

## Zaprawy odporne na środowiska agresywne

*Mariusz Januszewski*  
*Politechnika Koszalińska*

### 1. Wstęp

Problem utrzymania oraz należytego wykonania obiektów betonowych i żelbetonowych jest w ostatnich latach bardzo istotnym argumentem prowadzącym do tworzenia coraz to nowych, lepszych materiałów. Zagadnienia odpowiedniej ochrony budowli przed ciekłymi środowiskami agresywnymi i czynnikami atmosferycznymi są na tyle istotne, że poświęca się im coraz więcej miejsca w różnego rodzaju publikacjach.

Uszkodzenia betonu najczęściej są spowodowane:

- oddziaływaniem chemicznym (głównie kwasów – soli odladzających, a także chlorków),
- oddziaływaniem mechanicznym,
- szkody spowodowane cyklicznym zamrażaniem i rozmrażaniem.

Wyniki właśnie takich rozważań zaprezentowane w niniejszym opracowaniu są efektem badań własnych autora nad środowiskami agresywnymi i ich wpływem na mikrostrukturę zapraw wykonanych na różnych rodzajach cementów.

Badaniom poddano zaprawy z różnych rodzajów cementów oraz piasku normowego. W składzie zapraw nie używano żadnych dodatków ani domieszek. Był to zabieg celowy, pokazujący który spośród badanych cementów może nosić miano najbardziej uniwersalnego w różnych środowiskach agresywnych. Dla ujednoczenia matrycy cementowej (ta sama baza klinkierowa) wszystkie spoiwa pochodziły z cementowni Ożarów, a ich specyfikację podano poniżej:

- CEM III/A 42,5 HSR/NA (niskoalkaliczny cement hutniczy stosowany jako siarczanoodporny),

- CEM I 42,5 N-HSR/NA (niskoalkaliczny cement portlandzki stosowany jako siarczanoodporny),
- CEM I 42,5 N-MSR/NA (niskoalkaliczny cement portlandzki nazywany „mostowym” stosowany jako chlorkoodporny).

Skład fazowy badanych cementów podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Skład fazowy cementów użytych w badaniach (według producenta)  
**Table 1.** Phase composition of cements used in examinations (according to producer)

Rodzaj cementu	Skład mineralny [%]			
	C <sub>3</sub> S krzemian trójwapniowy	C <sub>2</sub> S krzemian dwuwapniowy	C <sub>3</sub> A glinian trójwapniowy	C <sub>4</sub> AF żelazoglinian czterowapniowy
CEM I 42,5 N-MSR/NA	56,14	18,44	1,43	7,28
CEM I 42,5 N-HSR/NA	58,26	16,12	1,60	6,87
CEM III/A 42,5 HSR/NA	29,29	10,87	4,67	3,21

Budowa mineralna cementu odgrywa zasadniczą rolę we wszystkich wykonywanych badaniach oraz pozostaje w bezpośrednim związku z obrazami mikrostruktury stwardniałych zapraw.

W skład opisywanych cementów wchodzi klinkier portlandzki, gips do 5%, a w cemencie hutniczym żużel wielkopiecowy (materiał odpadowy) w ilości 55-65%. Dodatkowymi składnikami cementu są również anortyt (CAS<sub>2</sub>), galenit (C<sub>2</sub>AS), a także mikrokrzemionka (SiO<sub>2</sub>). Wszystkie składniki główne powodują aktywność żużla w stosunku do innych elementów zapraw. Biorąc pod uwagę, iż w cementach hutniczych zawartość żużla wynosi aż 60%, należy się spodziewać większej odporności ogólnej na środowiska agresywne. Jest to spowodowane tym, że żużel ma naturalną zdolność do wiązania wolnego wapna w procesie hydratacji. Konsekwencją jest powstawanie mniejszych ilości wodorotlenku wapnia, który jest najmniej odpornym składnikiem stwardniałej zaprawy na środowiska agresywne.

## 2. Badania wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na próbkach o wymiarach 4x4x16 cm. Skład procentowy użytych w zaprawach składników był taki sam i wyniósł:

## Zaprawy odporne na środowiska agresywne

- cement 450 kg/m<sup>3</sup>,
- woda 225 kg/m<sup>3</sup>,
- kruszywo 1350 kg/m<sup>3</sup>.

Wskaźnik W/C badanych zapraw był stały i wynosił 0,5. Jest to wartość o tyle istotna, iż dla zapraw badanych w środowiskach agresywnych silnych stanowi graniczą wytyczną do projektowania mieszanek betonowych. Mieszanki w wskaźniku W/C równym 0,55 i większym są traktowane jako nieodporne na działanie środowiska kwasowego i chlorkowego, co praktycznie wyklucza je ze stosowania w opisywanych przypadkach. Wartość wykorzystana w badaniach jest zatem adekwatna do sprawdzenia odporności próbek w stanie obciążenia korozyjnego, ponieważ zaprawy i betony o podanym W/C są wykorzystywane we współczesnym budownictwie, np. oczyszczalni ścieków, a wartości wytrzymałości oraz obrazy mikrostruktury powinny być miarodajne do oceny opisywanych zjawisk.

Dla tak skomponowanych próbek wykonano badania wytrzymałościowe na zginanie i ściskanie po 7, 28, 60, 90 i 180 dniach dojrzewania. Wyniki, które otrzymano zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wyniki badań wytrzymałościowych bez obciążenia korozyjnego  
**Table 2.** Results of compression strength without corrosive environment

Badanie po liczbie dni	CEM III/A 42,5 HSR/NA		CEM I 42,5 N-HSR/NA		CEM I 42,5 N-MSR/NA	
	Zginanie [MPa]	Ściskanie [MPa]	Zginanie [MPa]	Ściskanie [MPa]	Zginanie [MPa]	Ściskanie [MPa]
7	3,32	24,7	3,97	28,1	4,3	27,9
28	5,86	42,8	6,99	48,2	7,09	47,5
60	6,31	44,7	7,76	48,6	7,59	48,7
90	6,87	46,3	8,03	50,3	8,17	51,1
180	7,56	51,3	8,73	54,1	8,52	55,2

Powyższe wyniki wskazują, że zarówno wzrost wytrzymałości na ściskanie jak i zginanie w opisywanym okresie jest zdecydowanie najniższy dla cementu hutniczego pomimo tej samej klasy wytrzymałościowej zastosowanego cementu. Powodem takiego stanu rzeczy może być niska zawartość C<sub>3</sub>S (tabela 1) odpowiadająca za szybki wzrost wytrzymałości początkowej. Różnice są jednak nieduże i mieszczą się w granicach błędu statystycznego (średnio 6%).

### 3. Odporność korozyjna badanych zapraw

W celu dokonania oceny odporności korozyjnej badanych zapraw, sporządzono następujące roztwory agresywne:

- roztwór kwasowy (środowisko soli odładzających) (HCl) o pH = 3,0,
- roztwór silnie siarczanowy ( $\text{SO}_4^{2-}$  o stężeniu 4000 mg/l),
- roztwór silnie amonowy ( $\text{NH}_4^+$  o stężeniu 700 mg/l).

Po 28 dniach dojrzewania w komorze klimatycznej próbki umieszczono w roztworach agresywnych na okres 28, 60, 90 i 180 dni, po których to odpowiednio dokonano oznaczeń wytrzymałościowych na ściskanie i zginanie. W tym samym czasie dokonano odczytu wytrzymałości próbek świadków umieszczonych uprzednio na analogiczny czas w środowisku  $\text{H}_2\text{O}$ . Wyniki badań zestawiono w tab. 3.

Wartości zestawione w tabeli 3 pozwoliły na opracowanie wskaźnika korozyjnego dla zapraw w poszczególnych środowiskach agresywnych według zależności:

$$\text{KOR} = f_{\text{H}_2\text{O}} / f_{\text{środ. agres.}}$$

Porównania wartości bazowych z wynikami badań po obciążeniu środowiskiem agresywnym dokonano na podstawie wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie. Ze względu na ograniczoną objętość opracowania, poniżej na rys. 1 pokazano jedynie ważniejsze wyniki dla wszystkich badanych środowisk.

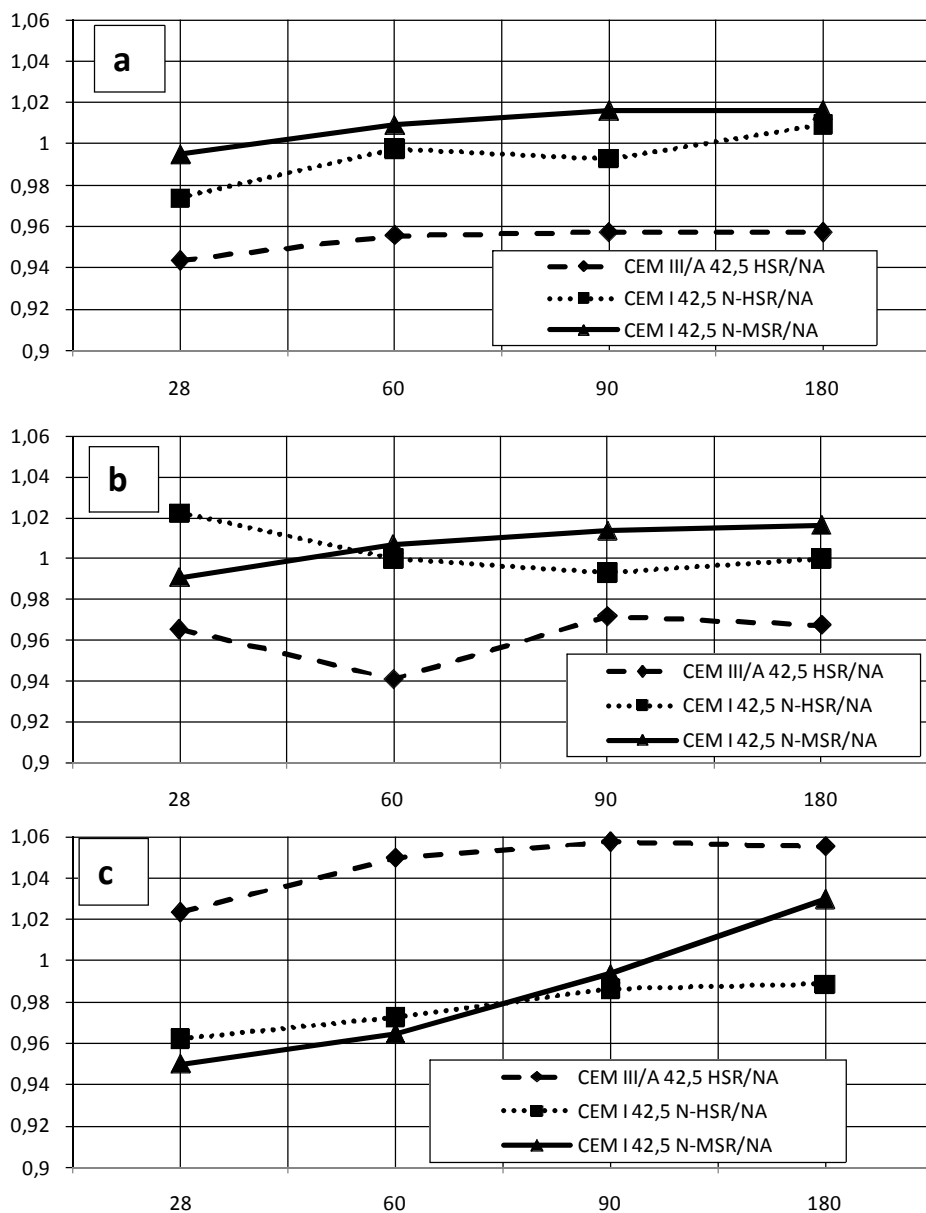
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I posiadają lepszą odporność na środowisko siarczanowe niż zaprawy z cementu hutniczego CEM III. Należało się tego spodziewać zważywszy, iż producent właśnie te dwa rodzaje cementów sugeruje jako materiał odporny na siarczany.

Należy zaznaczyć, iż podany wskaźnik KOR nie jest wartością normową, a jedynie porównawczą, przyjętą przez autora w celu weryfikacji wyników badań.

**Tabela 3.** Wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek umieszczonych w środowiskach agresywnych (zginanie – wartość górna, ściskanie – wartość dolna) [MPa]

**Table 3.** Compression and bending strength of samples placed in aggressive environment (bending – upper value, compression – lower value) [MPa]

Rodzaj środowiska	CEM III/A 42,5 HSR/NA				CEM I 42,5 N-HSR/NA				CEM I 42,5 N-MSR/NA			
	28 dni	60 dni	90 dni	180 dni	28 dni	60 dni	90 dni	180 dni	28 dni	60 dni	90 dni	180 dni
Próbki świadki w H <sub>2</sub> O	6,02	6,88	7,58	8,01	5,27	6,92	7,21	8,12	6,12	6,78	7,92	8,62
	41,7	43,1	44,8	45,9	41,2	42,7	43,3	45,8	42,3	44,2	45,1	46,9
HCl pH = 3,0	6,48	7,34	7,69	8,37	5,02	5,77	5,92	5,81	6,07	6,12	6,28	6,54
	44,2	45,1	46,8	49,8	42,3	42,8	44,8	44,3	42,5	43,8	44,2	44,5
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> 4000 mg/l	6,52	7,48	7,52	6,97	5,58	6,98	7,32	8,03	6,01	6,37	6,24	6,12
	43,9	44,7	45,1	43,2	42,8	43,9	45,2	46,5	41,3	42,1	41,7	41,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 700 mg/l	6,28	6,87	7,03	7,00	5,98	6,12	6,18	6,16	5,72	5,98	6,15	6,58
	43,2	45,8	46,1	46,0	40,3	42,7	43,7	44,1	42,7	43,9	44,0	43,8



**Rys. 1.** Wskaźniki korozyjne KOR dla próbek ściskanych po środowisku korozyjnym: a – HCl, b – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, c – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

**Fig. 1.** KOR corrosion indicators for samples compressed in a corrosive environment a – HCl, b – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, c – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

W pozostałych dwóch przypadkach cement hutniczy osiąga dużo lepsze rezultaty niż zaprawa z cementów portlandzkich. Wskaźniki KOR dla środowiska chlorkowego oraz amonowego pokazują, iż po 90 dniach przebywania w tych środowiskach agresywnych nie obserwujemy dla zapraw z CEM III spadków wytrzymałości. Oznacza to, że zaprawa osiągnęła poziom stabilizacji i dalsza destrukcja ma minimalny charakter. Można domniemywać, iż zakończenie procesu hydratacji oraz początkowa faza destrukcji chlorkowej czy amonowej wytrąciła kryształy, które uszczelniają mikrostrukturę zapraw i zapobiegają przedostawaniu się cząstek agresywnych, a tym samym tworzą barierę ochronną. Aby potwierdzić te domysły wykonano badania mikrostrukturalne wszystkich badanych próbek.

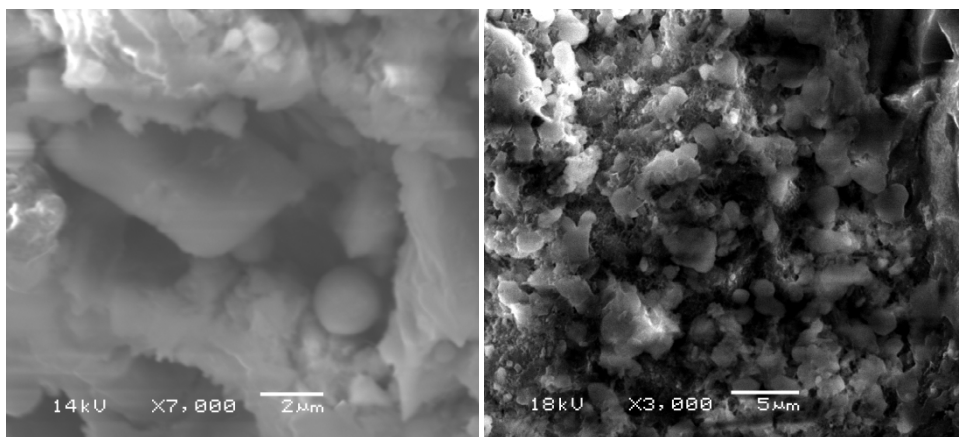
#### **4. Wyniki badań mikroskopowych**

Badania zostały wykonane mikroskopem skaningowym typ JEOL 5500. Próbki do badań zostały oczyszczone z wolnych nalotów i napyłone warstwą złota dla uniknięcia odbłasków podczas badania. Próbek do badań nie szlifowano, natomiast obserwowane powierzchnie to naturalne przełomy powstałe w wyniku rozkruszenia próbki po uprzednim umieszczeniu w ciekłym azocie. Obserwacji i zdjęć dokonywano w głębokiej oraz niskiej próżni (środowiska SEI oraz BEI) dla napięcia przyspieszającego od 14 do 22 kV. Dostępne możliwe powiększenie robocze wynosiło do 10 000 razy. Wybrane zdjęcia skaningowe pokazano na fotografiach.

Analiza zdjęć z każdej partii próbek umieszczonych w środowiskach agresywnych wykazała bardziej zwartą strukturę zapraw z CEM III/A. Jest to spowodowane występowaniem znikomych ilości  $\text{Ca(OH)}_2$  i niewielkich ilości soli Friedla. Mikrostruktura krystaliczna jest przez to bardziej upakowana poprzez dokładne wykształcenie się form pohydratacyjnych. Dla próbek zanurzonych w środowisku chlorkowym oraz amonowym charakterystycznym jest fakt występowania niewielkiej ilości krótkowłóknistego ettryngitu oraz brak głębokich porów powstałych po wypłukanych związkach wapnia. Próbki poddane obciążeniu siarczanowemu wykazywały duże zagęszczenie monosiarczanów, niewielkich ilości ettryngitu oraz dużej ilości faz żelowych tobermorytowych CSH, które jednak charakteryzowały się mniejszym zagęszczeniem niż w przypadku cementów portlandzkich.

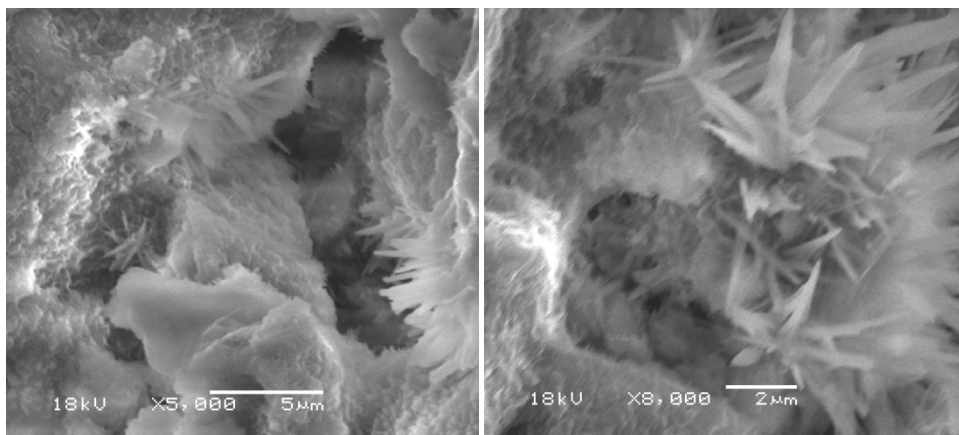
Zaprawy z cementów portlandzkich doskonale poradziły sobie z agresją siarczanową. Było to spowodowane występowaniem przede wszystkim w mikrostrukturze materiałów monosiarczanów. Zaobserwować można było duże ilości faz drobnokrystalicznych, nieduże ilości ettryngitu, częściowo rozłożonego  $\text{Ca(OH)}_2$ , faz tobermorytowych oraz pierwotnych faz alitu i belitu w zwartej strukturze kamienia cementowego. Jednak próbki poddane obciążeniu chlorkowemu i amonowemu charakteryzowały się już dużą ilością długowłóknistego

ettryngitu oraz rozluźnionymi skupiskami żelu CSH, a także solą Friedla i miejscami dużymi skupiskami  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , co w przypadku oddziaływania środowiska agresywnego nie jest rzeczą pożądaną ze względu na szybki rozkład tych związków na różnych etapach czasu trwania. Powoduje to powstawanie jeszcze większej porowatości mikrostruktury oraz sprzyja wnikaniu związków agresywnych w głąb zaprawy.



Zaprawy z cementu hutniczego CEM III w środowisku siarczanowym (**fot. 1**) oraz chlorkowym (**fot. 2**).

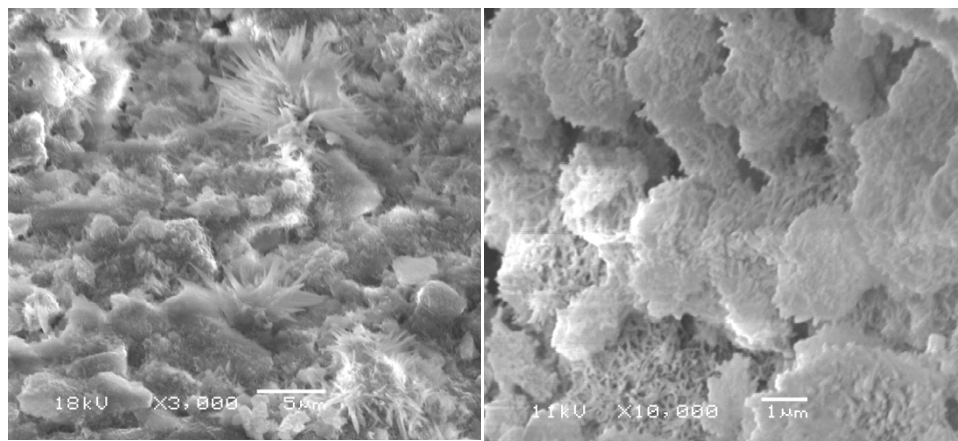
Mortars from metallurgical cement CEM III in a sulfate environment (**Photo 1**) and a chlorine environment (**Photo 2**).



Zaprawy z cementu portlandzkiego HSR w środowisku amonowym (**fot. 3**) oraz siarczanowym (**fot. 4**).

Mortar from Portland cement HSR in an ammonium environment (**Photo 3**) and in a sulfate environment (**Photo 4**)





Zaprawy z cementu portlandzkiego MSR w środowisku chlorkowym (fot. 5) oraz siarczanowym (fot. 6).

Mortar from Portland cement MSR in a chloride environment (Photo 5) and in a sulfate environment (Photo 6).

## 5. Wnioski końcowe

Wyniki badań wytrzymałościowych oraz mikrostrukturalnych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wszystkie spośród badanych zapraw wykazały odporność na zadane środowiska agresywne. Na agresję siarczanową lepszymi okazały się zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I. Odpornością na pozostałe rodzaje agresji (chlorkową oraz amonową) wykazała się jednak zaprawa z cementu hutniczego CEM III. Można zatem uznać, że cement hutniczy jest bardziej wszechstronnym inhibitorem korozji niż pozostałe badane spoiwa.
2. Cement hutniczy na skutek reakcji powierzchniowych związanych z hydratacją oraz wypełnianiem się porów i kapilar przez pęczniejące sole zagęszcza swoją mikrostrukturę tworząc szczelny pancerz utrudniający penetrację związków agresywnych. Między 90 i 180 dniem dojrzewania zaprawa na bazie CEM III osiąga maksymalny stopień uszczelnienia powierzchniowego.
3. Cementy portlandzkie siarczanoodporne HSR oraz MSR poprzez dodatek mikrokrzemionki w składzie chemicznym uzyskują lepsze wyniki w przypadku korozji siarczanowej, lecz gorsze w pozostałych przypadkach. Nie można ich zatem uznać za cementy o wszechstronnym zastosowaniu.
4. Zaprawy z cementu portlandzkiego uzyskują większą wytrzymałość po zakończonym procesie hydratacji bez kontaktu ze środowiskiem agresywnym (po około 90 do 180 dni) niż zaprawy z cementu hutniczego. Powodują to warunki laboratoryjne, które są nieosiągalne w rzeczywistości, ponieważ

nawet wpływ wilgoci z otoczenia, czy warunków ekspozycji powoduje narażenie obiektu na czynniki agresywne.

5. Cement hutniczy poprzez swoją uniwersalność odporności staje się być doskonałą alternatywą dla powszechnie stosowanych cementów portlandzkich w zakresie budownictwa drogowego, mostowego, oczyszczalni ścieków oraz budownictwa wiejskiego, w których występuje różnorodność występowania czynników agresywnych.

## Literatura

1. **Jasiczak J., Łowińska Kluge A.:** *Odporność na agresję chemiczną zapraw wykonanych z cementu CEM III/A*. Sympozjum Naukowo-Techniczne, Poznań 1997.
2. **Jasiczak J., Łowińska Kluge A.:** *Cement hutniczy – efektywny materiał wiążący w budowie oczyszczalni ścieków*. II Sympozjum Naukowo-Techniczne, Poznań 1998.
3. **Kurdowski W.:** *Chemia cementu*. PWN Warszawa 1991.
4. **Praca zbiorowa pod red. Paszczenki A.A.:** *Nowe cementy*. Arkady, Warszawa 1984.
5. **Peukert S.:** *Cementy powszechnego użytku i specjalne*. Polski Cement, Kraków 2000.

## Mortars Resistant to Aggressive Environments

### Abstract

This paper presents the results of the investigations of concrete on the basis of various cements available on the building market and subject to the influence of various aggressive environments (chloride, sulfate and ammonium). Considering a wide scale of the issue, attention was paid to basic tests (compression and bending) of samples after 28, 60, 90 and 180 days of their stay in an aggressive environment.

The tests demonstrated that the phase composition of cements, and especially of the main components (alite, belite, celite and brownmillerite) have a fundamental influence on the durability of concrete exposed to any aggression. The images of the microstructure show differences in the created post-hydration forms and suggest the influence of aggressive environments on the cement stone set. Small quantities of calcium hydroxide and Friedel's salt have an advantageous influence on the effectiveness of the protection of concrete by a significant concentration of the microstructure and smaller pores in the material. As consequence, the possibility is limited for aggressive ions to penetrate deeper parts of the materials, which results in its better protection. Another conclusion from the investigations carried out is the greatest versatility of the application of CEM III/A 42,5 HSR/NA metallurgical cement, whose application with a low content of lime tri-carbonate silicate on the level of 29.29 per cent and a relatively large content of lime tri-carbonate aluminate (4.67%) gives statistically the best results in the form of concrete protection from among all the cements tested.