higher in the liquid phase of soil-cements. Their contents are much higher than of the other determined components. These ions are the main factors, responsible for the high alkalinity of pore solution, which is highly desirable from the point of view of the durability of reinforcing steel.

Low concentrations of sulphate and chloride anions [Fig. 6], whose determined maximum values were 0.022% and 0.017% by mass of the cement respectively for the GB1 composite, and 0.014 and 0.013% by the mass of the cement for the GB2 composite, are also a proof of the lack of negative impact of the soil-cement matrix on the durability of reinforcing steel as well as on that of the soil-cement itself. However, it should be stressed that the compositions analysed are reference materials which were not exposed to the external environment.

Since the pressure method better reflects the actual composition of pore solution, especially in soil-cement, Fig. 7 shows a comparison of ions concentrations in the solutions obtained by both methods analysed. The values presented are the ratio of the concentration of the ions in question obtained by pressure extraction $[C_i^{\text{kstr}}]$ to the corresponding ion concentration obtained by leaching $[C_i^{\text{kug}}]$.

Tablica 3 / Table 3

ZESTAWIENIE WARTOŚCI STĘŻEŃ JONÓW W FAZIE CIEKŁEJ GRUNTOBETONÓW PO-ZYSKANEJ METODĄ ŁUGOWANIA

COMPARISON OF ION CONCENTRATIONS IN PORE FLUID OBTAINED FROM SOIL CE-MENT USING LEACHING AND PRESSURE EXTRACTION

	gruntobeton soil-cement	stężenia jonów w fazie ciekłej - metoda ługowania, mg/l ion concentrations in pore fluid - leaching method, mg/l								
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	Li⁺	NH_4^+	SO42-	Cl	NO ³ -
	GB1	504,6	0,7	43,2	127,7	0,2	0,6	8,1	6,1	1,3
	GB2	252,2	0,3	57,2	120,5	0,1	0,7	5,5	5,2	0,5

Tablica 4 / Table 4

ZESTAWIENIE WARTOŚCI STĘŻEŃ JONÓW W FAZIE CIEKŁEJ GRUNTOBETONÓW PO-ZYSKANEJ METODĄ EKSTRAKCJI CIŚNIENIOWEJ

COMPARISON OF ION CONCENTRATIONS IN PORE FLUID OBTAINED FROM SOIL CE-MENT USING PRESSURE EXTRACTION

gruntobeton	stężenia jonów w fazie ciekłej - metoda ekstrakcji ciśnieniowej, mg/l ion concentrations in pore fluid - pressure extraction method, mg/l								
soll-cement	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na⁺	K⁺	Li⁺	NH_4^+	SO42-	Cl	NO ₃ -
GB1	266,2	9,1	1351,4	3904,4	2,3	84,4	82,6	64,1	6,5
GB2	836,9	5,0	719,1	817,2	0,9	38,5	52,0	30,4	3,8

ma znacznie większą powierzchnią właściwą i dodatkowo może zawierać składniki kwaśne, wchodzące w reakcję z produktami hydratacji cementu (8).

Oprócz oznaczenia pH pobranych próbek fazy ciekłej gruntobetonów, oznaczono również ich skład chemiczny, który przedstawiono w tablicach 3 i 4. Z kolei na rysunkach 5 i 6 przedstawiono odpowiednio wartości stężeń kationów oraz anionów w fazie ciekłej gruntobetonów, dla obydwu rozważanych metod ich pobierania.

W przeciwieństwie do pomiarów pH, stężenia poszczególnych jonów oznaczone w fazie ciekłej pobieranej różnymi metodami różnią się w niektórych przypadkach nawet trzydziestokrotnie. W obydwu rozważanych przypadkach gruntobetonów znacznie większe stężenia jonów występują w próbkach fazy ciekłej pobieranej metodą ekstrakcji ciśnieniowej. Wyjątek od tej reguły stanowi stężenie jonów wapnia, w gruntobetonie z gruntu sypkiego [GB1], które jako jedyne jest większe w przypadku metody ługowania. Może się to wiązać z odsłonięciem nieprzereagowanych ziaren cementu, gdzie w przypadku gruntobetonu GB1, przy mniejszym stosunku w/c, ich ilość jest większa. Jak pokazano na rysunkach 5 i 6, w największe stężenia w fazie ciekłej gruntobetonów występują jony wapnia, sodu i potasu, których zawartości są znacznie większe od pozostałych składników. Jony te odpowiadają za zasadowy odczyn fazy ciekłej w gruntobetonach, który jest wymagany, aby zapewnić trwałość stali zbrojeniowej.

Małe ilości rozpuszczonych anionów siarczanowych czy chlorkowych [rys. 6], których oznaczone maksymalne wartości wynoszą odpowiednio w przypadku GB1 0,022% i 0,017 % masy cementu oraz w kompozycie GB2 0,014% i 0,013 % masy cementu, It is evident that changes in ion concentrations are significant depending on the pore fluid extraction method used. Most concentrations of individual ions in the solution obtained by leaching differ several times from their concentrations in the solution obtained by pressure extraction. The main reason for such different results is the methodology of leaching, which consists in diluting the concentrations of the ions present in the actual pore solution. The highest difference was present in the case of the ammonium cation - its concentration in the solution obtained by pressure extraction was more than 140 times higher. On the other hand, the concentration of the calcium cation exhibited the lowest difference. In the case of the GB2 composite, the concentration was only three times higher, whereas in the case of GB1 the concentration of calcium ions in pore solution, obtained using the leaching method was only about twice as high. This is probably due to the fact that the leaching solution was saturated with calcium ions as a result of portlandite dissolution.

As concerns, the concentrations of Cl⁻ and SO₄²⁻ anions, significantly higher concentrations are

also observed in the pore solution, obtained by pressure extraction. Depending on the type of soil-cement, these concentrations are from 6 to over 10 times higher in most cases.

According to both PN-EN 206 standard guidelines and literature reports, the maximum content of Cl⁻ ions present in reinforced concrete should not exceed 0.4% of cement mass (4, 9, 10, 11). In the case of $SO_4^{2^2}$ sulphate ions, the limit is 3.0% of cement mass (12, 13). Table 5 presents the content of sulphate and chloride ions related to cement mass in the tested soil cements. The concentrations of dissolved sulphate and chloride ions in the pore solutions of GB1 and GB2 soil-cements are significantly lower than their maximum total content allowed in reinforced concrete structures. The test results obtained provide further proof of the protective properties of soil-cement composites towards reinforcing steel.

4. Summary and conclusions

The tests carried out to determine the chemical composition of the pore solution present in soil cements confirmed its high alkalinity. Irrespective of the testing method applied, it was confirmed that the average composition of the soil-cement environment created by trench mixing with the use of two most frequently occurring types of cohesive and loose soils in Poland, provided proper protection for reinforcing steel. The pH level verified provides adequate conditions for the formation of a passive layer on the steel surface which protects it from many types of corrosion. The test results obtained, which confirm such high reactivity values of soil cements, will certainly be applied in practice and will contribute to designing structures with more awareness of durability aspects, especially



a)





Rys. 5. Stężenia kationów w fazie ciekłej gruntobetonów a) GB1; b) GB2 Fig. 5. Cations concentration in the pore liquid phase of soil-cements: (a) GB1; (b) GB2

również stanowią dowód na brak negatywnego wpływu matrycy gruntobetonowej na trwałość stali zbrojeniowej, a także samego gruntobetonu. Należy jednak podkreślić, że analizowane składy stanowią materiały referencyjne, niepoddane działaniu środowiska zewnętrznego.

Ponieważ metoda ciśnieniowa lepiej odzwierciedla rzeczywisty skład fazy ciekłej w gruntobetonie, na rysunku 7 przedstawiono porównanie stężeń jonów w roztworach pobranych obiema metodami. Przedstawione wartości stanowią iloraz stężenia danego jonu uzyskanego metodą ekstrakcji ciśnieniowej [C_i^{ekstr}] do odpowiadającego mu stężenia jonu uzyskanego metodą ługowania [C_i^{tug}].

Jak widać, zmiany w stężeniach jonów w zależności od metody poboru fazy ciekłej, są znaczne. Stężenia poszczególnych jonów w cieczy uzyskanych metodą ługowania, odbiegają od ich stężeń w cieczy uzyskanej metodą ekstrakcji ciśnieniowej kilkukrotnie. Głównym powodem otrzymania tak różniących się wyników jest stosowanie podczas ługowania, rozcieńczania fazy ciekłej. Największą zróżnicę wykazał kation amonowy NH₄⁺, którego stężenie







when these are reinforced with steel. The service life and thickness of the concrete cover depending on composite exposure to external conditions are the main parameters that are required to properly design structural elements, and the experiments described in this paper provides a starting point for setting rules for the proper selection of these parameters.

Where pore fluid is obtained by pressure extraction, the actual concentrations of ions present in it can be determined. Additionally, the study confirmed that estimating the pH value of pore solution obtained using the leaching method is a reasonable approach as there is no significant variation in the value of this parameter between the two methods used. However, the ionic composition of pore solution obtained varies considerably depending on the sampling method. This confirms that where the leaching method is applied, many phenomena occur which distort the determination of its actual composition: among others, the actual composition of pore fluid is diluted, many other phases crystallised in composite structure are dissolved and the presence of CO_2 during the long

Tablica 5 /Table 5

ZESTAWIENIE STĘŻENIA JONÓW CL[.] I SO₄^{2.} W FAZIE CIEKŁEJ, W ODNIESIENIU DO MASY CEMENTU

 $\rm CL^{\text{-}}$ AND $\rm SO_4^{2\text{-}}$ ION CONCENTRATIONS IN PORE FLUID IN RELATION TO CEMENT MASS

gruntobeton soil-cement	ługov leac	wanie hing	ekstrakcja ciśnieniowa pressure extraction			
	% masy cementu / % cement mass					
GB1	0.0221	0.0165	0.0066	0.0051		
GB2	0.0139	0.0132	0.0104	0.0061		

w roztworze uzyskanym metodą ekstrakcji ciśnieniowej, było większe ponad 140 razy. Z badań najmniejszą różnicę stężenia wykazał kation wapnia Ca²⁺. W przypadku gruntobetonu GB2 odnotowano stężenie jedynie trzykrotnie większe, natomiast w przypadku GB1 stężenie jonów wapnia w metodzie ługowania było tylko około dwukrotnie wyższe. Wynika to prawdopodobnie z nasycania roztworu ługującego jonami wapnia, w wyniku rozpuszczania portlandytu.

W odniesieniu do stężeń anionów Cl⁻ oraz SO₄²⁻, także utrzymuje się tendencja do większego ich stężenia w fazie ciekłej, otrzymanej metodą ekstrakcji ciśnieniowej. W zależności od rodzaju gruntobetonu stężenia te są większe od 6 do ponad 10 razy.

Według wytycznych normowych PN-EN 206 jak i doniesień literaturowych, maksymalna zawartość jonów CI⁻ w betonach zbrojonych nie powinna przekraczać 0,4% masy cementu (4, 9, 10, 11). Natomiast w przypadku jonów siarczanowych SO₄²⁻ za ich graniczną zawartość przyjmuje się 3,0% w stosunku do masy cementu (12, 13). W tablicy 5 przedstawiono zawartość jonów siarczanowych oraz chlorkowych jako % masy cementu w badanych gruntobetonach. Oznaczone wartości rozpuszczonych w fazie ciekłej jonów siarczanowych i chlorkowych w fazach ciekłych gruntobetonów GB1 oraz GB2 są znacznie mniejsze od ich dopuszczalnych całkowitych wartości, wymaganych w konstrukcjach żelbetowych. Wskazuje to na korzystne właściwości ochronne stali zbrojeniowej w gruntobetonach.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania, mające na celu weryfikację składu chemicznego fazy ciekłej gruntobetonów, potwierdziły jej alkaliczny odczyn. Niezależnie od zastosowanej metody badań stwierdzono, że roztwór w porach gruntobetonów o składach wykorzystywanych podczas wytwarzania tych kompozytów metodą "trench-mixing", wykonanych z dwóch najczęściej występujących w Polsce gruntów spoistych i sypkich, stanowi właściwe zabezpieczenie względem stali zbrojeniowej przed korozją. Zmierzone wartości pH są wystar-czające do tworzenia na jej powierzchni warstwy pasywnej chroniącej stal przed korozją. Uzyskane wyniki badań potwierdzające tak dużą pH gruntobetonów, z pewnością znajdą zastosowanie w praktyce i w przyszłości przyczynią się do bardziej świadomego ich projektowania pod względem trwałości, zwłaszcza w sytuacji stosowania zbrojenia stalowego. Określenie czasu eksploatacji



Rys. 7. Porównanie stężeń wybranych jonów ze względu na stosowaną metodę pobierania fazy ciekłej a) gruntobeton z gruntu sypkiego GB1; b) gruntobeton z gruntu spoistego GB2

Fig. 7. Comparison of concentrations of selected ions by the pore fluid collection method applied: a) GB1 soil cement made from loose soil; b) GB2 soil cement made from cohesive soil

process in which the aqueous extract is leached and filtered also has an effect.

Acknowledgements

The research presented in this article was carried out in cooperation with the Cracow University of Technology and SOLEY as part of the POIR.01.01.01-00-1132/18 project.

oraz grubości otuliny w zależności od ekspozycji elementów z gruntobetonu na warunki zewnętrzne, to główne informacje niezbędne do prawidłowego zaprojektowania elementów konstrukcji, a przeprowadzone doświadczenia stanowią punkt wyjścia do ich oznaczania.

Pobranie fazy ciekłej metodą ekstrakcji ciśnieniowej, pozwoliło na oznaczenie rzeczywistych stężeń występujących w niej jonów. Ponadto badanie to potwierdziło, że szacowanie wartości pH fazy ciekłej pobranej metodą ługownia jest uzasadnione, gdyż nie znaleziono dużych różnic w wartościach pH, w przypadku obu stosowanych metod. Jednakże stężenia pozostałych jonów w pobranych fazach ciekłych różnią się znacznie w zależności od użytej metody pobierania próbek. Potwierdza to jednocześnie, że podczas stosowania metody ługowania dochodzi do wielu zjawisk utrudniających oznaczenie jej rzeczywistego składu, między innymi w wyniku: rozcieńczenia, rozpuszczania faz występujących w gruntobetonie, a także odziaływanie CO₂, podczas długotrwałego procesu ługowania i odsączania fazy ciekłej.

Podziękowania

Badania prezentowane w niniejszym artykule realizowane były we współpracy Politechniki Krakowskiej i firmy SOLEY w ramach projektu POIR.01.01.01-00-1132/18.

Literatura / References

1. Brasse K., Tracz T., Zdeb T.: Mechanical properties of soil-cement composites made with cohesive or non-cohesive soil, 3rd World Multidisciplinary Civil Engineering, Architecture, Urban Planning Symposium [WMCAUS 2018], Prague, Czech Republic, (2018)

2. Kurdowski W.: Chemia cementu i betonu, Polski Cement i Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010

3. Neville A. M.: Właściwości betonu, Polski Cement, 2012

4. Zybura A., Jaśniok M., Jaśniok T.: Diagnostyka konstrukcji żelbetowych Tom 2, Badania korozji zbrojenia i właściwości ochronnych betonu, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2019

5. Jaśniok M., Zybura A.: Badanie stopnia ograniczenia korozji zbrojenia w wyniku realkalizacji betonu, Inżynieria i Budownictwo **61**, 31-35 (2005)

6. Vollpracht A., Brameshuber W.: Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes, Cem. Concr. Res. **79**, 76-92 (2015)

7. Liang Zhang J., Kun Lu A., Li H., Wang R., Bin Wang W., Tian Q.: Properties and Testing Techniques of Inorganic Materials, 2016

8. Kunert A., Zaborski M.: Budowa, właściwości i zastosowanie minerałów warstwowych, Przemysł Chemiczny **85**, 1510-1517 (2006)

9. Owsiak Z., Ocena stanu betonu w elementach wiaduktu drogowego, Przegląd Budowlany, **5/2007**, 25-27 (2007)

 Piotrowski T., Załęgowski K., Kuszyk R., Garbacz A., Ocena stanu betonu w konstrukcji ściany kolektora ściekowego po 50 latach użytkowania, Politechnika Warszawska, 2016

11. Kańka S., Materiałowe i eksploatacyjne uwarunkowania trwałości żelbetowych kominów przemysłowych, praca doktorska, Politechnika Krakowska, 2012 12. Czarnecki L., Emmons P. H.: Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych, Polski Cement, Kraków, 2002

13. Sadłowski K., Urbanowicz D., Warzocha M.: Ekspertyza techniczna stanu technicznego betonowej konstrukcji osadnika wtórnego na terenie oczyszczalni ścieków w Knurowie przy ul. Rakoniewskiego, Ożarów 2018