

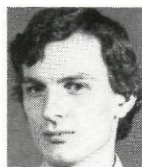
Diffusiemodel voor zure aantasting van cementgebonden materialen

1. Inleiding

Corrosie van cementgebonden materialen vormt een belangrijk aspect bij het ontwerpen en de bedrijfsvoering van drink-, proces- en afvalwatersystemen. Uit de praktijk zijn ernstige gevolgen van corrosie, met name van transportleidingen en reservoirs, bekend.

Deze gevolgen kunnen onderscheiden worden in drie groepen, te weten:

- vermindering van de sterkte van de betreffende constructiedelen met als uiteindelijk gevolg bezwijken;



IR. J. C. VAN DIJK
watertechnoloog DHV
Raadgevend Ingenieursbureau BV



IR. P. J. DE MOEL
watertechnoloog DHV
Raadgevend Ingenieursbureau BV



IR. W. F. J. M. NOOYEN
watertechnoloog DHV
Raadgevend Ingenieursbureau BV



IR. P. C. NUITEN
materiaaltechnoloog DHV
Raadgevend Ingenieursbureau BV

- vermindering van de transportcapaciteit van leidingen ten gevolge van de toename van de wandruwheid en afzetting van corrosieproducten;

- beïnvloeding van de kwaliteit van het water door de corrosieproducten.

In de afgelopen jaren is corrosie van cementgebonden materialen hernieuwd in de belangstelling gekomen door de problematiek van de zure regen en de discussie omtrent de gezondheidsaspecten van asbestvezels in drinkwater.

In dit artikel zal getracht worden een beeld te geven van de factoren die de corrosie van cementgebonden materialen beïnvloeden.

Hierbij wordt uitsluitend gekeken naar corrosie als gevolg van zuurinwerking (H_3O^+ of agressief CO_2 ; 0-1 mmol/l).

Andere soorten corrosie zoals erosie en vorstwerking, en andere corrosievormen, zullen niet worden behandeld.

Het mechanisme van de aantasting van cementgebonden materialen als gevolg van zuurinwerking zal worden beschreven aan de hand van een diffusiemodel en de resultaten van een onderzoek naar de invloed van zure

regen op de bebouwde omgeving [1].

Doelstelling van dit onderzoek was het kwantificeren van de uitlogingssnelheid van betonconstructies als functie van de pH van het zure regenwater en de betonsamenstelling. Het onderzoek werd uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Daarnaast werd in hetzelfde zuur-gebied door DHV in eigen beheer een onderzoek uitgevoerd naar de uitloging op langere termijn van zowel beton als asbestcement waterleidingbuizen.

Vervolgens wordt het diffusiemodel getoetst op zijn bruikbaarheid voor de aantasting door agressief koolzuur aan de hand van meetresultaten, van de uitloging van een gecementeerde leiding in een distributienet.

2. Aantastingsmechanisme

Beton en andere cementgebonden materialen (bijvoorbeeld asbestcement) bestaan voor een belangrijk deel uit cementsteen, dat voor de binding van zand en grint zorgdraagt.

Aangezien zand en grint als chemisch inert kunnen worden beschouwd, wordt de aantasting vooral bepaald door de oplosreacties van cementsteen. De cementsteen ontstaat door hydratatie van cement.

Cement zelf bestaat uit een complex van calciumsilicaten, calciumaluminaten en calciumferraten, waarvan de voornaamste zijn het C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) en C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Bij de verharding van het cement tot cementsteen hydrateren de cementmineralen waarbij verbindingen ontstaan die in meer of mindere mate CaO bevatten. Dit wordt het 'gebonden' kalk genoemd. Daarnaast wordt bij de hydratatie van C_3S en C_2S tevens vrij kalk afgesplitst.

Het vrije kalk wordt hierbij onderscheiden omdat zij geen binding tussen zand en grint kan bewerkstelligen en dus niet bijdraagt aan de sterkte van het beton.

Uitgaande van de gemiddelde samenstelling van de cementsoorten kan, indien volledige hydratatie verondersteld wordt, het gehalte aan vrije en gebonden kalk per kg cement

TABEL I – Gehalte aan vrije en gebonden kalk per kg cement.

	Kalkgehalte (g CaO /kg cement)		
	vrij	gebonden	totaal
portlandcement-B	230	400	630
hoogovencement-A	70	380	450
portlandvliegascement-A	170	310	480

worden berekend zoals is weergegeven in tabel I.

2.1. Oplosbaarheid van vrije en gebonden kalk

De oplosbaarheid van de componenten in cementsteen is niet voor alle componenten bekend. Wel is de oplosbaarheid bekend van het vrije kalk en van het belangrijkste hydratatieproduct Tobermoriet dat gevormd wordt bij de hydratatie van C_3S en C_2S .

Deze oplosingsreacties en hun oplosbaarheidsproducten zijn in vereenvoudigde vorm in tabel II weergegeven (vergelijkingen (1) t/m (5)). Uit deze tabel kan worden afgeleid dat de meest belangrijke bestanddelen van asbestcement en beton in water goed oplosbaar zijn.

Uit het feit dat constructies bestaande uit asbestcement en beton in de praktijk vrij goed bestand blijken te zijn tegen water, kan geconcludeerd worden dat kinetische factoren en de eventuele volgreacties van de corrosieproducten het bereiken van de thermodynamische evenwichten van tabel II vertragen.

Het oplossen van cementsteen en kalk volgens reacties (1) t/m (5) heeft als gevolg dat als functie van de contacttijd:

- de concentratie van Ca, Al, Si en Fe in de waterfase stijgt;
- de pH in de waterfase stijgt, ten gevolge van de productie van OH^- -ionen;
- het m-getal (alkaliniteit) stijgt, ten gevolge van de productie van OH^- , welke tevens gepaard zal gaan met een verschuiving van de kiezelzuur en koolzuurevenwichten zoals weergegeven in de vergelijkingen (6) t/m (10). Dat deze verschijnselen in de praktijk in significante mate kunnen optreden blijkt

TABEL II – Reacties met betrekking tot corrosie van asbestcement en beton.

$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2 \text{OH}^-$	$K_s = 10^{-5.2}$	(1)
C_3S hydraat: Tobermoriet (s) + H_2O	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2 \text{OH}^- + 1.2 \text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_s = 10^{-14.94}$	(2)
C_2S hydraat: Tobermoriet (s) + H_2O	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2 \text{OH}^- + 1.2 \text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_s = 10^{-14.94}$	(3)
C_3S hydraat: $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} + y \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons 4 \text{Ca}^{++} + z \text{OH}^- + \text{Al}^{+++}$	$K_s = \text{onbekend}$	(4)
C_4AF hydraat:			
$4 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot x \text{H}_2\text{O} + y \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons 4 \text{Ca}^{++} + z \text{OH}^- + 2 \text{Al}^{+++} + 2 \text{Fe}^{+++}$	$K_s = \text{onbekend}$	(5)
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_1 = 10^{-9.9}$	(6)
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{--} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_2 = 10^{-13.1}$	(7)
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_1 = 10^{-6.4}$	(8)
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{CO}_3^{--} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_2 = 10^{-10.3}$	(9)
$\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$\rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) \downarrow$	$K_s = 10^{-8.5}$	(10)

Gegevens van oplosbaarheidsproducten en dissociatieconstanten zijn ontleend aan [2, 3] voor de dissociatie van de cementhydraten en aan [4] voor de overige reacties. De temperatuur is 25 °C.

onder meer uit het door Sontheimer e.a. [5] gerapporteerde voorbeeld waarbij 3 jaar na ingebruikneming van een 10 km lange gewapend betonnen transportleiding waargenomen werd, dat de pH aan het einde van de leiding gestegen was van 6,9 tot 8,6 en het m-getal van 0,6 tot 1,0 mmol/l, en dat al ongeveer 5 mm beton uitgeloozd was!

Voor het mechanisme van de corrosie van cementsteen kan een model worden opgesteld als weergegeven in afb. 1. In eerste instantie zullen het vrije kalk en gebonden kalk ten gevolge van de grote drijvende kracht van reacties (1) t/m (5) uit het betonskelet oplossen. Hierdoor ontstaat in het poriewater van de cementsteen een geconcentreerde alkalische oplossing, waardoor de drijvende kracht voor de oplosreacties snel afneemt. De corrosie kan slechts voortgang vinden wanneer de geproduceerde corrosieproducten afgevoerd worden uit het poriewater. Deze afvoer geschiedt door diffusie van de ionen vanuit het poriewater naar het vrijstromende water.

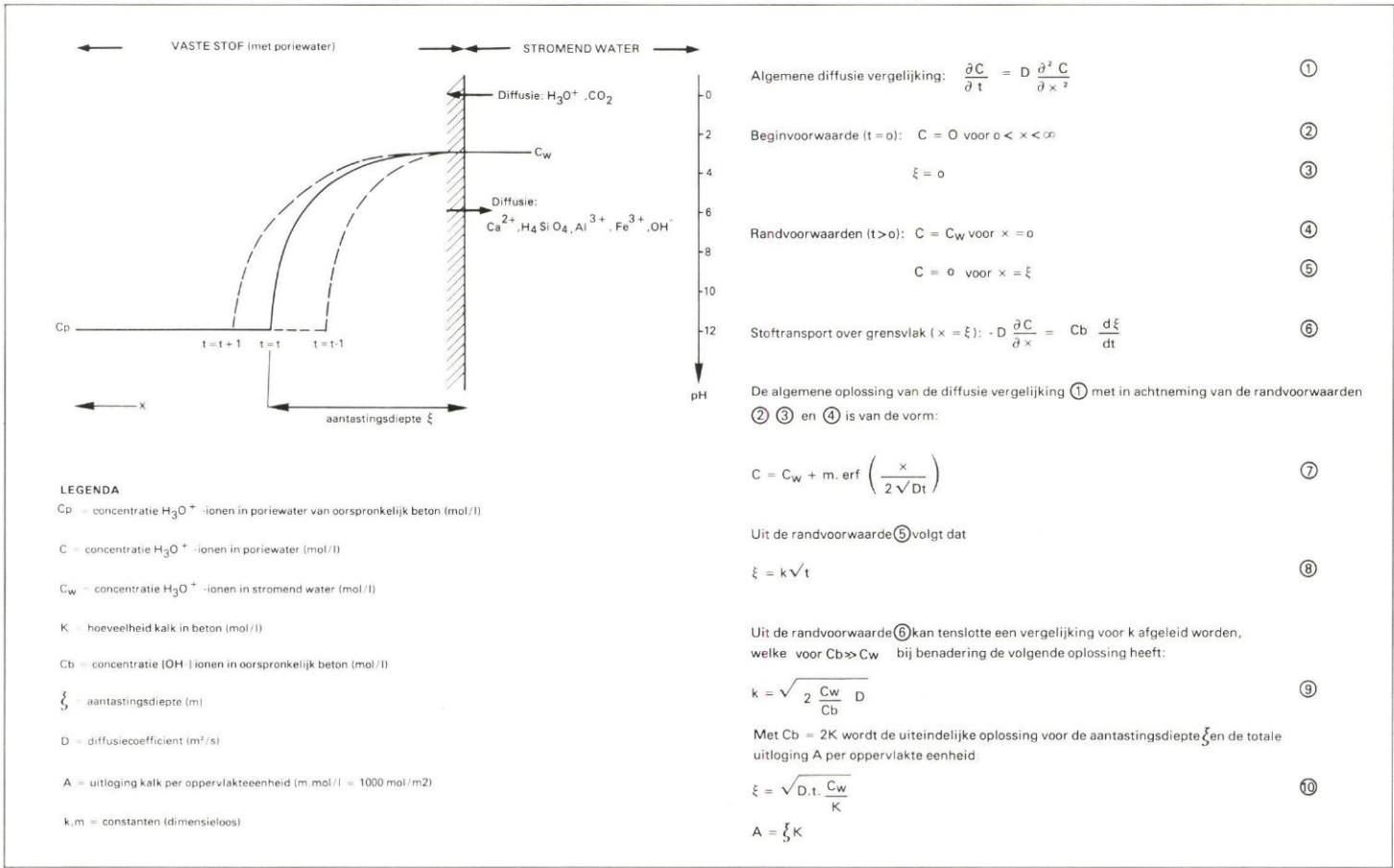
Omgekeerd kan ook door diffusie van H₃O⁺-ionen uit het stromende water de pH van het poriewater dalen waardoor de corrosie kan voortschrijden. In de praktijk kan de concentratie van H₃O⁺-ionen in het

water maatgevend worden gesteld voor de snelheid van zuuraantasting. Indien in het stromende water een voldoende hoeveelheid anorganische koolstof aanwezig is vindt naast de diffusie van de corrosieproducten ook diffusie van CO₂, HCO₃⁻ en CO₃²⁻ van het stromende water naar het poriewater plaats. Door het alkalische milieu in het poriewater vindt een verschuiving van het koolzuurevenwicht plaats, waarbij CaCO₃ zal neerslaan (reactie (8) t/m (10)). Aangezien het volume van CaCO₃ groter is dan dat van de opgeloste verbindingen, neemt de porositeit van het beton sterk af en vermindert de corrosiesnelheid. De corrosie kan dan pas weer voortgaan wanneer het stromende water voldoende agressief CO₂ bevat om het gevormde CaCO₃ weer op te lossen. Dit betekent dat de corrosiesnelheid in dit geval in grote mate bepaald wordt door de agressiviteit van het water ten opzichte van CaCO₃, dat wil zeggen door de hoeveelheid agressief CO₂.

2.2. Diffusiemodel
Het voortschrijden van corrosie door diffusie kan met een model beschreven worden dat algemene geldigheid heeft, onafhankelijk van welke component de drijvende kracht van de corrosie is (H₃O⁺ of agressief CO₂). Het model zal hier beschreven worden aan

de hand van de corrosie door H₃O⁺. In afb. 1 is het diffusieproces schematisch weergegeven. De concentratie van de H₃O⁺-ionen in het poriewater van de beton wordt C genoemd. In het niet-aangetaste gedeelte van de beton wordt C bepaald door de oplosbaarheid van de vrije kalk (in afb. 1 is aangenomen dat C_b = 10⁻¹², dat wil zeggen pH = 12). De concentratie van de H₃O⁺-ionen in het stromende water wordt C_w genoemd en constant verondersteld (in afb. 1 is uitgegaan van C_w = 10⁻³, dat wil zeggen pH = 3). Ten gevolge van de diffusie dringen H₃O⁺-ionen vanuit het stromende water het poriewater in, waar ze reageren met de vrije en gebonden kalk. De oorspronkelijke concentratie aan vrije en gebonden kalk wordt K genoemd. In het model wordt aangenomen dat de reactiesnelheid groot is ten opzichte van de diffusiesnelheid, dat wil zeggen dat de H₃O⁺-ionen pas verder doordringen in het poriewater nadat op het reactiefront alle kalk (K) verbruikt is. Het gevolg is dat de concentratie in het poriewater (C) verloopt van C_w aan het grensvlak tot C_b aan het reactiefront. Het reactiefront zal in de loop van de tijd steeds verder voortschrijden. In afb. 1 zijn de differentiaalvergelijkingen en de formules voor het diffusiemodel weergegeven [6].

Afb. 1 - Diffusiemodel voor aantasting van cementgebonden materialen.



Uit het model volgt dat de aantastingsdiepte evenredig is met de wortel van:

- de tijd;
- de H_3O^+ -concentratie in het stromend water;
- de inverse van het kalkgehalte van de vaste stof.

Indirect is de uitloging een functie van de temperatuur daar de diffusiecoëfficiënt temperatuurafhankelijk is.

3. Onderzoek naar zure aantasting

3.1. Uitgangspunten van het onderzoek

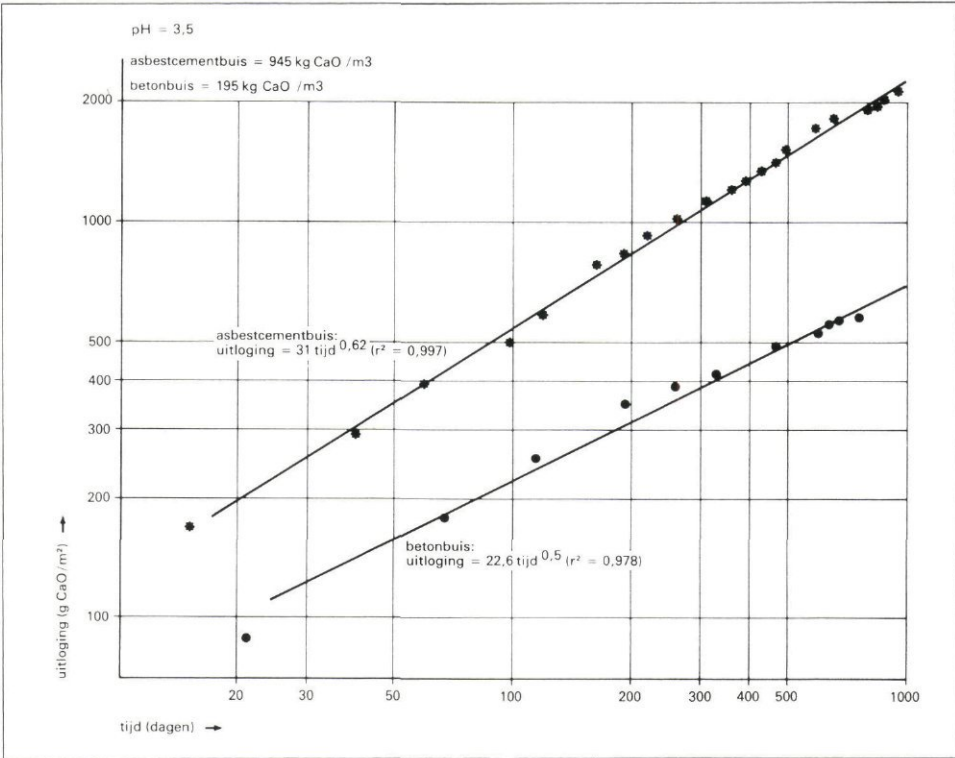
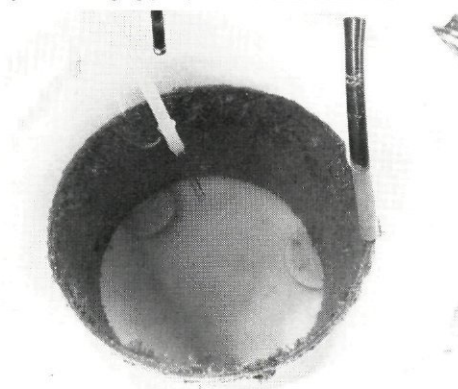
Een van de weinige onderzoekers die zich specifiek met de kinetiek van de zure aantasting van beton heeft beziggehouden is Rombèn [7].

Rombèn plaatste enkele monsters beton in water met verschillend ingestelde lage pH-waarden. Door de stijging van de pH ten gevolge van de uitloging van kalk en cementcomponenten te corrigeren met een dosering van zuur en vervolgens het zuurverbruik stoichiometrisch om te rekenen naar de hoeveelheid uitgeloopte kalk, (1 mmol HCl komt overeen met ½ mmol $(Ca(OH)_2$ of CaO) kon Rombèn de uitloging als functie van de tijd bepalen. Deze bleek na een periode van 10 dagen te verlopen volgens een $\sqrt{t}$ -macht. Door Rombèn werd tevens gevonden dat de uitloging onafhankelijk is van de pH indien deze groter is dan 4. Voor pH-waarden kleiner dan 4 bleek de uitloging groter naarmate de pH lager was ingesteld.

3.2. Opzet van het onderzoek

Er werd gekozen voor een proefopzet overeenkomstig aan die van Rombèn. De proefstukken worden hierbij geplaatst in leidingwater (afb. 2) waarvan de pH door middel van een zoutzuurdosering ingesteld wordt op een vaste waarde. De drijvende kracht voor de aantasting wordt constant gehouden door het corrigeren van de pH-stijging (als gevolg van de uitloging) met een HCl-dosering. Zowel het zuurverbruik als het Ca-gehalte van het water worden als functie van de tijd genoteerd. Gedurende de

Afb. 2 - Uitlogingsproef met een asbestcementbuis.



Afb. 3 - Uitloging als functie van de tijd.

gehele duur van de proeven wordt met behulp van het inblazen van perslucht de watermassa in circulatie gebracht. Indien het Ca-gehalte meer dan 500 mg/l bedraagt wordt het water ververst.

Voor het bepalen van de uitloging op langere termijn werd gebruik gemaakt van twee handelspijpen Ø 300 mm van beton (lengte 0,37 m, totaal beschikbaar oppervlak 0,8 m², hoogovencement) en asbestcement (lengte 0,30 m, totaal beschikbaar oppervlak 0,58 m², portlandcement).

De invloed van de pH en de betonsamenstelling op de uitloging werd bepaald aan de hand van betonnen proefcilinders met afmetingen Ø 150 mm, hoog 500 mm. De betonsamenstelling en codering van de

cylinders is gegeven in tabel III. De verhardingstijd van de cilindrs bedroeg 28 dagen.

4. Resultaten

4.1. Uitloging als functie van de tijd

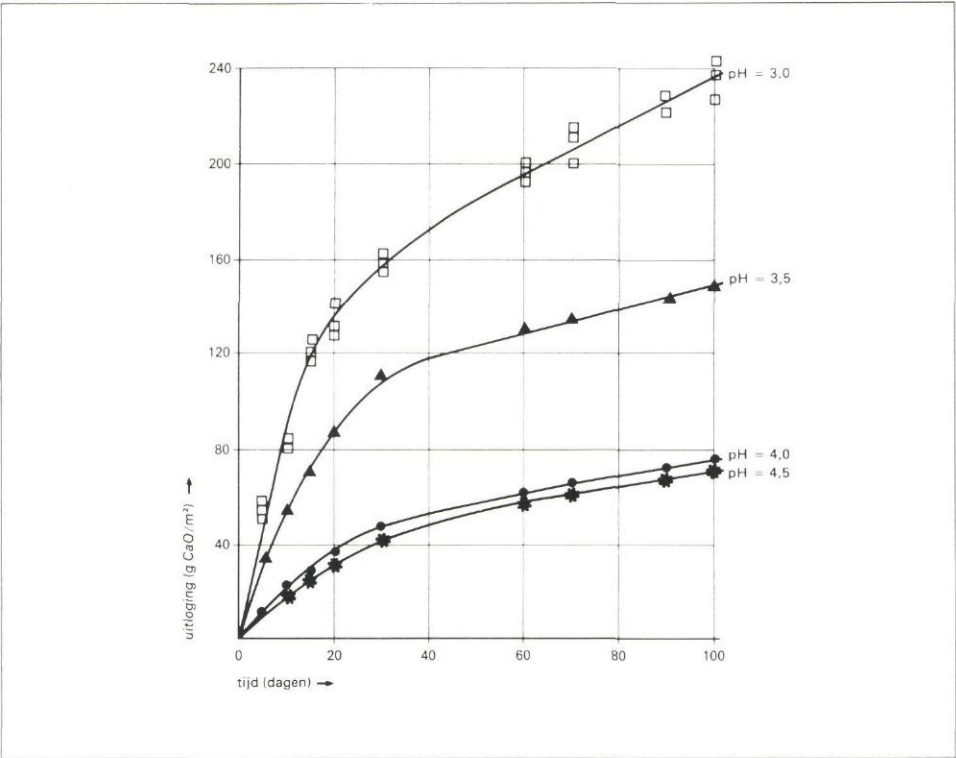
De uitloging gedurende 2,5 jaar van een betonnen en een asbestcementbuis bij pH = 3,5 is weergegeven in afb. 3. In de afb. is tevens de bestpassende machtenkromme, volgens de methode der kleinste kwadraten, aangegeven.

Het blijkt dat de uitloging van de betonnen buis volgens een $\sqrt{t}$ -macht verloopt. De uitloging van de asbestcementbuis verloopt echter sneller, namelijk volgens een macht 0,62. Een snellere uitloging van asbestcement werd eerder vastgesteld [8] en

TABEL III – Betonsamenstelling van de proefcilinders.

Mengsel-code	Water cement factor	Luchtgehalte verdichte specie (%)	Volumieke massa verdichte specie (kg/m³)	Druksterkte na 28 dagen (N/mm²)	Cement-gehalte (kg/m³)	Kalkgehalte (kg CaO/m³)		
						vrij	totaal	totaal in buitenhuid
P320G	0,55	1,7	2.376	37,3	320	74	202	368
P360G	0,55	0,8	2.382	36,5	360	83	227	398
P320B	0,55	3,8	2.259	40,0	320	74	202	391
P320M	0,55	4,7	2.154	38,3	320	74	202	430
P320GD	0,45	2,3	2.301	44,4	320	74	202	382
P320GN	0,65	1,4	2.341	33,1	320	74	202	355
H320G	0,55	0,8	2.315	32,0	320	22	144	261
H360G	0,55	0,7	2.318	28,0	360	25	162	281
V320G	0,55	1,2	2.347	33,4	320	54	154	279

P = portlandcement B; H = hoogovencement A; V = portlandvliegascement A;
Cementgehalte: 320 resp. 360 kg/m³
toeslagmateriaal: G = grint en zand (2.650 kg/m³); B = betonpuingranulaat (2.300 kg/m³);
M = metselwerkpuingranulaat (1.800 kg/m³); korrelverdeling volgens B 31,5 (VB 1974);
D = droog mengsel; N = nat mengsel.
Totaal kalkgehalte in buitenhuid berekend uit aanname dat in de buitenhuid (1 mm) het toeslagmateriaal circa 35 % bedraagt van de hoeveelheid in het kernbeton.



Afb. 4 - Uitloging als functie van de pH in het water.

kan verklaard worden door een wezenlijke aantasting van de structuur van de buis. Daar waar de betonbuis voor het oog intact blijft gedurende het uitlogingsproces kan bij asbestcement een duidelijke desintegratie van de structuur worden waargenomen. Op de langere termijn uit dit zich in het loslaten van vezels. Als gevolg van dit proces zal het diffusiemodel het aantastingsmechanisme niet volledig beschrijven.

Voor de betonbuis kan een diffusiecoëfficiënt worden afgeleid van $D = 1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ welke in ordegrrootte overeenstemt met de

diffusiecoëfficiënt van elektrolyten en gasen in water.

4.2. De invloed van de pH op het uitlogingsproces

Bij aantasting door uitsluitend zuurwerking wordt de invloed van de watersamenstelling geheel bepaald door de zuurgraad van het water.

De invloed van de pH is onderzocht aan het proefstuk P320G. De resultaten zijn weergegeven in afb. 4. Verwacht wordt dat de uitloging evenredig is met de wortel van de H_3O^+ -concentratie. Dit betekent dat bij

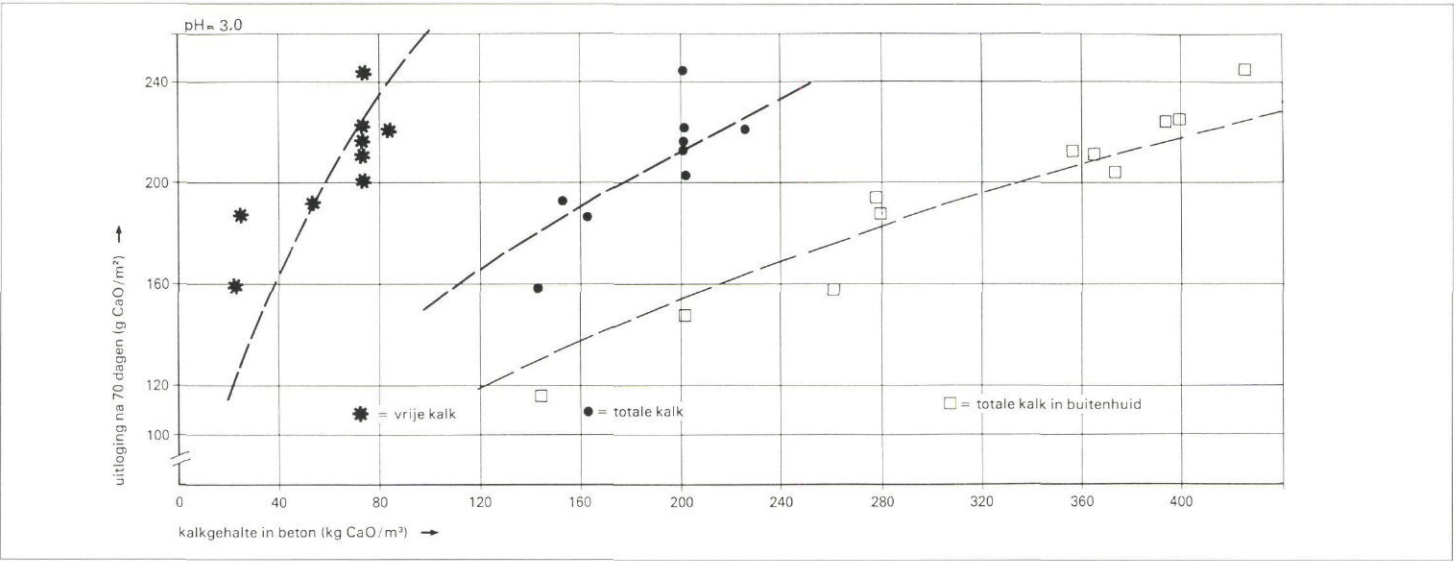
een pH-daling van 1 eenheid de uitloging een factor $\sqrt{10}$ maal groter is. Dit verband lijkt voor het relatief kleine aantal meetgegevens binnen redelijke grenzen op te gaan. Een uitzondering is de uitloging bij $\text{pH} = 4,5$ welke volgens het beschreven mechanisme veel te groot is. Eerder in dit artikel werd opgemerkt dat Rombèn vond dat de uitloging vrijwel onafhankelijk is van de pH bij waarden groter dan $\text{pH} = 4$. Kennelijk vindt bij hogere pH-waarden een zekere 'basis' uitloging plaats, hetgeen op zich niet verwonderlijk is gezien de oplosbaarheid van de cementmineralen.

4.3. De invloed van het kalkgehalte op het uitlogingsproces

De zure aantasting van beton is voornamelijk het uitloging van de kalk in het beton. Het kalkgehalte in cementgebonden materialen is uit te splitsen in vrije kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en gebonden kalk. In eerste instantie zou verwacht kunnen worden dat de vrije kalk sneller uitloogt. Het uitlogingsproces in zijn totaliteit zou dan samengesteld gedacht kunnen worden uit de uitloging van het vrije kalk en de uitloging van het gebonden kalk. Uit eerdere metingen [8] werd echter aangetoond dat al na korte tijd (17 dagen) de gebonden kalk in oplossing gaat hetgeen werd geconcludeerd uit een toename van de ionenconcentraties Si, Al en Fe in het water.

In afb. 5 is de uitloging als functie van het kalkgehalte voor de verschillende proefstukken uitgezet. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen het vrije en het totale kalkgehalte. Opgemerkt kan worden dat de afwijking ten opzichte van een uitloging evenredig met de wortel van het kalkgehalte (weergegeven met gestreepte lijnen) voor het totale kalk geringer is dan voor uitsluitend het vrije kalk.

Afb. 5 - Uitloging als functie van het kalkgehalte in de beton.



Een vertekening in de aldus gepresenteerde grafieken kan veroorzaakt zijn door de aanwezigheid van een 'buitenheid' van het beton. Vanwege het zogenaamde wandeffect en ontmenging als gevolg van het verdichten van het betonmengsel, zijn de proefstukken niet homogeen van buiten naar binnen. De 'buitenheid' is een laag van enkele millimeters dik en kenmerkt zich door een relatief hoog cementgehalte en hogere porositeit dan het kernbeton. Zolang de aantasting van het beton zich tot deze buitenheid beperkt, mag niet worden uitgegaan van het uitgangscementgehalte, maar dient een correctie plaats te vinden, waarvan de resultaten zijn opgenomen in tabel III. In afb. 5 is de uitloging daarom tevens als functie van het kalkgehalte in de buitenheid weergegeven waarbij tevens de resultaten van de proefstukken P320G en H320G met verwijderde buitenheid zijn opgenomen. Dit blijkt een zeer goede relatie te geven tussen de uitloging en de wortel van het kalkgehalte.

4.4. De invloed van de overige betonkenmerken

De invloed van overige betonkenmerken zoals water-cement factor, verdichtingsgraad en toeslagmateriaal op de aantastingsnelheid komen in het aantastingsmodel tot uiting in de waarde van de diffusiecoëfficiënt D. De invloed van de water-cement factor is af te leiden uit de proefstukken P320G, P320GD en P320GN. Uit de uitloging na 70 dagen (tabel IV) volgt na correctie voor de invloed van het kalkgehalte in de buitenheid ten opzichte van P320G een 7% lagere uitloging voor het droge mengsel P320GD en een 4% hogere uitloging voor het natte mengsel P320GN. Hieruit kan geconcludeerd worden dat alhoewel een invloed van de water-cement factor op de uitloging aanwezig is, de gevolgen hiervan beperkt zijn.

TABEL IV – Totaal uitgeloopte hoeveelheid CaO (g/m²) gedurende de tijd.

Mengselcode	pH	Contacttijd (dagen)		
		1	10	70
P320G	4,5	6,7	19,0	61,2
P320G	4,0	6,7	22,3	66,5
P320G	3,5	20,1	55,4	135,4
P320G	3,0	25,7	79,5	213,1
P320G	3,0	27,9	82,7	214,9
P320G	3,0	35,7	84,0	202,4
P360G	3,0	25,7	63,0	220,7
P320GX*	3,0	24,6	56,6	149,0
P320B	3,0	12,5	73,3	221,1
P320M	3,0	12,5	78,2	244,0
P320GD	3,0	13,9	58,5	202,9
P320GN	3,0	13,9	58,5	217,6
H320G	3,0	19,7	59,9	158,2
H320GX*	3,0	11,8	41,5	116,5
H360G	3,0	13,9	58,5	186,8
V320G	3,0	16,1	55,9	193,0

* De buitenheid van het proefstuk is verwijderd.

TABEL V – Aantastingsdiepte (mm) na verloop van tijd.

	Totaal kalkgehalte [kg CaO/m³]	pH	Contacttijd		
			1 jaar	25 jaar	50 jaar
Betonbuizen *	200	3	3,7	18,6	26,2
	200	4	1,2	5,9	8,3
	300	3	3,0	15,2	21,4
	300	4	1,0	4,8	6,8
Asbestcementbuis **	950	3,5	1,3	9,3	14,3
Rombèn betonbuis ***	315	3,1	3,3	16,5	23,3

* Berekend met formule (10) $D = 1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
** Berekend met de uitlogingsfunctie van afb. 3
*** Berekend uit de resultaten verkregen over een periode van 40 dagen.

De invloed van de verdichtingsgraad en toeslagmateriaal is af te leiden uit de proefstukken P320G, P320B en P320M. Indien opnieuw een correctie plaatsvindt voor het kalkgehalte in de buitenheid van de verschillende proefstukken kan uit de uitloging na 70 dagen (tabel IV) géén duidelijke invloed aangetoond worden. Geconcludeerd moet worden dat binnen de onderzochte range in verdichtingsgraad en toeslagmaterialen geen verschil in uitloging kan worden waargenomen.

4.5. Conclusie

De evaluatie van de meetresultaten laat zien dat de verschillen in uitlogingssnelheid bij zure aantasting van beton geheel kunnen worden toegeschreven aan het verschil in het kalkgehalte van de proefstukken. De overige betonkenmerken blijken geen significante invloed te hebben binnen de in de gezondheidstechniek gangbare variaties. De meetresultaten worden goed beschreven door het gepresenteerde diffusiemodel met een verplaatsend aantastingsfront.

5. Aantasting op langere termijn

Met behulp van het model kan de aantastingsdiepte alsmede de uitloging op langere termijn worden berekend. In tabel V is de aantastingsdiepte van betonnen buizen na een aantal jaren weergegeven. Ter vergelijking zijn ook de resultaten van Rombèn vermeld. De overeenstemming is redelijk. Opgemerkt kan worden dat de aantastingsdiepte van de betonnen buis op het laboratorium na 3 jaar gecontroleerd werd met behulp van pH-indicatoren. Deze meting gaf hetzelfde resultaat als de berekeningen (aantasting ± 4 mm na 3 jaar bij pH = 3,5). Tevens werd daarbij waargenomen dat de sterkte van het betonskelet over deze 4 mm vrijwel geheel verdwenen was. Geconcludeerd kan worden dat de uitloging onder zure niet erosieve omstandigheden beperkt blijft tot 26 mm na 50 jaren. Een dergelijke aantasting hoeft bij betonnen buizen met voldoende wanddikte nog niet tot problemen te leiden. Indien de buis echter bloot staat aan erosieve uitloging kan de aantastingsdiepte aanmerkelijk hoger zijn.

Zo werd de aantastingsdiepte van een betonnen buis door stromend rookgascondenswater (pH 3,5) vastgesteld op 6,4 mm na 1 jaar [8]! In tabel V is tevens de aantasting van de asbestcementbuis vermeld. Omdat door desintegratie van de buis het diffusiemodel niet opgaat, is de aantasting berekend uit de uitloging na 1 jaar met de aanname dat de uitloging met een macht 0,62 van de tijd verloopt. Het blijkt dat de aantastingsdiepte van de asbestcementbuis na 1 jaar berekend kan worden als 1,3 mm. Uit waarnemingen is gebleken dat bij deze aantastingsdiepte een duidelijke desintegratie van de buis optreedt. Vanwege de geringe wanddikte en het vrijkomen van asbestvezels zijn asbestcementbuizen derhalve minder geschikt voor toepassing onder sterk zure omstandigheden.

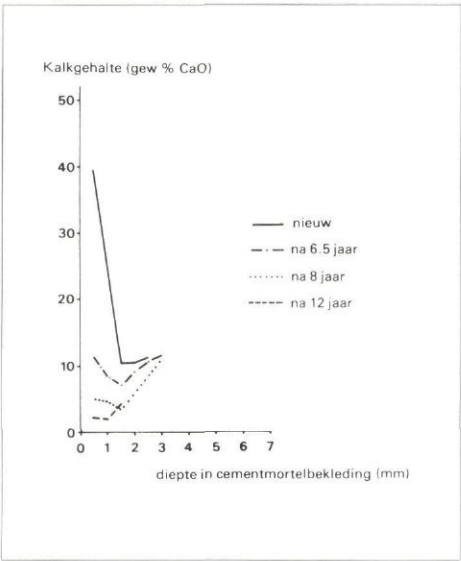
6. Aantasting door agressief koolzuur

6.1. Verschil met aantasting door H_3O^+
Met behulp van het beschreven model kan ook de aantasting door agressief koolzuur worden gekwantificeerd, waarbij in ogenschouw dient te worden genomen:
– Op molaire basis reageert CO_2 met gelijke hoeveelheid OH^- met als reactie-eindproduct HCO_3^- . Deze molaire verhouding geldt ook voor de H_3O^+ aantasting zodat in het model de H_3O^+ -concentratie vervangen kan worden door het gehalte agressief CO_2 . Hierdoor zou de aantasting van water met $\text{pH} = 3$ ($\text{H}_3\text{O}^+ = 1 \text{ mmol/l}$) gelijk zijn aan de aantasting van water met 44 mg/l agressief CO_2 (= 1 mmol/l), en de aantasting bij $\text{pH} = 4$ gelijk aan die bij 4 mg/l agressief CO_2 .
– Door de overmaat OH^- in het beton en het aanwezige calcium zal als reactietussenproduct CaCO_3 worden gevormd. Het gevormde CaCO_3 leidt tot een verlaging van het poriëngehalte in het beton en dienvolge een verlaging van de aantastingsnelheid. Deze verlaging kan in het model worden verdisconteerd door een verlaging van de diffusiecoëfficiënt.

6.2. De aantastingssnelheid bij agressief CO_2
Voor de bepaling van de uitloosnelheid door agressief CO_2 , is gebruik gemaakt van de gemeten verlaging van het kalkgehalte in de cementbekleding van een drinkwater-

distributieleiding in Dortmund [9]. Door de leiding is matig agressief water getransporteerd (pH 6,4-6,9, m-getal 1,2-2,0 mmol/l, agressief CO₂ 4-24 mg/l, SI ≈ -1,7). Uit een leiding is na 6,5, 8 en 12 jaar de cementbekleding in lagen van 0,5 mm verwijderd. Vervolgens is per laag het kalkgehalte bepaald. De resultaten van deze metingen, alsmede het initiële kalkgehalte, zijn weergegeven in afb. 6. Het ongelijkmatige kalkgehalte over de bekledingdikte is het gevolg van de vervaardigingswijze van de bekleding. De bekleding bestaat uit Portlandcement (56 gew. % CaO) en zand in een mengverhouding 1:2. Volgens het eerder beschreven diffusiemodel zou door de aantasting een recht kalkfront ontstaan. Het gemeten gelijkmatige verloop wordt veroorzaakt door loodrecht op de bekleding staande poriën en kanaaltjes waardoor de uitloging over een zekere dikte plaatsvindt. Op zichzelf blijft het diffusiemodel hier evenwel toepasbaar, hoewel hiermee aangegeven wordt dat aan de berekende aantastingsdiepte geen absolute waarde kan worden gehecht. Voor het verloop van de aantasting kan dan ook beter van de totale hoeveelheid uitgeloopte kalk worden uitgegaan. Deze laat zich uit afb. 6 berekenen als 0,82, 1,12 en 1,20 kg/CaO/m² na 6,5, 8 respectievelijk 12 jaar. De bestpassende machten kromme bij deze punten zou wijzen op een uitloging met een macht 0,56 (R² = 0,74). Door de lage regressiecoëfficiënt en de geringe spreiding in de tijd kan hier evenwel niet uit worden geconcludeerd dat de uitloging met een hogere macht dan 0,5 verloopt. Volgens de best passende √t-kromme zou een berekende uitloging van 0,91 1,01 en 1,23 kg CaO/m² worden verkregen. Uit de relatief geringe afwijking kan

Afb. 6 - Uitloging van de cementmortel bekleding door agressief CO₂ [9].



worden geconcludeerd dat het verloop van de gemeten uitloging inderdaad met het diffusiemodel kan worden beschreven. Uitgaande van een gemiddeld kalkgehalte in de bekleding van 18% CaO (= 12,2 mol/l) en een agressief koolzuurgehalte van 14 mg/l (= 0,32 x 10⁻³ mol/l), kan voor de diffusiecoëfficiënt een waarde worden berekend van D = 0,32 x 10⁻⁹ m/s. Deze diffusiecoëfficiënt is een factor 5 lager dan gevonden voor de aantasting door H₃O⁺. Het verschil in diffusiecoëfficiënt voor H₃O⁺ en CO₂ zelf is aanmerkelijk minder, zodat dit verschil voor een belangrijk deel moet worden toegeschreven aan de verlaging van het poriëngehalte door CaCO₃ vorming.

6.3. *Vergelijking aantasting door H₃O⁺ en CO₂*
 Bij de aantasting van beton door agressief CO₂ wordt de aantasting vertraagd door de vorming van CaCO₃ in de poriën. In het beschreven diffusiemodel wordt deze poriënverkleining verdisconteerd in de diffusiecoëfficiënt. Op grond van de verschillen in de diffusiecoëfficiënt kan worden gesteld dat α mmol/l H₃O⁺ een aantastingsnelheid geeft welke gelijk is aan de aantastingsnelheid voor 5α mmol/l agressief CO₂. Op deze wijze kunnen de aantastingsdiepten zoals gegeven in tabel V voor pH 3, 3,5 en 4, aangehouden worden voor 5, 1,6 respectievelijk 0,5 mmol/l agressief CO₂. Het verloop van de aantasting van de cementbekleding door agressief CO₂ volgens √t zou aangeven dat, in overeenstemming met de waarnemingen, geen volledige desintegratie optreedt. Een dergelijke desintegratie treedt wel op bij aantasting door H₃O⁺ van asbestcement, welke een vergelijkbaar hoog kalkgehalte heeft. Dit verschil in aantastingsmechanisme zou door de vorming van CaCO₃ verklaard kunnen worden. Dit zou betekenen dat ook bij aantasting van asbestcement door agressief CO₂ een verminderde desintegratie moet worden verwacht.

Een zekere basisuitloging zoals bij H₂O⁺ aantasting, is in water dat anorganisch koolstof bevat niet te verwachten vanwege de vorming van CaCO₃ in de poriën. Voor de aantasting van deze beschermende laag dient het water in ieder geval kalkagressief te zijn.

7. Conclusies

1. Corrosie van cementgebonden materialen is een verschijnsel dat in diverse toepassingen veelvuldig optreedt en afhankelijk van de omstandigheden onder meer tot gevolg kan hebben het veranderen van de waterkwaliteit en het verminderen van de sterkte van constructie-onderdelen.
2. De corrosie van cementgebonden materialen onder zure niet erosieve omstandigheden blijkt beschreven te kunnen

- worden met een diffusiemodel waarin de uitloging evenredig is met:
 - de wortel van de tijd;
 - de wortel van de verhouding van de H₃O⁺-concentratie in het water en het totale kalkgehalte in de beton.
- 3. De uitloging van asbestcement bij hoge H₃O⁺-concentraties (0,3 mmol/l) gaat samen met een desintegratie van de buis waardoor het diffusiemodel niet volledig opgaat. Als gevolg hiervan blijkt de uitloging als functie van de tijd sneller te verlopen dan bij beton.
- Uit het onderzoek is gebleken dat bij asbestcementbuizen al na vrij korte tijd vezels gaan loslaten waardoor de sterkte van deze buizen snel zal afnemen. Geconcludeerd moet worden dat asbestcementbuizen niet geschikt zijn voor toepassingen onder sterk zure omstandigheden.
- 4. De aantastingsdiepte voor betonnen buizen als gevolg van zure niet erosieve uitloging bedraagt naar schatting 2,5 cm na 50 jaar (bij H₃O⁺ = 1 mmol/l). In geval van erosieve uitloging (stromend water) zal de aantasting aanmerkelijk groter zijn.
- 5. Het gepresenteerde diffusiemodel voor de zure uitloging kan ook de aantasting door agressief CO₂ beschrijven. In plaats van de H₃O⁺-concentratie zal daarbij het agressief CO₂-gehalte van het water als drijvende kracht voor de diffusie optreden.
- Door de vorming van CaCO₃ verloopt hierbij de aantasting echter trager. Voor een gelijke aantastingsnelheid zou het gehalte aan agressief CO₂ ongeveer 5x zo groot mogen zijn als de H₃O⁺-concentratie.

Literatuur

1. *De invloed van zure regen op de bebouwde omgeving.* (DHV-rapport; onderzoek in opdracht van het Ministerie van VROM). Rijswijk, VROM, oktober 1984.
2. Schock, M. R. and Buelow, R. W. (1981). *The behaviour of asbestos-cement pipe under various water quality conditions. A progress report, part II.* JAWWA, (73) 12, 636.
3. Vakgroep Betonconstructies (1984). *Betonconstructies in de Civiele Gezondheidstechniek.* TH Delft, Civiele Techniek.
4. Theissing, E. M. (1984). *Aantastingsverschijnselen van beton.* In: Ontwerp en uitvoering van betonconstructies voor drink-, zwem- en afvalwater. PATO Gezondheidstechniek, Delft.
5. Sontheimer, H., Spindler, P. und Rohmann, U. (1980). *Wasserchemie für Ingenieure.* Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut.
6. Hoogedoorn, C. J. (1978). *Fysische transportverschijnselen II.* Delftse uitgeverijmaatschappij.
7. Rombën, L. (1979). *Testing the chemical resistance of concrete to non-erosive acid attacks.* Control Quality Struct. Beton (RILEM Symp.), p. 267-74, Vol. 1.
8. *De invloed van rookgas-condenswater, afkomstig van HR-ketels, op de levensduur van leidingmaterialen.* (DHV-rapport; onderzoek in opdracht van de NV Nederlandse Gasunie). Groningen, NV Nederlandse Gasunie, maart 1982.
9. Holtschulte, H. (1978). *Practical experiences with the cement-mortar lining of water pipelines.* In: Water Distribution Systems, WRC Conference.