

Odporność na korozję siarczanową zapraw na cementach zawierających popiół lotny wapienny

Mgr inż. Monika Dąbrowska, dr hab. inż., prof. PŚI. Zbigniew Giergiczny,
Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wprowadzenie

Popiół lotny wapienny jest ubocznym produktem spalania węgla brunatnego w paleniskach konwencjonalnych. Polska energetyka jest jednym z największych producentów tego popiołu w Europie, przy czym tylko 1% jest zagospodarowywane [1]. Obecnie, ze względów ekonomicznych i ekologicznych w produkcji cementu stosuje się dodatki mineralne w charakterze składnika głównego cementu. Jednym z nich jest popiół lotny wapienny oznaczony w normie PN-EN 197-1:2012 [2] symbolem W. Nie jest on szeroko stosowany w produkcji cementu z powodu dużej zmienności składu chemicznego i właściwości fizycznych [3, 4]. Zagadnieniem odporności na korozję siarczanową zapraw wykonanych z cementów zawierających popiół lotny wapienny zajmowało się niewielu badaczy, m.in. Chindaprasirt i in. [5] oraz Sumer [6]. W ramach projektu badawczego POIG 01.01.02-24-005/09 [7] podjęto badania mające na celu ocenę przydatności popiołu lotnego wapiennego w produkcji cementu i betonu [8-10]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań odporności na korozję siarczanową zapraw wykonanych z cementów zawierających w swoim składzie popiół lotny wapienny.

2. Skład i właściwości badanych cementów oraz metodyka badawcza

Skład chemiczny składników cementów przedstawiono w tabeli 1. Do sporządzenia cementów użyto 3 różnych

klinkierów portlandzkich. Klinkier 3 o zawartości glinianu trójwapniowego C_3A równej 1,7% (obliczonej ze wzorów Bogue'a) spełniał wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [2] dla klinkieru do produkcji cementu portlandzkiego odpornego na siarczany – CEM I SR 3. Z kolei klinkier 1 i 2 zawierały ok. 10% C_3A . Cementy z klinkierów 1 i 3 przygotowano przez homogenizację wcześniej zmielonych składników, natomiast cement z klinkieru 2, oznaczony jako CEM II/B-W1 (WP), uzyskano poprzez wspólny przemiał składników. Z siarczanoodpornego klinkieru 3 SR sporządzono cement oznaczony jako CEM II/B-W1 SR. Do produkcji cementów użyto popiołów lotnych wapiennych z 3 partii, które zastosowano w dwóch odmianach: w stanie dostawy – oznaczone jako W1, W2, W3 i po zmieleniu – oznaczone jako W1+, W2+, W3+. Popioły z tych partii charakteryzowały się różną zawartością tlenu wapnia CaO i wolnego tlenu wapnia CaO_w (tab. 1) oraz różną powierzchnią właściwą. Przygotowano 9 cementów, których skład oraz właściwości fizyczne i mechaniczne przedstawiono w tabeli 2.

Badanie odporności na agresję siarczanową wykonano według metodyki badawczej podanej w normie PN-B-19707:2003, zał. C [11]. Badania prowadzono w temperaturze $8^\circ C$ i $20^\circ C$. Wielkość ekspansji liniowej mierzono na stwardniałych beleczkach, o wymiarach $20 \times 20 \times 160$ mm, wykonanych z zaprawy normowej przygotowanej wg PN-EN 196-1:2006 [12]. Próbkę poddawano działaniu roztworu siarczanu sodu Na_2SO_4 o stężeniu jonów siarczanowych SO_4^{2-} równym $16 \pm 0,5$ g/dm³. Zaprawę z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R traktowano jako zaprawę odniesienia.

Tabela 1. Skład chemiczny składników cementów

Rodzaj składnika cementu	Zawartość składnika [%]										
	St. praż.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _w	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl-
Klinkier 1 (KL 1)	0,2	21,7	5,6	2,8	66,3	–	1,4	0,8	0,1	0,6	0,03
Klinkier 2 (KL 2)	0,4	22,7	4,9	2,4	66,7	–	1,0	0,4	0,4	0,4	–
Klinkier 3 SR (KL 3)	0,3	20,7	4,6	6,1	65,3	–	1,7	0,2	0,3	0,1	0,01
Popiół wapienny (W1), (W1+)	2,4	33,5	18,6	6,0	30,5	2,9	2,4	4,4	0,3	0,1	0,01
Popiół wapienny (W2), (W2+)	2,7	45,2	20,8	4,6	20,6	1,2	1,5	3,0	0,2	0,2	0,01
Popiół wapienny (W3), (W3+)	3,6	38,6	27,9	6,6	19,0	0,8	1,9	1,6	0,2	0,1	0,01

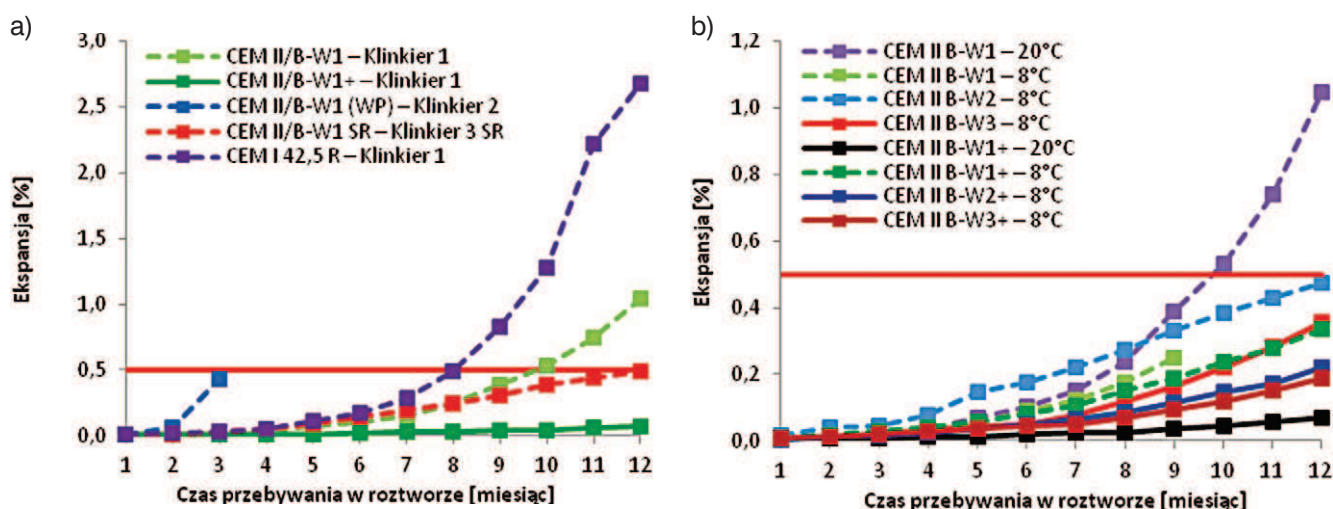
Tabela 2. Skład i właściwości badanych cementów

Lp.	Rodzaj cementu	Zawartość składnika [%]		Gęstość [g/cm ³]	Pow. własc. [cm ² /g]	Wytrzym. na ścisk. po 28 dniach [MPa]	
		CEM I 42,5 R z klinkieru 1	popiół W lub W+				
1	CEM I 42,5 R	100,0	–	3,11	3610	48,4	
2	CEM II/B-W1	70,0	30,0 W1	2,95	3670	48,6	
3	CEM II/B-W1+	70,0	30,0 W1+	3,01	4120	56,8	
4	CEM II/B-W2	70,0	30,0 W4	3,03	3750	42,0	
5	CEM II/B-W2+	70,0	30,0 W4+	2,96	3810	49,2	
6	CEM II/B-W3	70,0	30,0 W5	2,96	3730	46,0	
7	CEM II/B-W3+	70,0	30,0 W5+	2,98	4390	52,7	
Lp.	Rodzaj cementu	Klinkier 2 lub 3	Gips	Popiół W lub W+	Gęstość [g/cm ³]	Pow. własc. [cm ² /g]	Wytrzym. na ścisk. po 28 dniach [MPa]
8	CEM II/B-W1 (WP)	67,7 KL2	3,3	29,0 W1	2,98	4030	49,9
9	CEM II/B-W1 SR	66,5 KL3	3,5	30,0 W1	3,02	3490	43,4

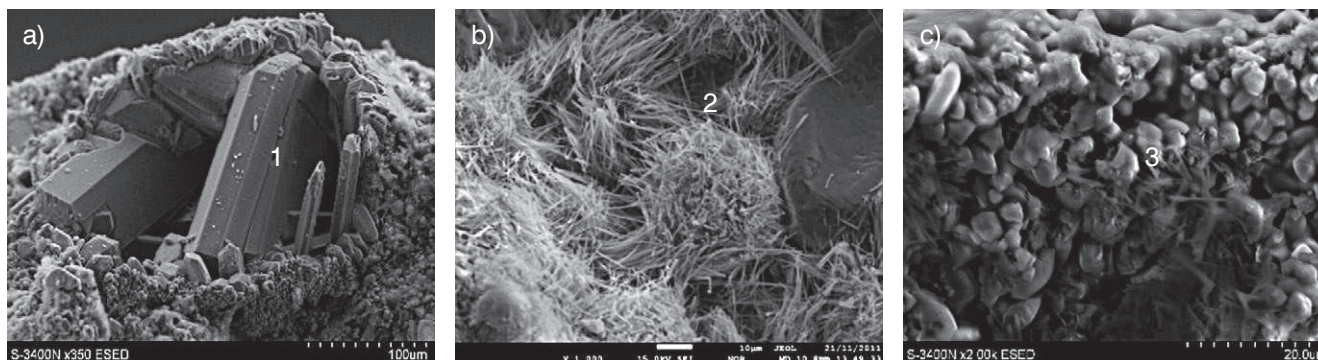
3. Wyniki badań i ich omówienie

Na rysunku 1a przedstawiono wielkość ekspansji cementów wykonanych z partii 1 popiołu lotnego wapiennego. Badania prowadzono w temperaturze 20°C. Na wykresie linią ciągłą oznaczono cementy, które pomyślnie przeszły badanie, natomiast linią przerywaną – te, których nie można uznać za odporne na działanie jonów SO₄²⁻. Dla cementów wyprodukowanych z jednego rodzaju klinkieru (klinkier 1) popiół lotny wapienny korzystnie wpłynął na odporność na korozję, w porównaniu do cementu CEM I 42,5 R. Kurdowski [13] stwierdził, że gdy w zaczynie obecne są nieprzereagowane ziarna spoiwa, to hydratyzując w późniejszym czasie wypełniają one mikropęknięcia powstałe podczas procesów korozyjnych i dochodzi do zahamowania procesów niszczenia betonu. Taka sytuacja występuje w przypadku cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego. Przepuszczalnie podobne właściwości posiadają ce-

menty z dodatkiem popiołu wapiennego, gdyż skład ich fazy szklistej jest zbliżony do składu szkła w żużlach wielkopieczowych [13]. Zmieszanie popiołu bardzo korzystnie wpłynęło na ograniczenie ekspansji badanych próbek, co zgadza się z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [14, 15]. Najlepszą odporność na agresję chemiczną uzyskały próbki wykonane z zaprawy z cementu CEM II/B-W1+, gdzie wprowadzono 30% zmiełonego popiołu lotnego wapiennego. Należy to wiązać z wyższą aktywnością tego popiołu [3, 9]. Najważniejszym czynnikiem wpływającym na odporność na agresję chemiczną miał rodzaj użytego klinkieru (rys. 1a). Zaprawa z cementu CEM II/B-W1 (WP) wytworzonego z klinkieru 2 (o zawartości C₃A równej 8,9%) najszybciej uległa destrukcji – po 3 miesiącach. Po upływie 1 roku, zaprawa z cementu CEM II/B-W1 SR z klinkieru 3 SR (odpornego na siarczany), wykazała najmniejszą ekspansję. Co ciekawe, zaprawa z cementu z klinkieru 1 (o zawartości C₃A równej 10,1%) przez pierwsze



Rys. 1. a) ekspansja badanych cementów w 20°C; b) ekspansja badanych cementów w 8°C



Rys. 2. Typowe produkty korozji: gips (pkt 1), ettringit (pkt 2) i kalcyt (pkt 3)

8 miesięcy charakteryzowała się mniejszą ekspansją niż zaprawa z cementu z klinkieru 3 SR. Mehta [16] uważa, że poprawa odporności na agresję chemiczną kompozytów cementowych zawierających popiół lotny zależy od zawartości i odmiany polimorficznej faz glinianowych obecnych w klinkierze oraz od czasu ekspozycji. W cementach zawierających odmianę regularną C_3A tworzy się więcej ettringitu wtórnego (odpowiedzialnego za zniszczenie kompozytu), niż w cementach zawierających odmianę jednoskośną lub rombowa.

Na rysunku 1b porównano wielkość ekspansji badanej w temperaturze $8^\circ C$ zapraw wykonanych z cementów CEM II/B-W i CEM II/B-W+ zawierających popioły lotne wapienne o różnym składzie chemicznym (tab. 1). Najmniejszą odpornością na korozję siarczanową wykazały próbki zawierające popiół lotny wapienny z partii 1, natomiast cementy z popiołem z partii 3 można uznać za odporne na siarczaną w temperaturze $8^\circ C$. Ich ekspansja była mniejsza niż 0,5%, a na powierzchni próbek nie wystąpiły żadne spękania. Porównując zawartość tlenu wapnia CaO i wolnego tlenu wapnia CaO_w w popiołach (tab. 1) można zauważyć, że popiół z partii 3, o najniższej zawartości tych składników, w największym stopniu poprawił odporność na korozję siarczanową. Według raportu American Concrete Institute [14] popioły o mniejszej zawartości CaO w większym stopniu poprawiają odporność na korozję siarczanową. Na rysunku 1b zamieszczono także dla porównania ekspansję cementów CEM II/B-W1 i CEM II/B-W1+ badanych w temperaturze $20^\circ C$. Korozja siarczanowa stanowi swojego rodzaju wyjątek, gdyż przyspiesza w niskich temperaturach. Jak można zaobserwować, ekspansja w $8^\circ C$ zwiększyła się i dla cementu CEM II/B-W1 doszło do destrukcji po 9 miesiącach.

Po przeprowadzeniu badań z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej XRD i badań mikrostrukturalnych z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego SEM stwierdzono, że głównymi produktami korozji były gips i ettringit (rys. 2). W wyniku równoczesnego przebiegu karbonatyzacji obecny był także kalcyt. Podobnie jak w pracy [5], stwierdzono strefowe zmiany składu fazowego związane ze zmniejszającym się stężeniem jo-

nów SO_4^{2-} . Przy powierzchni zewnętrznej obecny był gips, a dopiero głębiej znajdowała się strefa wzbogacona w ettringit. Nie występuje on w warstwach przypowierzchniowych, ponieważ szybko ulega karbonatyzacji [17], o czym świadczy obecność kalcytu we wszystkich próbkach. Nie stwierdzono obecności portlandytu $Ca(OH)_2$ w strefie przypowierzchniowej, ponieważ uległ on całkowitemu przereagowaniu. Jest on najmniej odporny na korozję chemiczną i najszybciej reaguje z agresywnym medium. W próbkach badanych w temperaturze $8^\circ C$ stwierdzono analogiczne produkty korozji.

4. Podsumowanie

Podsumowując zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki badań, można zauważyć, że:

- Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność na agresję siarczanową zależał od: temperatury w jakiej prowadzono badania, składu chemicznego i mineralnego klinkieru oraz składu chemicznego popiołu z jakich wykonano cementy, a także od postaci stosowanego popiołu: w stanie dostawy W lub poddanego aktywacji mechanicznej W+.
- Dodatek popiołu lotnego wapiennego ograniczył negatywne skutki związane z procesem korozji siarczanowej, przy czym bardziej efektywne było stosowanie mielonego popiołu w składzie cementu.
- Postęp korozji był większy w przypadku przebywania badanych zapraw w niskiej temperaturze ($8^\circ C$).
- Popiół lotny wapienny o najniższej zawartości związków wapnia w największym stopniu poprawił odporność badanych cementów na korozję siarczanową.
- Głównymi produktami korozji siarczanowej były gips i ettringit.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Informator „Działalność PGE Elektrowni Bełchatów w dziedzinie ochrony środowiska 2007”
- [2] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [3] Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Wydaw. Politechniki Krakowskiej,

Kraków 2006

[4] Papayianni I., Tsimas S., Moutsatsou A., Standardization aspects concerning high calcium fly ashes, Word of Coal Ash Conference, Lexington 2009

[5] Chindapasirt P., Kanchanda P., Sathonsaowaphak A., Cao H. T., Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice fly ash, *Construction and Building Materials*, vol. 21, 2007, pp. 1356–1361

[6] Sumer M., Compressive strength and sulfate resistance properties of concrete containing Class F and Class C fly ashes, *Construction and Building Materials*, vol. 34, 2012, pp. 531–536

[7] Studium wykonalności dla Projektu PO IG nr POIG 01.01.02–24–005/09 Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego

[8] Politechnika Śląska, strona Projektu PO IG nr POIG 01.01.02–24–005/09 Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego, www.smconcrete.polsl.pl/raporty

[9] Dziuk D., Giergiczyński Z., Pużak T., Sokołowski M., The influence of grinding on the efficiency of mineral additives in the composition of cement and concrete, *Materiały konferencyjne „Non-Traditional Cement and Concrete”* – Brno 2011, pp. 465–477

[10] Gołaszewski J., Giergiczyński Z., Cygan G., Dziuk D., The effect of high calcium fly ash on the formation of cement properties with its participation, *Materiały konferencyjne 13th International Congress on the Chemistry of Cement – Madryt 2011*, pp. 5

[11] PN-B-19707:2003 Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności. Załącznik C: Oznaczenie odporności cementu na agresję siarczanową

[12] PN-EN 196–1:2006 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczenie wytrzymałości

[13] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa, Polski Cement, Kraków 2010

[14] ACI Committee 232 (232.2R-96), Use of fly ash in concrete, Farmington Hill, American Concrete Institute, 1996

[15] Chindapasirt P., Homwuttivong S., Sirivivatnanon V., Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pp. 1087–1092

[16] Mehta P. K., Sulfate attack in marine environment, w: *Materials science of concrete: sulfate attack mechanisms*, pod red. Marchand J. i Sklany J., The American Ceramic Society, Westerville, 1999

[17] Duval R., Hornain H., La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives, w: *La durabilité des bétons*, pod red. Baron J. i Ollivier J.-P., Presses Ponts et Chaussées, Paris, 1992

Badania realizowane w ramach Projektu PO IG nr POIG 01.01.02–24–005/09 Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego.

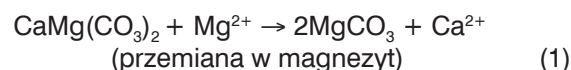
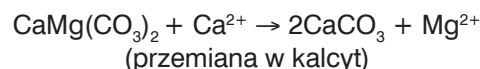
Wpływ siarczanu sodu i magnezu na trwałość betonów z kruszywem węglanowym

Dr inż. Dominika Dębska, Wydział Inżynierii Lądowej, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych i Ochrony Budowli, Politechnika Krakowska

1. Wprowadzenie

Stosowanie kruszyw węglanowych do wykonywania betonów konstrukcyjnych może wiązać się z niebezpieczeństwem wystąpienia reakcji korozyjnych w okresie użytkowania budowli. W środowisku wilgotnym, można spodziewać się zarówno pęcznienia kruszyw prowadzącego do ekspansji betonu, jak i interakcji pomiędzy kruszywem – w szczególności dolomitowym – a spoiwem, która również przyczynia się do zniszczenia kompozytu cementowego. Zjawisko to znane jest jako reakcje typu AAR (*alkali-aggregate reaction*). Jako główną przyczynę podaje się tu oddziaływanie między alkaliowymi zawartymi w cemencie i reaktywnym kruszywem. Część badaczy uznaje także, że odmianą reakcji AAR są reakcje typu ACR (*alkali-carbonate reaction*).

Dedolomityzacja kruszyw dolomitowych i wapieni dolomitycznych zachodzi w przyrodzie zgodnie z równaniami (1). Wiąże się ona z przeobrażeniem dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) w kalcyt (CaCO_3) lub magnezyt (MgCO_3).



W naturalnym otoczeniu, reakcje (1) zachodzą blisko lub na powierzchni ziemi, gdzie ciśnienie CO_2 i temperatura są relatywnie niskie. Kalcytyzacji kruszyw [1] można się spodziewać w przypadku oddziaływania swobodnego przepływu roztworów porowych o wysokim stężeniu jonowym $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Natomiast przeobrażenia