

# Tekstura zaprawy poddanej procesowi degradacji w kominie murowanym

Dr inż. Teresa Stryszewska, Katedra Technologii Materiałów i Ochrony Budowli, Politechnika Krakowska, dr inż. Stanisław Kańka, Laboratorium Badawcze Materiałów i Konstrukcji Budowlanych, Politechnika Krakowska

## 1. Wprowadzenie

Obecnie eksploatowane kominie murowane pochodzą z początku XX lub nawet końca XIX wieku. Do ich budowy stosowano cegłę zwykłą albo cegłę kominówkę. Kształtki te spajano zazwyczaj zaprawami wapienno-cementowymi o niskiej zawartości cementu lub zaprawami wapiennymi.

Pod wpływem oddziaływania agresywnych składników odprowadzanych spalin w materiałach, z których wykonywano kominie murowane wraz z upływem czasu eksploatacji, zachodzą procesy degradacji między innymi charakterystyczne dla korozji kwasowej i siarczanowej [1, 2, 3, 4]. Dotyczy to zarówno cegły ceramicznej jak i materiału spoinującego, przy czym materiałem mniej odpornym na działanie tego środowiska jest zaprawa. W obecności wilgoci gazowe składniki spalin takie jak tlenki siarki, azotu i chloru sprzyjają tworzeniu się środowiska o charakterze silnie kwasowym. W wyniku wieloletniego oddziaływania takiego środowiska w materiale powstają dobrze rozpuszczalne produkty korozji kwasowej. Ze spoiwa wypłukaniu ulega wodorotlenek wapnia, następuje rozkład węglanu wapnia oraz fazy CSH [5]. Ponadto w wyniku korozji siarczanowej powstają przede wszystkim trudno rozpuszczalne związki o charakterze ekspansywnym. Powstałe produkty korozji zwłaszcza trudno rozpuszczalne kumulują się w porowatej teksturze zaprawy [6]. Efektem są istotne zmiany prowadzące do degradacji zapraw w tego typu konstrukcjach. Na rysunku 1 przedstawiono gło-

wicę komina murowanego, gdzie od wnętrza widoczne są ubytki materiału spoinującego, natomiast od zewnątrz postępująca degradacja spoin.

Celem podjętych badań było określenie zmian zachodzących w teksturze zapraw w tego typu obiektach w wyniku wieloletniej eksploatacji. W artykule szczególną uwagę zwrócono na zmiany struktury porowatości oraz powiązaną z tym mikrostrukturę. Badaniem objęto zaprawę pochodzącą z komina murowanego eksploatowanego od początku lat trzydziestych ubiegłego wieku. Tekstura obejmuje opis makroskopowy materiału, uziarnienie i strukturę porowatości. Niektóre cechy z tej grupy właściwości są wspólne z mikrostrukturą, która jest charakteryzowana między innymi przez skład fazowy, domieszki, gęstość, skład granulometryczny, porowatość całkowitą i zamkniętą, wymiary porów, przepuszczalność dla gazów, wymiar ziaren, wymiary faz krystalicznych i bezpostaciowych, kształt i rozmieszczenie porów oraz obecność rys [7].

## 2. Wyniki badań struktury porowatości

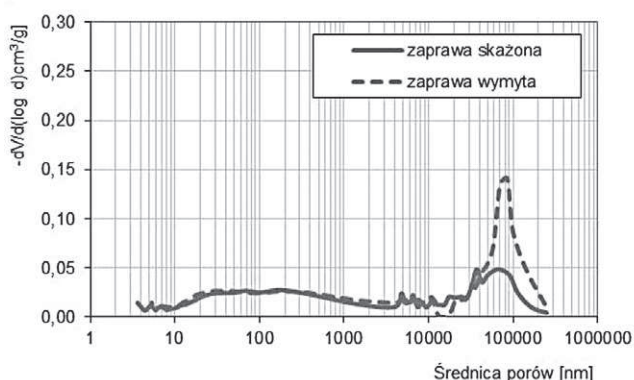
W celu poznania podstawowych właściwości fizycznych mających bezpośredni związek ze strukturą porowatości analizowanych zapraw wykonano badania, których zakres obejmował oznaczenie w piknometrze helowym gęstości rzeczywistej na materiale sproszkowanym oraz gęstości szkieletu na materiale nienaruszonym. Określono również gęstość objętościową zaprawy. Na tej



**Rys. 1.**  
Ubytki  
zaprawy  
w kominie  
murowanym

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizyczne zaprawy

Właściwość	Zaprawa skażona	Zaprawa wypłukana
Gęstość rzeczywista [g/cm <sup>3</sup> ]	2,716	2,666
Gęstość szkieletu [g/cm <sup>3</sup> ]	2,700	2,637
Gęstość objętościowa [g/cm <sup>3</sup> ]	1,997	1,926
Porowatość całkowita [%]	26,47	27,76
Porowatość otwarta [%]	25,88	26,67
Porowatość zamknięta [%]	0,59	1,08

**Rys. 2.** Krzywe populacyjne rozkładu objętości porów zaprawy

podstawie wyznaczono porowatość całkowitą, otwartą i zamkniętą. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Metodą porozymetrii rtęciowej wykonano oznaczenie struktury porowatości badanych zapraw [6]. Następnie zaprawy te poddano procesowi perkolacji w aparacie Soxhleta. Celem było wypłukanie nagromadzonych substancji i produktów korozji w porowatej strukturze.

Po procesie perkolacji ponownie wykonano oznaczenia gęstości i struktury porowatości. Porównanie uzyskanych w ten sposób wyników badań pozwoliło na określenie stopnia wypełnienia porów produktami korozji rozpuszczalnymi w wodzie oraz substancjami pochodzącymi z odprowadzanych spalin. Na tej podstawie

**Tabela 2.** Kategoryzacja porów zaprawy

Kategoria porów	Objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	
	zaprawa skażona	zaprawa wypłukana
> 100 000 nm	0,0035	0,0177
100 000 ÷ 40 000 nm	0,0180	0,0360
40 000 ÷ 100 nm	0,0498	0,0494
< 100 nm	0,0258	0,0279
Sumaryczna objętość makroporów	0,0971	0,1310

wskazano kategorie porów, które stanowią priorytetowe miejsce ich kumulacji w zaprawie. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Na podstawie uzyskanych krzywych populacyjnych dokonano kategoryzacji porów w badanym materiale. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Sumaryczna objętość porów w zaprawie wypłukanej była niespełna 1,5 razy większa niż w zaprawie skażonej. Świadczy to o procesie gromadzenia produktów korozji i innych składników odprowadzanych spalin w porach tego materiału. Kategoryzacja porów zaprawy skażonej oraz wypłukanej pozwoliła na wskazania wielkości porów, w których następuje proces kumulacji. Wykorzystując krzywe populacyjne, pory podzielono na cztery kategorie. Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że głównym miejscem kumulacji były pory o średnicy powyżej 40 000 nm. Objętość porów w kategorii powyżej 100 000 nm w zaprawie wypłukanej była pięć razy większa niż w zaprawie skażonej, a w kategorii porów od 40 000 do 100 000 nm – dwa razy większa. Objętość porów w pozostałych dwóch kategoriach jest taka sama w obu zaprawach (skażonej i wypłukanej). Na tej podstawie można przypuszczać, że w porach o średnicy poniżej 40 000 nm nie zachodzi proces kumulacji.

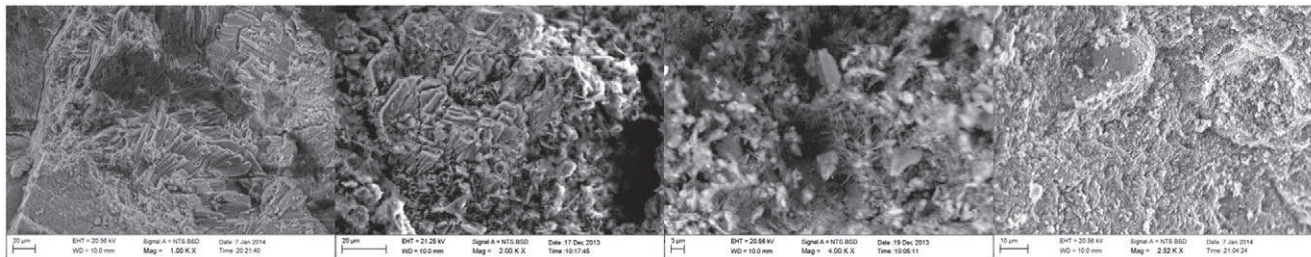
### 3. Wyniki badań mikrostrukturalnych

Celem przeprowadzonych badań mikroskopowych była obserwacja mikrostruktury zaprawy pochodzącej z różnych miejsc na grubości trzonu. Na rysunku 3 przedstawiającym odwiert, wskazano warstwy, z których przygotowano preparaty do analizy SEM. Pozwoliło to, na wskazanie różnic w mikrostrukturze badanej zaprawy w zależności od odległości od drąży komina.

**Rys. 3.** Odwiert z trzonu komina murowanego

Na rysunku 4 przedstawiono obrazy mikrostruktury charakterystyczne dla danej analizowanej warstwy zaprawy. Jako miarę zmian mikrostruktury przyjęto rozkłady powierzchniowe wybranych pierwiastków (mappingi) wykonane z użyciem analizatora EDS. Na rysunku 5 przedstawiono rozkłady powierzchniowe krzemu, tlenu, wapnia, siarki, chloru i fluoru wykonane w poszczególnych warstwach badanej zaprawy.

Ze względu na kwasowy charakter odprowadzanych spalin, zaprawy wapienne lub wapienno-cementowe o odczynie silnie zasadowym, a zatem o dużej zawartości węglanu wapnia oraz wodorotlenku wapnia stanowią miejsce zobojętniania składników odprowadza-



**Rys. 4.** Mikrostruktura zaprawy: warstwa 1, warstwa 2, warstwa 3, warstwa 4 (od lewej)

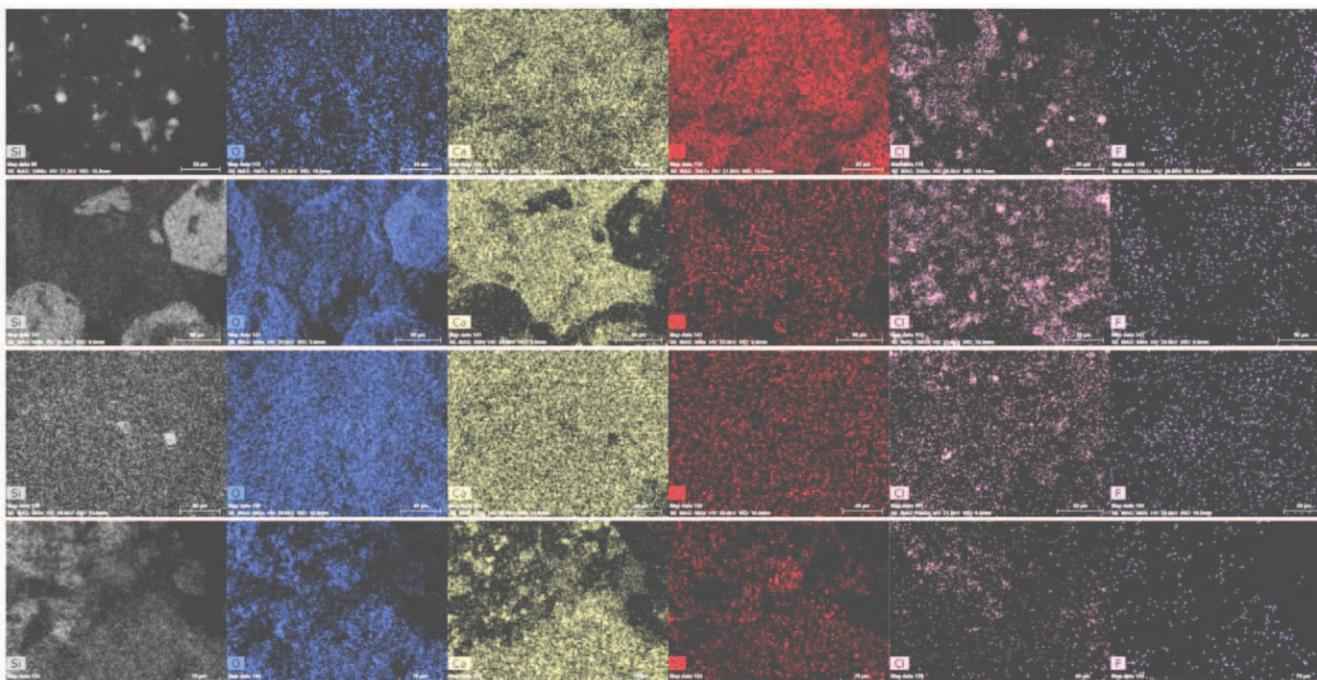
nych gazów spalinowych. Zaprawa jest więc materiałem, który przejmuje główne obciążenie chemiczne, któremu poddawane są kominy.

Przeprowadzone obserwacje w mikroskopie skaningowym wskazują na zróżnicowaną zawartość przede wszystkim siarki i chloru w zależności od odległości od drąży. Zawartość siarki jest dobrym odzwierciedleniem stopnia skażenia materiału. Badania wykazały, że w warstwie 1 siarka obecna jest w całej objętości zaprawy. Analiza ilościowa wielopunktowa wskazuje, że zawartość S może wynosić nawet 30% masy próbki (około  $1/4 \mu\text{m}^3$ ). Podstawowym produktem korozji jest gips, którym poprzeraściana jest cała struktura zaprawy w tej strefie. Wraz z rosnącą odległością od wnętrza komina zawartość siarki oraz samego gipsu maleje. W warstwie 2 i 3 oprócz gipsu obecny jest również ettringit, który krystalizuje przede wszystkim w porach materiału. Często jest on poprzeraścany kryształami gipsu. Obecność siarki, zwłaszcza w postaci rozproszonej jest zdecydowanie mniejsza niż w warstwie 1. W warstwie 4 (od zewnątrz komina) produktów korozji siarczanowej jest bardzo mało. Mikrostruktura tej

warstwy jest odmienna od pozostałych, jest ona najbardziej zbliżona wyglądem do typowej mikrostruktury zapraw nieskażonych na bazie spoiw wapiennych. Zawartość siarki w tej warstwie określona punktowo wynosi maksymalnie 1% masy próbki.

Nieco inaczej przedstawia się rozkład chloru. Jest on obecny we wszystkich warstwach, przy czym najmniej go znajduje się w warstwie zewnętrznej. W tej warstwie występuje tylko w postaci rozproszonej. Natomiast w warstwie 2–3 jest obecny w postaci rozproszonej oraz tworzy skupiska, w których jego zawartość wynosi nawet 23% masy próbki.

Wykonano również rozkład powierzchniowy fluoru we wszystkich wydzielonych warstwach. W przypadku tego pierwiastka nie stwierdzono zależności ilości od odległości od wnętrza komina. Badania nie wykazały również obecności konkretnych produktów korozji, w składzie których znajdowałby się fluor. Według uzyskanych mappingów znajduje się on w zaprawie w postaci rozproszonej. Jego zawartość w wybranych punktach nie przekracza 1% masy próbki.



**Rys. 5.** Mapping zaprawy, od góry: warstwa 1, warstwa 2, warstwa 3, warstwa 4

#### 4. Podsumowanie

Zaprawa w kominach murowanych wraz z upływem czasu ich eksploatacji ulega systematycznemu skażeniu, co skutkuje pogorszeniem właściwości użytkowych. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że zaprawa pełni rolę materiału, który przejmując główne obciążenie chemiczne neutralizuje agresywne składniki odprowadzanych gazów spalinowych. Proces zobojętnienia środowiska agresywnego jest jednoznaczny z postępem przede wszystkim korozji siarczanowej i kwasowej spoiwa. Zarówno produkty tych procesów jak inne składniki pochodzące z odprowadzanych spalin ulegają kumulacji w porowatej strukturze zaprawy, co z czasem skutkuje utratą jej zwięzłości. Proces degradacji zapraw postępuje od wnętrza kominów zwłaszcza w rejonie głowicy.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] The CICIND Chimney Book. CICIND, Zurych (2005)
- [2] Sryszewska T., Kańska S., Osady pomiędzy trzonem a wykładziną wtórnym zagrożeniem korozyjnym żelbetowych kominów przemysłowych, Materiały Ceramiczne 3 (2012) 378–386
- [3] Kańska S., Materiałowe i eksploatacyjne uwarunkowania trwałości żelbetowych kominów przemysłowych, Praca Doktorska, Politechnika Krakowska (2012)
- [4] Barycz S., Oruba R., Demolition of technical worn out high reinforced concrete chimneys, Inżynieria Środowiska 9 (2004) 219–220
- [5] Fiertak M., Kańska S., Methods and interpretation of material testing in power sector chimneys. Proceedings of the 5th International Conference Concrete and Concrete Structures, Zilina (2009) 91–98
- [6] Sryszewska T., Wodnicka K., Tekstura i mikrostruktura cegły ceramicznej skażonej jonami chlorkowymi i siarczanowymi, Materiały Ceramiczne 1 (2013) 87–91
- [7] Nadachowski F., Jonas S., Wodnicka K., Zarys ceramografii, Polski Biuletyn Ceramiczny Ceramika, 82, Kraków (2003)

# Trwałość zabezpieczeń ogniochronnych drewna gatunków egzotycznych

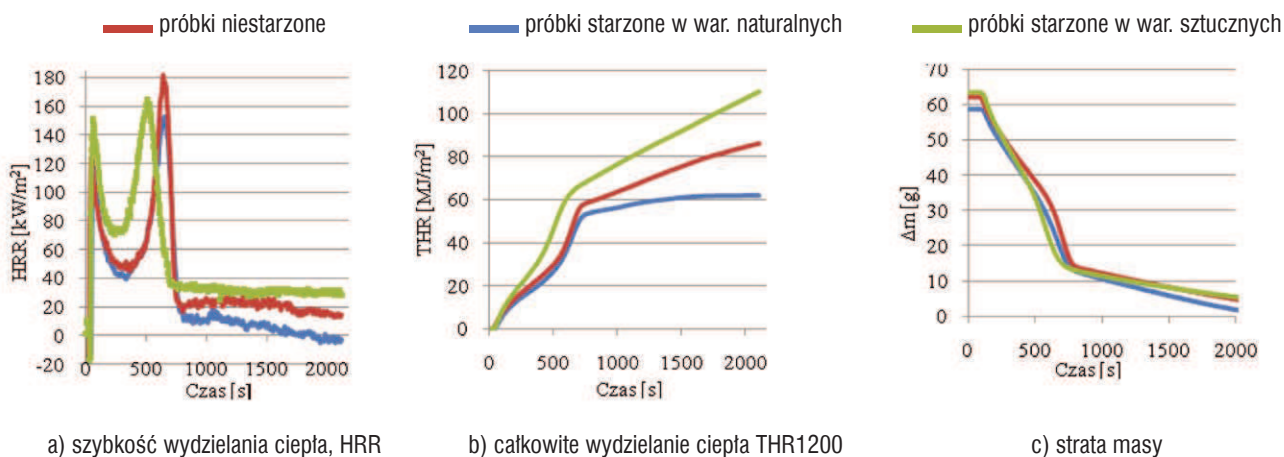
Dr inż. Ewa Sudot, dr inż. Andrzej Kolbrecki, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa

## 1. Wprowadzenie

Obserwowany w ostatnich latach powrót do wykorzystania w budownictwie naturalnych materiałów sprawił, że projektanci i inwestorzy chętnie sięgają po wyroby z drewna. Walory tego surowca odkrywane są na nowo, a szybki postęp w technologii obróbki, uszlachetnia-

nia i zabezpieczania, stwarza możliwość jego szerszego wykorzystania.

Obok gatunków krajowych, coraz częściej stosowane jest także drewno pozaeuropejskie. Niektóre gatunki używane są niemal powszechnie w wyrobach podłogowych, schodach i elementach wykończenia wnętrz. Drewno egzotyczne znajduje zastosowanie również



Rys. 1. Zmiany wybranych właściwości ogniowych powłok ogniochronnych w czasie (seria SO)