

Wpływ warunków dojrzewania na trwałość betonów napowietrzonych wykonanych z cementów wieloskładnikowych z popiołem lotnym wapiennym

1. Wprowadzenie

Węgiel brunatny używany jest do produkcji ponad 30% energii elektrycznej w Polsce. W wyniku jego spalania powstają znaczne ilości popiołu lotnego wapiennego (W) sięgające około 4 milionów ton rocznie. Wykorzystanie popiołu W jako dodatku mineralnego do cementu i betonu może przynieść wiele korzyści gospodarczych i środowiskowych, umożliwiając redukcję zużycia zasobów naturalnych i redukcję emisji gazów cieplarnianych. Popioły W charakteryzują się znacznie bardziej złożonym składem mineralnym zarówno fazy szklistej, jak i krystalicznej, niż popiół lotny krzemionkowy. Główną różnicą w składzie tlenkowym jest podwyższona zawartość reaktywnego CaO (10–40%) oraz jonów SO_3 (do 7% – w przypadku popiołów krajowych) [1], które determinują właściwości popiołów W. Dodatkowo w grubszych frakcjach ziarnowych zazwyczaj koncentrują się ziarna niespalonego węgla. Popiół lotny wapienny wykazuje własności wiążące oraz zaliczany jest do materiałów pośrednich pomiędzy popiołem lotnym krzemionkowym a granulowanym żużlem wielkopieczowym. Próby usystematyzowania wpływu dodatku popiołów lotnych wapiennych do zapraw i betonów podejmowało wielu autorów [2–5], jednakże rezultaty badań są ściśle związane ze składem chemicznym i mineralnym popiołu oraz rodzajem cementu i towarzyszącymi dodatkami mineralnymi. Według [7] wprowadzenie popiołu W w postaci surowej powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie we wszystkich terminach badań, natomiast jego przemiał aktywuje własności wiążące i dzięki temu wytrzymałości na ściskanie zapraw z 30% dodatkiem popiołu lotnego wapiennego są zbliżone do wytrzymałości zapraw z cementem portlandzkim. Niewiele publikacji dotyczy problemu wykorzystania popiołów lotnych wapiennych w betonach mrozoodpornych. Może mieć to związek z praktyką i zaleceniami norm, np. PN-EN 206-1, które jednoznacznie preferują stosowanie wyłącznie cementów bez dodatków popiołów lotnych w konstrukcjach narażonych na cykliczne zamrażanie i odmrażanie. Stosowanie popiołów lotnych do produkcji betonów mrozoodpornych budzi kontrowersje, znane są różne sprzeczne wyniki badań wielu autorów [8]. W szeregu prac badawczych przeprowadzonych w latach 90. wykazano dobrą odporność betonów z popiołem W na cykliczne zamrażanie i odmrażanie. W nowszej pracy Yazici [9] wykazano korzystny wpływ dodatku popiołów lotnych wapiennych na mrozoodporność objętościową oraz współczynnik migracji jonów chlorkowych betonów nienapowietrzonych z dodatkiem od 30% do 60% popiołu W. Aby uzyskać beton odporny na agresję mrozu i środków odladzających, konieczne było uzyskanie odpowiedniej mikrostruktury porów w warstwie powierzchniowej betonu. Pigeon i inni [10] w swoich badaniach udowodnili, że wraz ze wzrostem ilości popiołu w betonie coraz większy wpływ na ilość ztłuszczonego materiału ma odpowiednia mikrostruktura i pielęgnacja powierzchni betonu.

Powszechnie stosowanym sposobem uzyskania mikrostruktury betonu zapewniającej trwałość w środowisku agresji mrozowej jest napowietrzenie mieszanki – wprowadzenie do drobnych porów powietrznych. Poprzez właściwe napowietrzenie [11], zgodnie z hipotezą Powersa, rozumie się równomierną przestrzenną dystrybucję drobnych pęcherzyków powietrza, które są rozmieszczone dostatecznie blisko siebie, aby móc kompensować naprężenia powstające wskutek przyrostu objętości wody w kapilarach w wyniku zamrażania. Najczęściej w tym celu stosuje się domieszki napowietrzające. Stosowanie cementów z dodatkami mineralnymi stwarza jednak duże problemy z uzyskaniem stabilnej struktury porów powietrznych zarówno pod względem ogólnej objętości, jak i wielkości pęcherzyków powietrza [12]. W przypadku dodatku popiołu W problem stanowi obecność wspomnianych wcześniej cząstek niespalonego węgla oraz jonów Ca^{2+} pochodzących z hydrolizy krzemionków, które powodują odpowiednio adsorpcję oraz wytrącenie substancji powierzchniowo czynnych odpowiedzialnych za napowietrzenie mieszanki betonowej [13, 14].

W opublikowanych pracach dotyczących popiołów lotnych wapiennych badane zaprawy i betony dojrzewały w wodzie. Nie przeprowadzono natomiast systematycznych badań dotyczących wpływu rodzaju pielęgnacji na właściwości betonów z popiołem W. W referacie przedstawiono wyniki badań betonów dojrzewających w wysokiej wilgotności, zgodnie z normą PN-EN 12390-2 oraz betonami dojrzewającymi w warunkach zbliżonych do placu budowy, zgodnie z normą PN-EN 13670-1. Betony wykonano z cementów z dodatkiem popiołu W z Elektrowni Bełchatów bądź jego mieszaniny z innym dodatkiem mineralnym, powszechnie stosowanym w cementach wieloskładnikowych. Celem badań było porównanie wpływu warunków dojrzewania na wytrzymałość, współczynnik migracji jonów chlorkowych oraz odporność na powierzchniowe łuszczenie betonów napowietrzonych.

2. Opis badań doświadczalnych

2.1. Materiały do badań

Do wykonania betonów użyto następujących materiałów:

- popiół W pochodzący z Elektrowni Bełchatów (użyty do wykonania cementów wieloskładnikowych), którego skład chemiczny (oznaczony metodą fluorescencji rentgenowskiej) i właściwości fizyczne przedstawiono w tabeli 1
- cementy wieloskładnikowe o składzie i właściwościach fizycznych podanych w tabeli 2; cementy wykonano przez wspólny przemiał klinieru portlandzkiego, regulatora czasu wiązania oraz dodatków mineralnych
- piasek kwarcowy 0–2 mm
- grys granodiorytowy frakcji 2–8 mm i 8–16 mm

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości fizyczne popiołu W z Elektrowni Bełchatów*

Składnik, %	Straty prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	CaO _w	Gęstość, g/cm ³	Miałość, %	Pow. właściwa wg Blaine'a, cm ² /g
	2,12	40,88	19,00	4,25	25,97	1,73	3,94	0,14	0,13	0,10	1,52	1,07	2,60	46,3	2400

*) wyniki uzyskane w laboratorium Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

Rodzaj cementu	Klinkier Rejowiec	Popiół W	Popiół V	Żużel S	Gips	Gęstość właściwa, g/cm ³	Pow. właściwa wg Blaine'a, cm ² /g	Zawartość SO ₃ , % masy
CEM I	94,5	-	-	-	5,5	3,10	3850	2,82
CEM II/B-W	67,4	28,9	-	-	3,7	2,98	3750	3,13
CEM II/B-M (V-W)	66,6	14,3	14,3	-	4,8	2,93	3750	3,13
„CEM V/A (S-W)”	47,9	23,9	-	23,9	4,2	2,97	3800	3,33

*) wyniki uzyskane w laboratorium Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

- domieszki chemiczne do betonu:
 - superlastyfikikator (SP)
 - napowietrzająca (DN).

2.2. Mieszanki betonowe i próbki

Wykonano cztery serie mieszanek betonowych zakładając jednakowe graniczne wartości wskaźnika w/c = 0,45 oraz masy cementu w mieszancie betonowej (340 kg/m³) zgodnie z normą PN-EN 206-1. Założono także opad stożka dla klasy konsystencji S2 (opad stożka 50–90 mm) oraz napowietrzenie na poziomie 6–8%, określone metodą ciśnieniową, gdyż z badań własnych [15] wynika, że konsystencje bardziej ciekłe w betonach z dodatkiem popiołu W powodują znaczną utratę powietrza podczas zagęszczania. Przy zaproponowanym napowietrzeniu zawartość porów powietrznych w mieszankach betonowych jest wystarczająca do zapewnienia właściwej mikrostruktury, pożądanej w klasie ekspozycji XF4. Skład i podstawowe właściwości sporządzonych mieszanek betonowych przedstawiono w tabeli 3.

Z każdego betonu wykonano próbki do badań wytrzymałości na ściskanie o wymiarach 100x100x100 mm. Do pomiarów współczynnika migracji jonów chlorkowych wykonano walce o średnicy 100 mm i wysokości 200 mm. Natomiast do badań odporności na powierzchniowe łuszczenie w obecności soli odladzających oraz określenia charakterystyki porów powietrznych wykonano próbki sześciennie o boku 150 mm. Następnie przygotowane próbki zostały podzielone na dwie grupy. Pierwsza grupa próbek dojrzała w wodzie przez 28 (H28*) i 90 (H90*) dni zgodnie z normą PN-EN 12390-2, natomiast dla drugiej grupy próbek określono program pielęgnacji zgodnie z normą PN-EN 13670-1. Przyjęto wariant pielęgnacji 3-dniowej na mokro w temperaturze około 20°C (typowy dla betonów o powolnym przyroście wytrzymałości). Pielęgnacja polegała na przecho-

wianiu próbek przez 3 dni w formach w komorze klimatycznej o wilgotności względnej 95% i temperaturze 20°C. Następnie próbki zostały rozformowane i dojrzewały w wilgotności względnej około 40% w pomieszczeniu laboratoryjnym, aż do uzyskania wieku 28 (A28*) i 90 (A90*) dni.

2.3. Metody badawcze

Przeprowadzono oznaczenie następujących właściwości mieszanki i stwardniałego betonu:

- zawartość powietrza w mieszancie zgodnie z PN-EN 12350-7:2011
- konsystencja metodą opadu stożka według normy PN-EN 12350-2:2011
- gęstość objętościowa według normy PN-EN 12350-6:2011
- temperatura mieszanki betonowej – zmierzona po około 10 min od zakończenia mieszania
- charakterystyka porów powietrznych w stwardniałym betonie metodą zgodną z normą PN-EN 480-11; pomiar parametrów mikrostruktury porów powietrznych wykonano za pomocą komputerowego systemu automatycznej analizy obrazu [16]
- wytrzymałość na ściskanie zgodnie z normą PN-EN 12390-3:2011 na próbkach sześciennych o boku 100 mm
- współczynnik migracji jonów chlorkowych (Dnssm) – pomiar metodą przyspieszoną zgodnie z normą NT Build 492:1999
- odporność na powierzchniowe łuszczenie zgodnie z normą PKN-CEN/TS 12390-9:2007-metoda słab test.

3. Analiza wyników badań

Wyniki oznaczenia charakterystyki porów powietrznych w betonach przedstawiono w tabeli 4. Na podstawie badań mikroskopowych stwierdzono, że uzyskane parametry charakterystyki porów w betonie spełniają wymagania dla betonów narażonych na

Tabela 3. Skład i właściwości mieszanek betonowych wykonanych z cementów zawierających popiół lotny wapienny

Oznaczenie	Cement, 340 kg/m ³	Piasek 0-2, kg/m ³	Gran. 2-8, kg/m ³	Gran. 8-16, kg/m ³	Woda, kg/m ³	SP, l/m ³	DN, l/m ³	Gęstość, kg/m ³	Opad stożka, mm	Zawart. pow., %	Temp. °C
W-0	CEM I	589	607	602	153	0,40	0,17	2277	60	6,5	22
W-30	CEM II/B-W	589	607	602	153	1,20	0,60	2295	60	7,2	22
WV-30	CEM II/B-M (V-W)	589	607	602	153	0,90	0,30	2292	50	7,0	22,5
WS-50	CEM V/A (S-W)	589	607	602	153	1,10	0,38	2295	40	6,8	22

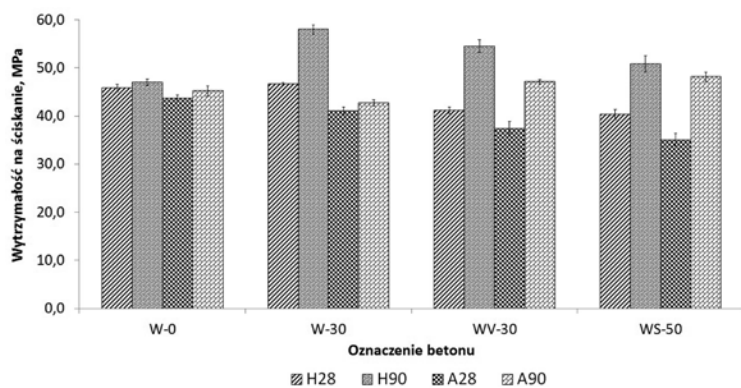
* przyjęte oznaczenie sposobu i czasu dojrzewania

Tabela 4. Wyniki oznaczania charakterystyki porów powietrznych w próbkach betonu (A – całkowita zawartość powietrza; a – powierzchnia właściwa porów; \bar{L} – wskaźnik rozmieszczenia porów; A_{300} – zawartość mikroporów)

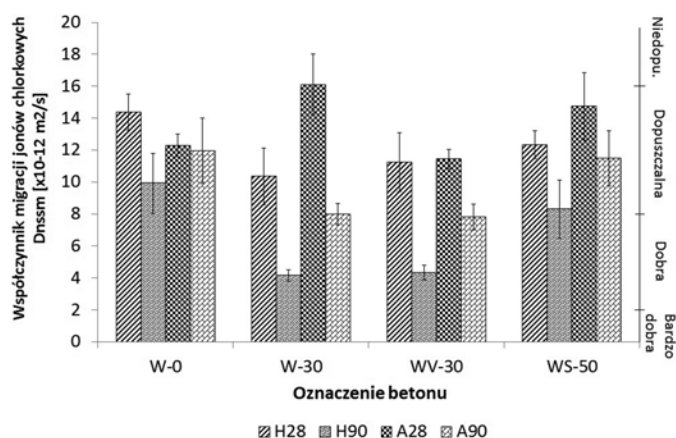
Oznaczenie betonu	A, %	a, mm ⁻¹	\bar{L} , mm	A_{300} , %	A_{300}/A , %
W-0	6,03	29,52	0,12	3,09	51
W-30	6,64	33,82	0,11	3,81	57
WV-30	6,47	37,83	0,09	4,15	64
WS-50	5,98	35,06	0,11	2,99	50

bardzo trudne warunki środowiskowe związane z zamrażaniem i rozmrażaniem [12]. Wskaźnik rozmieszczenia porów jest znacznie mniejszy niż 0,20 mm, a ilość mikroporów znacznie większa od 1,8%. Wysoki iloraz A_{300}/A sugeruje, że betony zawierają niewielką ilość makroporów. Pomimo znacznych różnic w niezbędnej ilości dozowanej domieszki napowietrzającej (0,17–0,60 l/m³) wszystkie wykonane betony mają zbliżoną charakterystykę porów powietrznych. Stwierdzone zróżnicowanie ilości domieszki napowietrzającej było proporcjonalne do zawartości popiołu W w stosownych cementach. Dzięki wykonaniu serii betonów napowietrzonych o zbliżonej charakterystyce porów powietrznych możliwa jest analiza wpływu innych czynników na właściwości betonów napowietrzonych (efekty samych porów powietrznych będą jednakowe). Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zostały przedstawione w rysunku 1. Wytrzymałość na ściskanie betonu wykonanego z cementu CEM I (W-0) wynosiła około 45 MPa, a wpływ zmiany warunków dojrzewania był niewielki. Natomiast wytrzymałość na ściskanie betonów wykonanych z cementów z dodatkami w znacznym stopniu zależała od warunków pielęgnacji. Wytrzymałości betonów z cementem z mieszaniną dodatków

Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie betonów napowietrzonych pielęgnowanych w wodzie lub w powietrzu (H – dojrzewanie w wodzie; A – dojrzewanie w powietrzu; 28, 90 – czas dojrzewania)



Rys. 2. Współczynnik migracji jonów chlorkowych (D_{nssm}) betonów napowietrzonych pielęgnowanych w wodzie lub w powietrzu (H – dojrzewanie w wodzie; A – dojrzewanie w powietrzu; 28, 90 – czas dojrzewania)



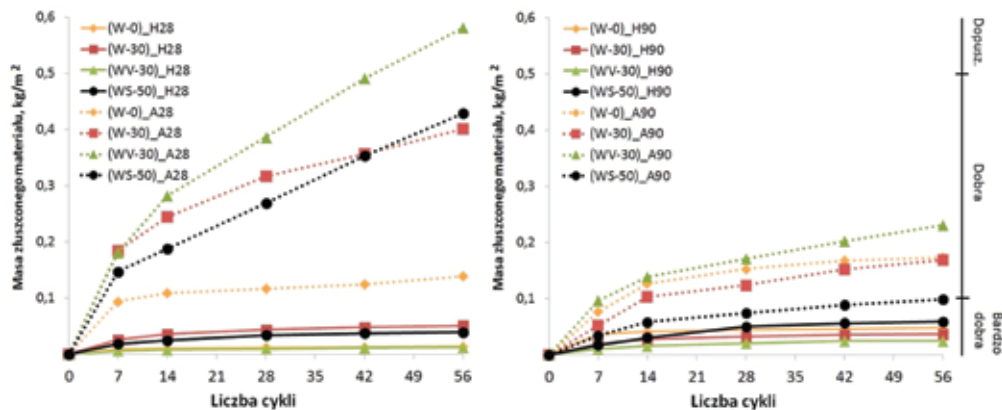
(WV-30; WS-50) dojrzewających w powietrzu były od kilku do kilkunastu procent niższe niż wytrzymałość betonów dojrzewających w tym samym czasie w wodzie. Proporcje pomiędzy wytrzymałością 28 i 90 dniową były jednakowe, niezależnie od sposobu pielęgnacji próbek betonów WV-30 i WS-50. Beton z 30% dodatkiem popiołu W (W-30) dojrzewający w powietrzu nie wykazał znaczącego przyrostu wytrzymałości na ściskanie między 28 i 90 dniem dojrzewania.

Wyniki oznaczenia współczynnika migracji jonów chlorkowych (D_{nssm}) zostały przedstawione na rysunku 2. W przypadku wszystkich próbek dojrzewających w wodzie widoczny jest korzystny wpływ wydłużonego czasu dojrzewania na D_{nssm} . Redukcja współczynnika migracji jonów po 90 dniach dojrzewania w stosunku do 28 dni dojrzewania waha się od około 30% w przypadku betonu W-0 do ponad 60% w przypadku betonu WV-30. Wydłużona pielęgnacja w wodzie betonów z dodatkami mineralnymi spowodowała zmianę kategorii odporności na migrację chlorków z „dopuszczalnej” ($8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) na „dobrą” ($2 \cdot 8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Podobne zachowanie wykazały próbki dojrzewające w powietrzu. Najbardziej podatny na zmianę warunków pielęgnacji okazał się beton W-30: uzyskane wartości D_{nssm} zmieniły się od wartości charakterystycznych dla kategorii „dobrej odporności” ($4,18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) do wartości charakterystycznej dla kategorii „nieodpuszczalnej odporności” ($16,11 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Różnice wartości D_{nssm} przy odmiennych warunkach pielęgnacji w tym samym czasie wynosiły ponad 40%. W przypadku betonu WS-50 różnica wartości D_{nssm} pomiędzy próbkami dojrzewającymi w powietrzu, a w wodzie była najmniejsza i nie przekraczała 30%. Należy zwrócić uwagę na znaczny rozrzut wyników w przypadku oznaczenia współczynnika migracji, sięgający około 25%.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki odporności betonu na powierzchniowe tłuszczanie podczas cyklicznego zamrażania i rozmrażania w obecności soli. Miarą odporności betonu jest masa złuszczonego materiału po 56 cyklach zamrażania – rozmrażania (m_{56}). Wszystkie betony napowietrzane dojrzewające w wodzie zostały sklasyfikowane jako betony o „bardzo dobrej” odporności na powierzchniowe zniszczenie wskutek działania mrozu i soli odladzającej. Zmierzona masa złuszczonego materiału była znacznie mniejsza od granicznej wartości w tej klasie odporności ($0,1 \text{ kg/m}^3$). W przypadku betonów z cementami wieloskładnikowymi, dojrzewających w powietrzu istotny wpływ miał czas dojrzewania. Po 28 dniach dojrzewania masa złuszczeń betonu z cementem portlandzkim wynosiła $0,14 \text{ kg/m}^2$, podczas gdy w przypadku betonu W-30 masa złuszczeń była prawie trzykrotnie większa. Jedynie beton WV-30 został sklasyfikowany, jako beton o „dopuszczalnej” odporności mrozowej ($m_{56} \leq 1,00 \text{ kg/m}^2$ i $m_{56}/m_{28} < 2$) podczas gdy pozostałe spełniały warunki „dobrej” odporności ($m_{56} < 0,50 \text{ kg/m}^2$ i $m_{56}/m_{28} \leq 2$). Wydłużenie czasu dojrzewania betonu w powietrzu z 28 do 90 dni spowodowało zdecydowane obniżenie masy złuszczonego materiału do poziomu $0,1\text{--}0,2 \text{ kg/m}^3$ (beton o „dobrej” odporności).

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie podanych niżej wniosków:



Rys. 3. Odporność betonów na powierzchniowe łuszczenie wskutek działania mrozu i soli odładzającej (H – dojrzewanie w wodzie; A – dojrzewanie w powietrzu; 28, 90 – czas dojrzewania)

- zastosowanie różnych warunków pielęgnacji betonu (warunki w warunkach wysokiej wilgotności i warunki suche, symulujące warunki polowe) ma istotny wpływ na właściwości betonów wykonanych z cementów z dodatkiem popiołu W oraz jego mieszaniny z innymi dodatkami
 - ilość domieszki napowietrzającej niezbędna do napowietrzenia mieszanki betonowej wzrasta proporcjonalnie do zawartości popiołu lotnego wapiennego w cementach wieloskładnikowych
 - uzyskanie właściwej mikrostruktury porów powietrznych w betonach z cementami z popiołem W poddanych pielęgnacji w wodzie zapewnia bardzo dobrą odporność na powierzchniowe łuszczenie w obecności soli odładzających
 - pielęgnacja betonów z cementów z popiołem W w powietrzu powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie od kilkunastu (WV-30; WS-50) do kilkudziesięciu (W-30) procent w stosunku do wytrzymałości odpowiadających betonów dojrzewających w wodzie
 - współczynnik migracji jonów chlorkowych D_{nssm} betonów W-30 i WV-30 dojrzewających w wodzie przez 90 dni jest prawie dwukrotnie niższy niż w przypadku betonów dojrzewających w powietrzu.
- Z przeprowadzonych badań wynika, że w badanych przypadkach cementów o niskim wskaźniku klinierowym (od 48 do 67%) można uzyskać wysokie parametry odporności betonu na oddziaływania agresywne przy umiarkowanej zawartości cementu.

Mariusz Dąbrowski

Karolina Gibas

Grzegorz Nowowiejski

Michał A. Glinicki

**Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN,
Warszawa**

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu; POIG .01.01.02-24-005/09

Literatura

- Z. Giergiczny, J. Gołaszewski, J. Szwabowski, B. Łażniewska-Piekarczyk, T. Ponikiewski, A.M. Brandt, M. A. Glinicki, M. Dąbrowski, K. Gibas, A. Garbaciak, A. Zięba, Stan wiedzy i techniki w zakresie wykorzystania wapiennych popiołów lotnych w produkcji mineralnych materiałów budowlanych, Raport z realizacji Projektu POIG, 2010
- C. D. Atis, A. Kilic, U. K. Sevim: Strength and shrinkage properties of mortar containing a nonstandard high-calcium fly ash, *Cement & Concrete Research* 34, 2004, 99–102

- S. Tsimas, A. Koutsatsatsou-Tsima: High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement & Concrete Composites*, 27, 2006, 231–235
- V.G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II. High-calcium fly ash, *Cement Concrete Research*, 30, 2000, 1647–1654
- S. Tsimas, A. Koutsatsatsou-Tsima: High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement & Concrete Composites*, 27, 2006, 231–235
- R. Siddique, Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the mechanical properties of concrete, *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, 539–547
- Z. Giergiczny, Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. *Politechnika Krakowska, Monografia 325, Politechnika Krakowska, 2006*
- T. Eck., Wykorzystanie popiołów z węgla do betonu – doświadczenia w Niemczech, *Międzynarodowa Konferencja EUROCOALASH, Warszawa 2008*
- H. Yazici, The effect of silica fume and high-volume Class C fly ash on mechanical properties, chloride penetration and freeze-thaw resistance of self-compacting concrete, *Construction and Building Materials*, 22, 2008, 456–462
- M. Pigeon, C. Talbot, J. Marchand, H. Hornain, Surface microstructure and scaling resistance of concrete, *Cement and Concrete Research*, 26, 1996, 1555–1566
- M.A. Glinicki, Właściwe i patologiczne napowietrzanie betonów, *Budownictwo-Technologie-Architektura*, nr 2, 2004, 37–40
- M.A. Glinicki, Trwałość betonu w nawierzchniach drogowych. Wpływ mikrostruktury, projektowanie materiałowe, diagnostyka. *IBDiM, Warszawa 2011*
- K.H. Pedersen, A.D. Jensen, M.S. Skjth-Rasmussen, K. Dam-Johansen, A review of the interference of carbon containing fly ash with air entrainment in concrete, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 2008, 135–154
- J.P. Baltrus, R.B. LaCount, Measurement of adsorption of air entraining admixture on fly ash in concrete and cement, *Cement Concrete Research*, 31, 2001, 819–824
- M.A. Glinicki, M. Dąbrowski, Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na napowietrzenie mieszanki betonowej i charakterystykę porów w betonie, *Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki, Warszawa 2010*
- D. Załocha, J. Kasperkiewicz, Zastosowanie ilościowej analizy obrazu do oceny struktury porów w betonie napowietrzonym, *DROGI i MOSTY*, 1, 2, 2002, 107–118