



POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
CZŁONEK EUROPEJSKIEGO STOWARZYSZENIA
WYDZIAŁÓW BUDOWNICTWA

**KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁÓW
I PROCESÓW BUDOWLANYCH**



ROZPRAWA DOKTORSKA

**WPLYW POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO NA
ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ KOMPOZYTÓW WYKONANYCH
Z CEMENTU PORTLANDZKIEGO WIELOSKLADNIKOWEGO**

Monika Dąbrowska

Promotor:

dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny, prof. Pol. Śl.

GLIWICE 2014

Praca współfinansowana w ramach Projektu POIG 01.01.02-24-005/09
Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego

*Serdecznie dziękuję:
Promotorowi prof. dr hab. inż. Zbigniewowi Giergicznemu
za okazaną pomoc, życzliwość i cierpliwość,
Kierownictwu Laboratorium Materiałów Budowlanych w Strzelcach Opolskich
za umożliwienie zrealizowania kluczowych dla tematu pracy badań,
Kolegom z Laboratorium Materiałów Budowlanych w Strzelcach Opolskich
za pomoc przy wykonywaniu badań,
Rodzinie i Przyjaciółom za wsparcie, cierpliwość i wyrozumiałość
i zespołowi Scorpions.*

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	4
I. CEL I ZAKRES PRACY	6
II. STUDIUM LITERATUROWE	8
1. Rodzaje korozji chemicznej kompozytów cementowych (zaczynów, zapraw i betonów)	8
1.1. Korozja chlorkowa	8
1.1.1. Korozja chlorkowa matrycy cementowej	8
1.1.2. Korozja stali zbrojeniowej	10
1.2. Karbonatyzacja	13
1.3. Korozja siarczanowa	18
1.4. Korozja spowodowana przez wodę morską	22
1.5. Korozja kwasowa	25
2. Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność na korozję chemiczną kompozytów cementowych (zaczynów, zapraw i betonów)	28
2.1. Charakterystyka popiołu lotnego wapiennego	28
2.2. Przepuszczalność jonów chlorkowych	31
2.3. Karbonatyzacja	35
2.4. Korozja siarczanowa	38
2.5. Korozja spowodowana przez wodę morską	43
2.6. Porowatość matrycy cementowej	45
III. BADANIA WŁASNE	47
3. Charakterystyka składników cementu stosowanych w badaniach	48
3.1. Popiół lotny wapienny (W)	48
3.2. Popiół lotny krzemionkowy (V)	55
3.3. Zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (S)	57
3.4. Zmielony kamień wapienny (LL)	59
3.5. Klinkiery i cementy portlandzkie CEM I	59
4. Skład i charakterystyka badanych cementów	62
5. Przepuszczalność jonów chlorkowych przez zaprawy z cementów zawierających popiół lotny wapienny	68
6. Karbonatyzacja zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny	76
7. Odporność zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny na korozję siarczanową i spowodowaną przez sztuczną wodę morską	90
7.1. Ekspansja liniowa	90
7.1.1. Badanie prowadzone w temperaturze 20°C	90
7.1.2. Badanie prowadzone w temperaturze 8°C	104
7.2. Spadki wytrzymałości	108
7.2.1. Badanie prowadzone w temperaturze 20°C	108
7.2.2. Badanie prowadzone w temperaturze 8°C	116
7.3. Produkty korozji	119
IV. PODSUMOWANIE	135
V. WNIOSKI	146
VI. LITERATURA	148

WPROWADZENIE

Beton, którego podstawowym składnikiem jest cement, należy do najczęściej stosowanych materiałów inżynierskich dzisiejszych czasów [34]. Wytworzenie 1 tony klinkieru portlandzkiego, stanowiącego nawet do 95% składu cementu, pochłania około 1,7 tony surowców naturalnych i powoduje emisję około 900 kg CO_2 [34, 73]. Produkcja klinkieru portlandzkiego prowadzi do wykorzystania surowców naturalnych takich jak: kamienia wapiennego, margla, gliny czy kredy oraz do zużycia w procesie wypału klinkieru paliw kopalnych, takich jak węgla kamiennego czy gazu ziemnego. Związane jest to z emisją gazów cieplarnianych do atmosfery (głównie CO_2).

Aktualnie, ze względów ekonomicznych i ekologicznych (emisja dwutlenku węgla i oszczędność surowców naturalnych), w charakterze składnika głównego cementu stosuje się coraz częściej nieklinkierowe składniki, zwane potocznie dodatkami mineralnymi [51]. Najczęściej stosowanymi nieklinkierowymi składnikami głównymi cementu są granulowany żużel wielkopiecowy i popiół lotny krzemionkowy, a w ostatnich latach także mielony kamień wapienny, który jest dostępny dla każdego producenta cementu [67]. Jednym z takich nieklinkierowych składników jest także popiół lotny wapienny, który powstaje jako uboczny produkt spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów i elektrowniach rejonu konińskiego (Pątnów, Adamów, Konin). Ten rodzaj popiołu nie jest szeroko stosowany w produkcji cementu [53, 98, 131]. Należy to wiązać ze zbyt dużą zmiennością jego składu chemicznego i właściwości fizycznych oraz niewielką ilością prac naukowo-badawczych zrealizowanych w tym obszarze. Zazwyczaj prowadzone prace badawcze kończono na etapie prób laboratoryjnych [53, 98]. W ramach Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego* [131] podjęto kompleksowe badania, mające na celu ocenę zastosowania popiołu lotnego wapiennego do produkcji cementu i betonu.

Polska energetyka jest jednym z największych producentów popiołu lotnego wapiennego w Europie. Rocznie w kraju powstaje około 6 mln ton tego ubocznego produktu spalania węgla brunatnego [150]. Sama Elektrownia Bełchatów produkuje około 5 mln ton tego odpadu, z czego tylko około 10% zostało zagospodarowane, a pozostałe 90% zdeponowano na składowisku [68]. Zgodnie z aktualną normą PN-EN 450-1:2012 [107] w produkcji betonu można stosować tylko popiół lotny krzemionkowy. Natomiast zgodnie z zapisami normy PN-EN 197-1:2012 [105] popiół lotny wapienny (oznaczony w normie jako W) może być stosowany jako składnik główny cementu. Biorąc pod uwagę koszty społeczne i środowiskowe związane ze składowaniem odpadów, należy poważnie zastanowić się nad możliwością zagospodarowania popiołów lotnych wapiennych w produkcji cementu i betonu. Popiół tego typu jest używany w Stanach Zjednoczonych, gdzie stosowanie popiołu do betonu reguluje norma ASTM C 618 [8]. Również doświadczenia innych krajów europejskich (Bośnia i Hercegowina, Grecja oraz Estonia) potwierdzają, że ten rodzaj popiołu lotnego może być stosowany, jako pełnowartościowy składnik główny cementu i/lub dodatek w składzie betonu [56, 97, 152].

Beton w czasie eksploatacji narażony jest na działanie różnych środowisk korozyjnych (wodnych, gruntowych i gazowych). Odporność na korozję jest jednym z najważniejszych właściwości współczesnego betonu. O trwałości betonu decyduje wiele czynników,

tj.: skład betonu (rodzaj i jakość składników), rodzaj środowiska agresywnego, sposób przygotowania, ułożenia i zawibrowania mieszanki betonowej, czas trwania pielęgnacji betonu, wilgotność środowiska i obciążenia występujące w konstrukcji. Jednym z ważniejszych zagrożeń dla trwałości betonu jest agresywne środowisko, w którym pracuje dana konstrukcja budowlana. Największe zagrożenie korozyjne występuje w budownictwie morskim, komunalnym, ekologicznym, hydrotechnicznym, drogowym czy górniczym [18, 39, 57, 88]. Powyższe argumenty skłoniły autorkę niniejszej rozprawy do podjęcia badań, których przedmiotem było ustalenie, jak popiół lotny wapienny wpływa na odporność na korozję chemiczną kompozytów cementowych. W tym celu przeprowadzono badania odporności zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych, zawierających popiół lotny wapienny, na korozję chlorkową, karbonatyzację, korozję siarczanową lub spowodowaną przez sztuczną wodę morską.

Prezentowane w rozprawie wyniki badań uzyskano w ramach realizacji Projektu Strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego* współfinansowanego przez Unię Europejską.

I. CEL I ZAKRES PRACY

Celem niniejszej rozprawy było określenie odporności na agresję chemiczną kompozytów cementowych, zawierających w swoim składzie popiół lotny wapienny oraz inne nieklinkierowe składniki główne cementu. Zastosowanie razem z popiołem lotnym wapiennym innego składnika nieklinkierowego w składzie cementu miało na celu sprawdzenie, jak ewentualny efekt synergii składników cementu wpływa na odporność kompozytów cementowych na agresję chemiczną.

Zakres rozprawy doktorskiej obejmuje:

1. Studium literaturowe opisujące rodzaje korozji kompozytów cementowych, charakteryzujące własności fizykochemiczne popiołów lotnych wapiennych oraz ocenę ich wpływu na odporność na agresję chemiczną kompozytów cementowych (zaczynów, zapraw i betonów).
2. Badania własne obejmujące:
 - określenie właściwości popiołu lotnego wapiennego pod kątem stosowania jako składnika głównego cementu,
 - określenie **odporności na podstawowe rodzaje agresji chemicznej** zapraw z cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego jako składnika głównego:
 - **przenikalność jonów chlorkowych**,
 - **głębokość karbonatyzacji** w warunkach przyspieszonych przy stężeniu CO_2 równym 4% i wilgotności względnej powietrza równej $50 \pm 5\%$,
 - **korozję siarczanową** w różnych roztworach siarczanowych:
 - ♦ w roztworze siarczanu sodu Na_2SO_4 , gdzie badania prowadzono w temperaturze 8 i 20°C,
 - ♦ w roztworze siarczanu magnezu $MgSO_4$, gdzie badania prowadzono w temperaturze 8 i 20°C,
 - ♦ w mieszaninie roztworów siarczanu sodu i magnezu Na_2SO_4 i $MgSO_4$, gdzie badania prowadzono w temperaturze 20°C,
 - ♦ w roztworze siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$, gdzie badania prowadzono w temperaturze 20°C,
 - **korozję spowodowaną przez sztuczną wodę morską**, gdzie badania prowadzono w temperaturze 8 i 20°C,
 - określenie **wplywu ilości popiołu lotnego wapiennego** na odporność korozyjną zapraw z cementów zawierających ten rodzaj popiołu,
 - określenie w jaki sposób **zmiennosc składu chemicznego i fazowego popiołu lotnego wapiennego** wpływa na odporność korozyjną zapraw z cementów zawierających ten rodzaj popiołu,
 - zbadanie w jakim stopniu zastosowanie razem z popiołem lotnym wapiennym **innego składnika nieklinkierowego w składzie cementu** skutkuje wystąpieniem **efektu synergii składników głównych cementu** oraz jak to wpływa na odporność na agresję chemiczną zapraw,
 - **identyfikację produktów** korozji siarczanowej w różnych rodzajach roztworów siarczanowych i w wodzie morskiej.

Badaniami objęto następujące rodzaje cementów:

- cement portlandzki popiołowy CEM II/A,B-W zawierający popiół lotny wapienny,
- cement portlandzki popiołowy odporny na siarczany CEM II/B-W – HSR zawierający popiół lotny wapienny,
- cement pucolanowy CEM IV/B-W zawierający popiół lotny wapienny,
- cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-W) zawierający popiół lotny krzemionkowy i wapienny,
- cement pucolanowy CEM IV/B (V-W) zawierający popiół lotny krzemionkowy i wapienny,
- cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (S-W) zawierający zmielony granulowany żużel wielkopiecowy i popiół lotny wapienny,
- cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (LL-W) zawierający zmielony kamień wapienny i popiół lotny wapienny.

II. STUDIUM LITERATUROWE

1. Rodzaje korozji chemicznej kompozytów cementowych (zaczynów, zapraw i betonów)

Korozja chemiczna betonu może prowadzić do dwóch głównych zjawisk: zakłócenia stanu równowagi chemicznej betonu, przez ługowanie i odprowadzenie składników zaczynu na zewnątrz, lub powstawania związków o niskiej wytrzymałości i/lub pęczniących [75, 80]. Do najczęściej spotykanych rodzajów korozji zalicza się korozję chlorkową, siarczanową, węglanową (karbonatyzację), wywołaną wodą morską, ługującą oraz kwasową [18, 39, 75, 88].

1.1. Korozja chlorkowa

Jony chlorkowe mogą penetrować przez beton na trzy sposoby: przez podciąganie kapilarne, gdy występuje gradient wilgoci, przez przenikanie (przesiákanie) przy gradientie ciśnienia, lub dzięki dyfuzji w wyniku gradientu stężenia (ciągły kontakt z ciekłym medium bogatym w jony chlorkowe). Spośród wymienionych sposobów wnikania chlorków w głąb betonu dyfuzja i podciąganie kapilarne są najczęściej spotykane [130].

W betonie występują trzy rodzaje jonów chlorkowych: związane chemicznie z produktami hydratacji, zaadsorbowane na powierzchni porów kapilarnych i rozpuszczone w cieczy porowej. Tylko te ostatnie biorą udział w reakcjach korozyjnych [88].

Jony chlorkowe mogą powodować zniszczenie betonu na dwa sposoby: poprzez reakcje z produktami hydratacji cementu, tworząc związki ekspansywne, co powoduje m. in. utratę wytrzymałości, trwałości i walorów estetycznych powierzchni betonowych oraz poprzez reakcje ze zbrojeniem, które przyczyniają się do korozji stali. To z kolei jest najczęstszą przyczyną zniszczenia betonu [39, 75, 88].

1.1.1. Korozja chlorkowa matrycy cementowej

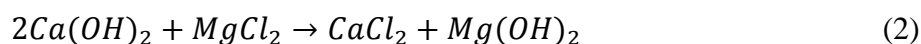
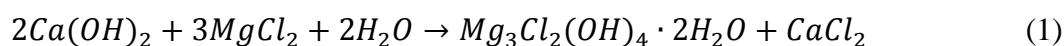
Jedną z przyczyn, dla których jony chlorkowe są tak groźne dla zaczynu jest fakt, że matryca cementowa ma charakter silnie zasadowy, natomiast jony chlorkowe wykazują odczyn kwasowy. W literaturze podaje się trzy możliwe mechanizmy destrukcji zaczynu cementowego przez chlorki [75]:

- korozja kwasowa w warunkach obniżonego pH, prowadząca do rozpuszczania portlandytu $Ca(OH)_2$ i ługowania wapnia z faz zaczynu cementowego,
- krystalizacja ekspansywnych soli – zasadowych soli chlorków wapnia i/lub magnezu,
- ciśnienie osmotyczne.

Decydujące znaczenie dla agresji chlorkowej ma przepuszczalność betonu, gdyż proces korozyjny polega na migracji jonów Cl^- w głąb betonu i transporcie jonów OH^- z wnętrza do powierzchni betonu. Jony chlorkowe spośród wszystkich jonów dyfundują najszybciej przez matrycę cementową, dlatego korozja betonu poddanego działaniu roztworu chlorków następuje stosunkowo szybko. W wyniku obniżenia wartości pH hydratyzacji faz klinkierowych ulegają rozpuszczeniu, uwalniając jony OH^- do cieczy porowej. Jest to „obronne” działanie zaczynu cementowego w stosunku do zewnętrznego, agresywnego

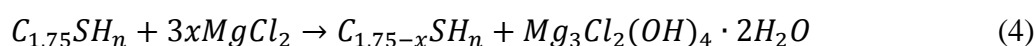
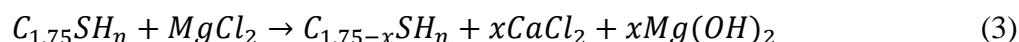
środowiska. Najmniej trwałą fazą jest uwodniony glinian czterowapniowy C_4AH_{19} ¹⁾, natomiast ettringit wykazuje najniższą rozpuszczalność, pod warunkiem obecności gipsu. Obniżenie stężenia jonów Ca^{2+} w cieczy porowej powoduje stopniowy rozkład fazy $C-S-H$, co wiąże się ze spadkiem stosunku C/S . Po wyczerpaniu się portlandytu $Ca(OH)_2$, faza $C-S-H$ pełni rolę bufora podtrzymującego wysokie pH w betonie, natomiast gdy stosunek C/S spadnie poniżej 0,63, faza $C-S-H$ ulega przemianom w żel krzemionkowy, który nie wykazuje właściwości wytrzymałościowych [75, 88].

W pierwszej kolejności chlorki reagują z portlandytem $Ca(OH)_2$, wiążąc jony OH^- [75]. Zdolność wiązania chlorków przez zaczyn cementowy zależy od rodzaju wprowadzanego kationu towarzyszącego jonom Cl^- (rodzaju roztworu chlorkowego). Zdolność ta różnie wg szeregu: $Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$, czyli najbardziej agresywny jest chlorek magnezu $MgCl_2$. Nie tylko krystalizuje w formie ekspansywnych soli – zasadowego chlorku magnezu, np. $MgO \cdot Mg(OH)Cl \cdot 5H_2O$ czy $Mg_3Cl_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$ wg reakcji (1), ale również reaguje z portlandytem, dając chlorek wapnia i brucyt wg reakcji (2).

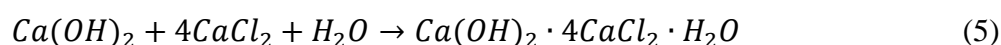


Reakcja (2) przebiega do końca ze względu na niską rozpuszczalność brucytu $Mg(OH)_2$ – 0,18 g/dm³, który wytrąca się jako osad. Wodorotlenek magnezu nie posiada właściwości wytrzymałościowych i tworzy miękką, galaretową masę.

Gdy zawartość $MgCl_2$ jest znaczna, po wyczerpaniu się dostępnego $Ca(OH)_2$ powstałego w trakcie hydratacji faz klinkierowych chlorek magnezu powoduje rozkład fazy $C-S-H$, prowadząc do całkowitego zniszczenia betonu. Ekstrakcja jonów Ca^{2+} z fazy $C-S-H$ może przebiegać np. z utworzeniem brucytu wg reakcji (3), lub z utworzeniem ekspansywnego zasadowego chlorku magnezu wg reakcji (4).



Chlorek wapnia $CaCl_2$ jest nieco mniej agresywny niż $MgCl_2$. Krystalizuje w formie ekspansywnych soli wg reakcji (5), w wyniku której powstają zasadowe chlorki wapnia $CaO \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ czy $CaO \cdot 4CaCl_2 \cdot H_2O$, ale także reaguje z fazami klinkierowymi i ich hydratami. Podstawową formą wiązania jonów chlorkowych jest ich reakcja z glinianem trójwapniowym C_3A , w wyniku której powstaje tzw. sól Friedela wg reakcji (6). Podobna reakcja, tylko znacznie wolniej, może przebiegać dla glinożelazianu wapnia C_4AF , dając związek analogiczny do soli Friedela $C_3F \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Zdolność wiązania jonów chlorkowych przez brownmilleryt C_4AF zależy od stopnia jego hydratacji.



¹ W chemii cementu stosuje się skrócony zapis dla poszczególnych tlenków:
 $S - SiO_2$, $C - CaO$, $A - Al_2O_3$, $F - Fe_2O_3$, $M - MgO$, $H - H_2O$, $\bar{S} - SO_3$, $\bar{C} - CO_2$.

Przyjęło się, że zdolność wiązania chlorków przez zaczyn cementowy zależy od zawartości C_3A i C_4AF w cemencie [75]. Jednak Neville [88] uważa, że może to być prawda tylko w przypadku jonów chlorkowych obecnych w czasie mieszania mieszanki betonowej, natomiast w stwardniałym betonie gdy jony Cl^- wnikają w matrycę cementową, tworzy się mniej chloroglinianów. W pewnych warunkach chlorogliniany mogą ulegać dysocjacji, uwalniając jony Cl^- do cieczy porowej tak, aby uzupełnić chlorki, które biorą udział w reakcjach korozyjnych przy powierzchni stali zbrojeniowej. W przypadku gdy stężenie jonów chlorkowych jest duże, może powstawać chlorkowy odpowiednik ettringitu: $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$ [75].

Najmniej agresywny jest chlorek sodu $NaCl$, który powoduje krystalizację niewielkich ilości zasadowego chlorku wapnia [75].

W rzeczywistych konstrukcjach betonowych najgroźniejsza jest korozja wywołana środkami odladzającymi. Czynniki wpływającymi na wnikanie chlorków są: cykliczne nasycanie i wysychanie oraz działanie mrozu. Okresowe obsychanie powoduje zwiększenie szybkości wnikania jonów chlorkowych w głąb betonu. W dalszej kolejności następuje krystalizacja ekspansywnych soli w porach kapilarnych. Dodatkowo dochodzi okresowe zamarzanie i rozmrażanie wody obecnej w porach betonu, co skutkuje powstawaniem naprężeń związanych ze zmianami objętości zamarzającej wody [75, 80].

Dla procesów korozyjnych kluczowa jest przepuszczalność (porowatość) betonu. W betonach o wysokiej porowatości obecna jest duża ilość porów kapilarnych, które posiadają kontakt z powierzchnią betonu. Dzięki nim agresywne związki mogą migrować w głąb betonu na znaczną głębokość i reagować z matrycą cementową. Ograniczenie przepuszczalności, a tym samym poprawa szczelności betonu, jest podstawowym czynnikiem, zwiększającym odporność betonu na każdy rodzaj korozji chemicznej. Powszechnie wiadomo, że betony z dodatkami mineralnymi wykazują wyższą odporność korozyjną, również na agresję chlorkową [75, 80]. Page [93, 126] dowiódł, że współczynniki dyfuzji chlorków w zaczynach na cemencie żużlowym są 10-krotnie mniejsze niż na cemencie portlandzkim CEM I, natomiast w zaczynach z cementu z dodatkiem 30% popiołu lotnego – 3-krotnie mniejsze. Jest to ważna przesłanka do dopuszczenia popiołu lotnego wapiennego do stosowania jako dodatku do betonu, gdyż wykazuje on właściwości pośrednie pomiędzy dodatkami hydraulicznymi i pucolanowymi.

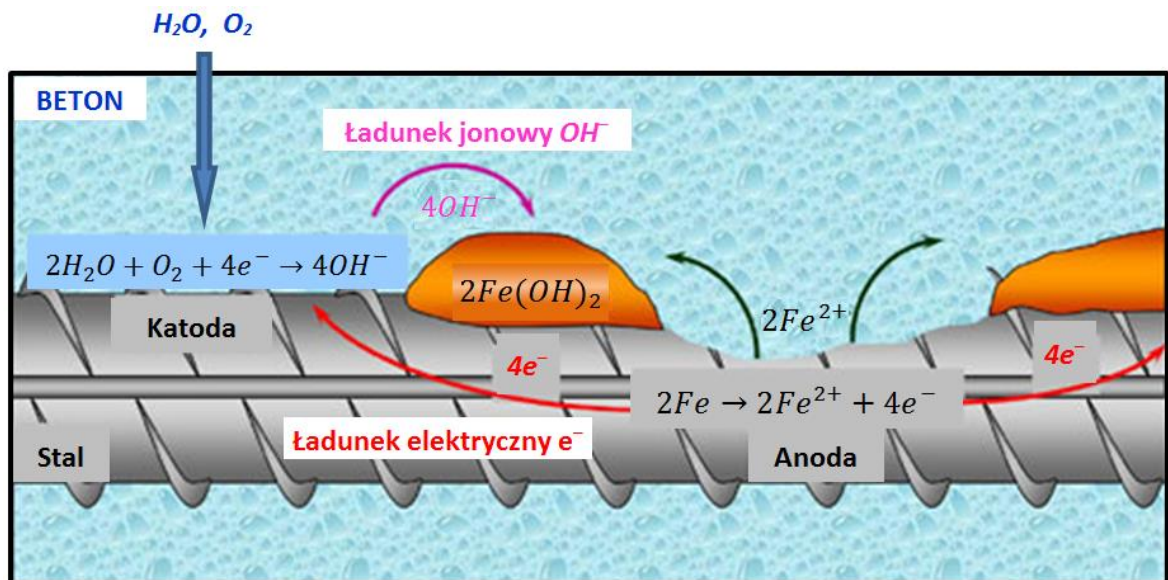
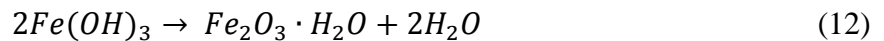
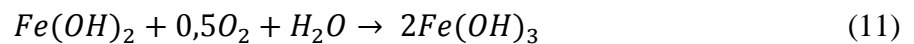
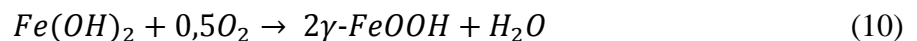
1.1.2. Korozja stali zbrojeniowej

Skutkiem migracji jonów chlorkowych może być przyspieszona korozja stali zbrojeniowej. Dla lepszego zobrazowania efektu działania jonów chlorkowych, najpierw omówiono korozję zbrojenia w betonie nienarażonym na działanie chlorków.

Dzięki zasadowemu odczynowi pH betonu, na powierzchni stali zbrojeniowej tworzy się warstewka pasywacyjna. Jednak w wyniku gradientu stężeń jonów w cieczy porowej i niejednorodności stali (granice fazowe, obszary, w których występują naprężenia) powstają mikroobszary anodowe i katodowe na powierzchni metalu. Korozja zbrojenia jest procesem elektrochemicznym, zachodzącym w obecności tlenu i roztworu elektrolitu (cieczy porowej). Na anodzie zachodzi proces utleniania żelaza wg reakcji (7), natomiast na katodzie powstają jony OH^- zgodnie z reakcją (8) [17, 19].

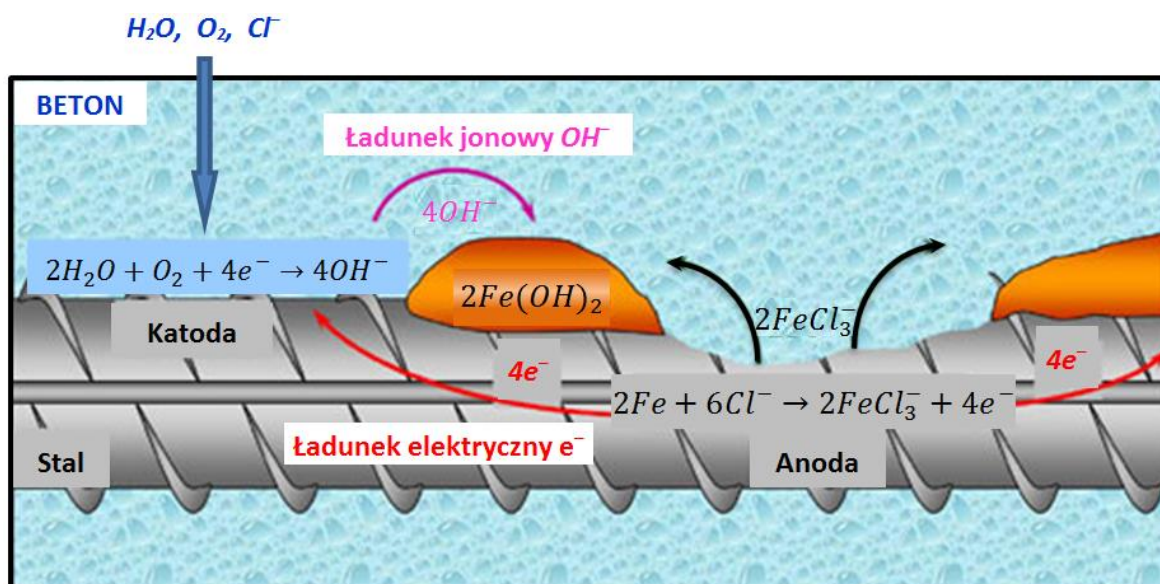


Na Rys. 1 przedstawiono mechanizm korozji zbrojenia nienarażonego na działanie chlorków. Uwolnione elektrony przewodzone są przez stal zbrojeniową, a jony OH^{-} migrują przez ciecz porową. W ten sposób powstaje ogniwo elektrochemiczne. Następnie na anodzie, w obecności tlenu, tworzy się rozpuszczalny wodorotlenek żelaza (II) $Fe(OH)_2$ wg reakcji (9), który dalej reaguje wg reakcji (10–12). Produktem korozji jest rdza, będąca mieszaniną związków żelaza: $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 i $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.



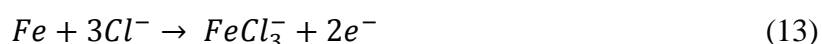
Rys. 1. Mechanizm korozji zbrojenia nienarażonego na działanie jonów chlorkowych [148].

Podstawowym skutkiem agresji chlorkowej jest korozja stali zbrojeniowej. Dla przebiegu procesów niszczenia zbrojenia najważniejsze znaczenie ma przepuszczalność (porowatość) zaczynu cementowego w betonie, bo jony chlorkowe są najszybciej dyfundującymi jonami przez zaczyn cementowy w porównaniu do pozostałych jonów obecnych w cieczy porowej [75, 88]. W obecności chlorków korozja stali znacznie przyspiesza, gdyż jony Cl^{-} powodują zmniejszenie polaryzacji anodowej stali zbrojeniowej, jednocześnie zwiększając przewodność matrycy cementowej [63]. Mechanizm procesu nie jest do końca poznany. Uważa się, że chlorki działają jak katalizator procesów korozyjnych. Jony chlorkowe nie są konsumowane w czasie reakcji korozyjnych, natomiast pomagają w rozkładzie warstwy ochronnej zbrojenia. Depasywacja warstewki ochronnej stali może zachodzić poprzez jej rozpuszczanie lub w wyniku dyfuzji jonów chlorkowych przez tę warstwę. Aby korozja mogła postępować, stosunek jonów Cl^{-}/OH^{-} musi być większy od wartości krytycznej równej 0,6 [17, 63].

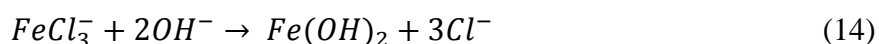


Rys. 2. Mechanizm korozji zbrojenia w obecności jonów chlorkowych [148].

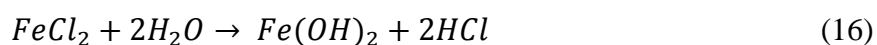
Na Rys. 2 przedstawiono mechanizm korozji stali w obecności chlorków. Jony Cl^- powodują zmianę morfologii warstwy pasywacyjnej, w wyniku czego powstaje $FeOOH$. Reakcje na katodzie są analogiczne jak w betonie nienarażonym na działanie chlorków, natomiast na anodzie powstaje kompleks $FeCl_3^-$ (zamiast kationów Fe^{2+}) wg reakcji (13), który rozpuszcza się w cieczy porowej [17, 63].



Elektrony uwolnione w reakcji anodowej przemieszczają się do mikroobszarów katodowych, gdzie zachodzi reakcja opisana równaniem (8), w wyniku której powstają jony OH^- . W dalszej kolejności kompleks $FeCl_3^-$ reaguje z grupą wodorotlenową, tworząc rozpuszczalny wodorotlenek żelaza zgodnie z reakcją (14). Wodorotlenek żelaza reaguje dalej, tworząc rdzę wg reakcji (10–12). Procesy te prowadzą do zmniejszenia pH cieczy porowej, a jony Cl^- są odzyskiwane w trakcie reakcji zgodnie z równaniem (14) i dalej mogą brać udział w korozji zbrojenia [17, 63].



W warunkach obniżonego pH jony chlorkowe wykazują także charakter kwasowy w stosunku do żelaza, tworząc chlorek żelaza (II) wg reakcji (15). W dalszej kolejności, w obecności wody powstaje rozpuszczalny wodorotlenek żelaza (II) $Fe(OH)_2$ wg reakcji (16) [17, 63]. Wodorotlenek żelaza reaguje dalej, tworząc rdzę zgodnie z reakcjami (10–12). W wyniku tych reakcji bardzo szybko powstają głębokie wżery w zbrojeniu [17].



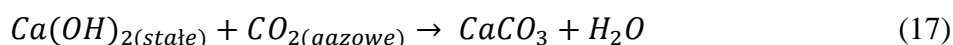
Objętość produktów korozji jest 2–10 razy większa niż objętość żelaza. Prowadzi to do powstawania naprężeń w betonie, a w dalszej kolejności pojawiają się rysy, spękania i złuszczenie betonu. Wszystko to sprawia, że beton zwiększa swoją przepuszczalność.

Minimalna korozja stali zachodzi w betonie suchym lub całkowicie zanurzonej w wodzie [75]. Największe zagrożenie dla stali zbrojeniowej występuje przy 70–80% wilgotności, gdyż wtedy na powierzchni stali reakcje katodowe i anodowe zachodzą najszybciej [88].

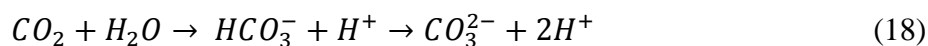
1.2. Karbonatyzacja

Karbonatyzacja jest jedną z głównych przyczyn niszczenia betonu. Dwutlenek węgla CO_2 reaguje z rozpuszczonymi w cieczy porowej produktami hydratacji cementu, szczególnie z portlandytem $Ca(OH)_2$. W wyniku tego tworzy się kalcyt $CaCO_3$ i woda. Reakcjom z CO_2 ulegają też inne hydraty, zwłaszcza gdy zabraknie portlandytu. Możliwe jest powstanie żelu krzemionkowego, który dodatkowo przyspieszy proces karbonatyzacji [147]. Szybkość karbonatyzacji zależy od stężenia i szybkości transportu cząsteczek CO_2 przez system porów kapilarnych, na którą mają wpływ przepuszczalność betonu, nasycenie porów wodą, stężenie dostępnego $Ca(OH)_2$ w betonie, wilgotność względna i temperatura środowiska, w którym przebywa konstrukcja. Proces zachodzi najszybciej przy wilgotności powietrza 40–80% [18, 27, 88].

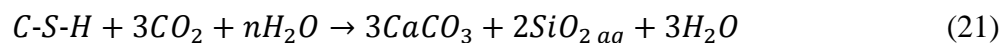
Proces karbonatyzacji można podzielić na dwa etapy. W pierwszej kolejności gazowy CO_2 dyfunduje w głąb betonu przez system porów kapilarnych, a następnie reaguje z portlandytem. W zależności od stanu zawilgocenia betonu mechanizm karbonatyzacji jest różny. W przypadku niskiej wilgotności betonu następuje powolna reakcja gazowego CO_2 ze stałym $Ca(OH)_2$ zgodnie z reakcją (17) [147].



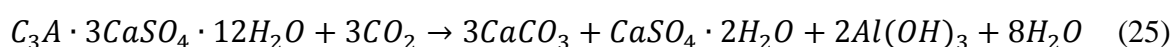
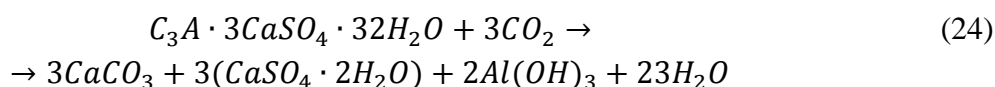
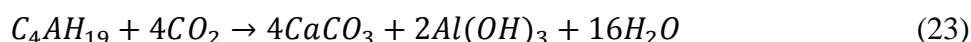
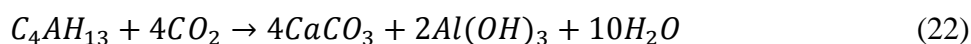
Natomiast w przypadku wyższej wilgotności betonu karbonatyzacja przebiega wieloetapowo. Najpierw dochodzi do rozpuszczania gazowego CO_2 w wodzie obecnej w porach betonu zgodnie z reakcją (18), w wyniku czego powstaje kwas węglowy H_2CO_3 . Równocześnie portlandyt przechodzi z betonu do cieczy porowej, gdyż ulega rozpuszczeniu zgodnie z reakcją (19). Ostatecznie dochodzi do powstania kalcytu w wyniku reakcji kationów wapniowych z anionami węglanowymi wg reakcji (20).



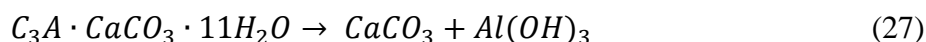
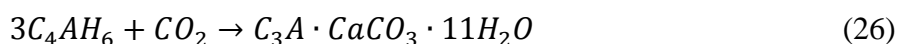
Wg Woyciechowskiego [146, 147] karbonatyzacji mogą ulegać w pewnym stopniu inne składniki betonu (uwodnione glinokrzemiany), jednak jest to możliwe dopiero przy wysokich stężeniach CO_2 , a sam proces jest powolny i nie ma większego znaczenia dla trwałości betonu. Natomiast wyniki uzyskane przez niektórych badaczy [22, 77, 132] wskazują na szybką karbonatyzację fazy *C-S-H*, która może zachodzić w przypadku, gdy zawartość portlandytu w betonie wyczerpie się, np. w efekcie przebiegu reakcji pucolanowej. Przebieg karbonatyzacji fazy *C-S-H* zachodzi wg reakcji (21).



Jest to proces o tyle groźny dla trwałości konstrukcji betonowej, że oprócz kalcytu, powstaje bezpostaciowy żel krzemionkowy. Żel SiO_2 *aq* pozbawiony jest jakichkolwiek właściwości wytrzymałościowych i odkłada się w porach o średnicy większej od 100 nm, co ułatwia dalszą karbonatyzację [88]. Również uwodnione gliniany i siarczanogliniany mogą reagować z aktywnym CO_2 , jednak szybkość karbonatyzacji dla krzemianów jest większa niż dla faz glinianowych [22, 77, 132]. Reakcje korozji można zapisać wg reakcji (22–25).

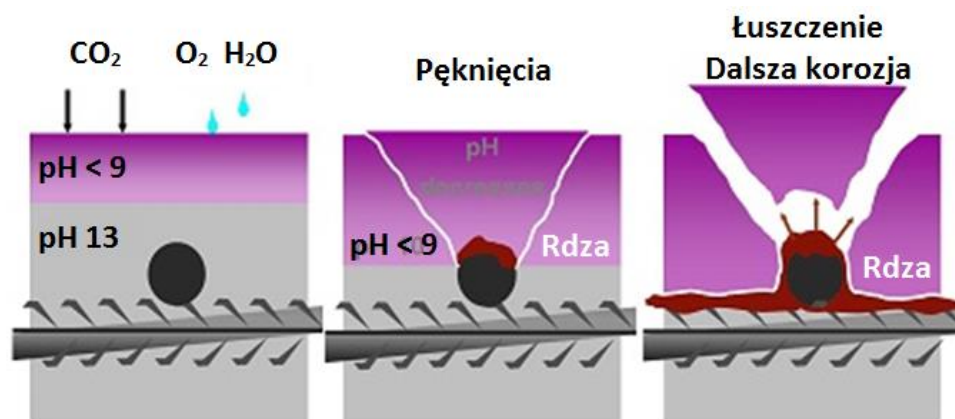


Przy karbonatyzacji niektórych faz, oprócz $CaCO_3$, powstają także karbogliniany, które w dalszej kolejności rozkładają się na wodorotlenek glinu $Al(OH)_3$ i kalcyt $CaCO_3$. Przykładem może być karbonatyzacja C_3AH_6 badana przez Lacha i Matouska [76]. Reakcję można schematycznie zapisać zgodnie z reakcjami (26) i (27).



Z termodynamicznego punktu widzenia proces karbonatyzacji jest jak najbardziej uzasadniony. W warunkach normalnych, w obecności CO_2 , trwałymi fazami są kalcyt $CaCO_3$, kwarc SiO_2 i gibbsyt $Al(OH)_3$ [75, 77]. Stopień wykrystalizowania uwodnionych faz klinkierowych wpływa na szybkość karbonatyzacji. Hydrokrzemiany powstałe w trakcie autoklawizacji (bardziej skryształizowane, np. hydrogranat), mimo większej zawartości atomów Ca wykazują mniejszą szybkość karbonatyzacji niż formy bezpostaciowe uwodnionych krzemianów [75].

Wpływ karbonatyzacji na trwałość betonu jest bardzo złożony. Sama reakcja powstawania $CaCO_3$ nie powoduje zniszczenia betonu. Mechanizm niszczenia konstrukcji betonowych w wyniku karbonatyzacji związany jest z obniżeniem pH betonu, z poziomu 12,6–13,5 do około 9, przez przereagowanie wodorotlenku wapnia i powstanie obojętnego węglanu wapnia (kalcytu). Po wyczerpaniu całego portlandytu $Ca(OH)_2$ pH betonu spada do wartości 8,3 [75, 94, 146, 147]. Podstawowym skutkiem karbonatyzacji jest zanik warstwy pasywacyjnej na powierzchni zbrojenia. Gdy front karbonatyzacji osiągnie poziom prętów zbrojeniowych, a poziom wilgotności betonu jest duży, następuje szybka korozja stali zbrojeniowej (Rys. 3). Rdza jako produkt korozji charakteryzuje się większą objętością niż substraty reakcji, co skutkuje powstaniem pęknięć i rys w betonie. W wyniku dalszego postępu korozji może dojść do złuszczenia otuliny zbrojenia i całkowitego odsłonięcia prętów zbrojeniowych. W sytuacji, gdy beton narażony jest na działanie jonów chlorkowych, korozja stali znacznie przyspiesza, gdyż chlorki działają jak katalizator procesów korozyjnych [18, 27, 88, 146, 147]. Szczegółowo proces korozji stali, w obecności jonów chlorkowych, opisano w punkcie 1.1.2.



Rys. 3. Mechanizm niszczenia betonu w wyniku karbonatyzacji [151].

Z drugiej strony, powstający w porach betonu kalcyt charakteryzuje się 100 razy mniejszą rozpuszczalnością niż $Ca(OH)_2$, krystalizuje w porach betonu i posiada objętość o około 11% większą niż kryształy portlandytu, uszczelniając powierzchniową warstwę betonu [18, 27, 88, 146, 147]. W strefie skarbonatyzowanej dochodzi do zmniejszenia ilości i wielkości porów, co powoduje ograniczenie zdolności wnikania par i gazów, w tym także dalszego wnikania CO_2 w głąb betonu [146, 147], lub jonów chlorkowych [18, 27, 88]. Efekt doszczelnienia mikrostruktury betonu w początkowym okresie karbonatyzacji jest wyraźny w betonach z cementu portlandzkiego, natomiast w betonach zawierających dodatki mineralne, nie jest obserwowany [147]. Można powiedzieć, że karbonatyzacja ma pozytywny i negatywny wpływ na odporność na korozję betonu.

Karbonatyzacja jest zjawiskiem bardzo groźnym dla trwałości betonu, zwłaszcza w połączeniu z innymi czynnikami korozyjnymi (innym rodzajem korozji, temperaturą i wilgotnością). Ponieważ dwutlenek węgla występuje w powietrzu, karbonatyzacji ulegają wszystkie konstrukcje i obiekty betonowe. Agresywne oddziaływanie dwutlenku węgla zachodzi nawet przy niskich stężeniach CO_2 , na poziomie 0,03%, typowym dla powietrza terenów wiejskich i jest już groźne dla trwałości betonu. W zamkniętych, niewentylowanych pomieszczeniach stężenie CO_2 może wzrosnąć do około 0,1%, a w dużych miastach stężenie dwutlenku węgla może wynosić nawet 1%! Przykładem konstrukcji narażonych na bardzo wysokie stężenie dwutlenku węgla są tunele samochodowe [88, 146, 147].

Reakcje korozyjne zachodzą tylko w roztworach, w których występuje rozpuszczony dwutlenek węgla CO_2 [75, 88, 146, 147]. Właściwym czynnikiem agresywnym jest kwas węglowy, ponieważ gazowy CO_2 jest bardzo mało agresywny. Jak w przypadku każdej korozji, szybkość karbonatyzacji zależy od wielu czynników, które możemy podzielić na zewnętrzne i wewnętrzne [146, 147]. Do najważniejszych czynników zewnętrznych zalicza się: stężenie CO_2 w powietrzu, względną wilgotność oraz temperaturę powietrza. Z kolei do czynników wewnętrznych zaliczyć należy: skład betonu (w tym także rodzaj i ilość spoiwa w betonie oraz stosunek w/c , który jest ściśle związany z przepuszczalnością/porowatością betonu), a także początkową pielęgnację betonu [146, 147]. Wszystkie te wewnętrzne czynniki wpływają na wytrzymałość betonu, dlatego spotyka się często twierdzenie, że karbonatyzacja jest odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości na ściskanie betonu. Jednak jest to zbyt uproszczone rozumowanie, ponieważ termin wytrzymałości na ściskanie nie odzwierciedla mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego w powierzchniowej strefie betonu, a właśnie od szczelności matrycy betonowej zależy szybkość

migracji gazowego CO_2 przez system porów. Na mikrostrukturę zewnętrznej strefy betonu największy wpływ ma sposób i czas trwania pielęgnacji [75, 88, 147].

Szybkość karbonatyzacji przyspiesza wraz ze wzrostem stężenia dwutlenku węgla i jest w przybliżeniu proporcjonalna do pierwiastka z tego stężenia [133]. W przypadku wyższych stężeń CO_2 w przebiegu procesu karbonatyzacji znaczenia nabiera także wzrost ciśnienia, jakie CO_2 wywiera na beton. W takich warunkach zmienia się także mechanizm karbonatyzacji. Po wyczerpaniu $Ca(OH)_2$ karbonatyzacji zaczyna ulegać faza *C-S-H*. Z kolei wzrost temperatury przyspiesza karbonatyzację, gdyż wzrasta szybkość dyfuzji CO_2 , która jest spowodowana powiększeniem średnicy porów kapilarnych w wyniku rozszerzalności termicznej betonu [143].

Kolejnym czynnikiem zewnętrznym wpływającym na szybkość migracji dwutlenku węgla jest wilgotność środowiska. Karbonatyzacja rozpoczyna się od zewnętrznej powierzchni betonu, wystawionej na działanie CO_2 . Z czasem jej szybkość maleje, ponieważ dwutlenek węgla musi dyfundować przez system porów w głąb betonu. Dyfuzja przebiega powoli, jeśli pory są całkowicie wypełnione wodą, gdyż współczynnik dyfuzji CO_2 jest 10 000 razy mniejszy w wodzie niż w powietrzu. Zatem w konstrukcjach całkowicie zanurzonych w wodzie, gdzie kapilary są w pełni wypełnione wodą, karbonatyzacja praktycznie nie występuje [46, 88, 146, 147]. Z kolei w środowisku powietrznym, o niskiej wilgotności (poniżej 40%), w kapilarach znajdują się za mała ilość wody do wstępnego rozpuszczenia wodorotlenku wapnia i gazowego CO_2 , więc karbonatyzacja również zachodzi bardzo powoli. W takich warunkach możliwa jest tylko reakcja pomiędzy $Ca(OH)_2$, znajdującym się w stanie stałym i CO_2 w stanie gazowym zgodnie z reakcją (17) [75, 88, 146, 147]. Karbonatyzacja zachodzi najszybciej przy wilgotności względnej powietrza, wynoszącej 40–80% i pozostającej w równowadze z wilgotnością betonu. W tych warunkach CO_2 może szybko dyfundować w głąb kapilar, gdyż nie są one całkowicie wypełnione wodą, a na powierzchni porów znajduje się cienka warstewka wody, w której CO_2 i $Ca(OH)_2$ mogą się rozpuszczać. Takie warunki występują np. w pomieszczeniach zamkniętych. Również konstrukcje osłonięte przed zmiennymi warunkami atmosferycznym szybciej karbonatyzują niż te wystawione na działanie deszczu. Po opadach atmosferycznych pory w matrycy cementowej są całkowicie wypełnione wodą, co zmniejsza szybkość dyfuzji CO_2 [75, 88].

Współczynnik dyfuzji CO_2 w betonie, który w głównej mierze zależy od szczelności betonu, a tym samym od stosunku w/c , jest podstawowym czynnikiem wewnętrznym wpływającym na szybkość karbonatyzacji betonu [143]. Karbonatyzacja jest najwolniejsza w betonie, charakteryzującym się wysoką szczelnością i małą porowatością kapilarną (obecnością porów ciągłych i długich). Aby to osiągnąć konieczne jest stosowanie betonu o niskim stosunku w/c [146, 147].

Nie mniej ważnym czynnikiem, wpływającym na szybkość karbonatyzacji, jest rodzaj i ilość cementu w składzie betonu. Wraz ze zmniejszeniem ilości cementu w 1 m³ betonu ogranicza się ilość powstającego portlandytu, który w pierwszej kolejności ulega karbonatyzacji. Niestety równocześnie porowatość betonu wzrasta, zwłaszcza jeśli zwiększony zostaje stosunek w/c . Zatem im mniej cementu w składzie betonu, tym jego podatność na karbonatyzację jest większa [146, 147]. Także rodzaj stosowanego cementu ma znaczenie dla przebiegu procesu karbonatyzacji. Cementy o dużej zawartości alitu wolniej karbonatyzują, w porównaniu do cementów z dużą ilością belitu [133, 143, 146, 147]. Jest to związane z faktem, że w cementach bogatych w belit podczas hydratacji powstaje mniej

$Ca(OH)_2$, niż w wyniku hydratacji alitu. Reakcja karbonatyzacji przebiega szybciej, gdyż w każdej warstwie zaczynu cementowego ilość dostępnego portlandytu jest mniejsza. Podobna sytuacja występuje przy zastosowaniu cementów z dodatkami mineralnymi (granulowanym żużlem wielkopieczowym, popiołem lotnym, mikrokrzemionką, pucolanami naturalnymi lub sztucznymi), gdyż ilość dostępnego $Ca(OH)_2$ jest mniejsza w wyniku postępu reakcji pucolanowej [133, 143, 146, 147]. Należy jednak pamiętać, że w przypadku stosowania dodatków mineralnych następuje doszczelnienie mikrostruktury stwardniałej matrycy cementowej, co przyczynia się do ograniczenia szybkości karbonatyzacji [133, 143, 146, 147]. Podsumowując, karbonatyzacja betonów zawierających dodatki mineralne obejmuje dwa przeciwstawne efekty [146, 147]:

- hamujący – związany z doszczelnieniem mikrostruktury przez produkty reakcji pucolanowej oraz
 - przyspieszający – związanym z konsumpcją $Ca(OH)_2$ w wyniku reakcji pucolanowej.
- Wyniki badań nie rozstrzygają, który efekt jest dominujący, jednak większą wagę przypisują efektowi przyspieszenia, spowodowanego niedostatkami portlandytu [53, 133].

Odpowiednia pielęgnacja betonu jest podstawowym czynnikiem gwarantującym uzyskanie szczelnej i trwałej mikrostruktury matrycy cementowej w konstrukcji budowlanej, gdyż bezpośrednio oddziałuje na powierzchniową warstwę betonu (otulinę zbrojenia). Wydłużenie okresu pielęgnacji betonu przyczynia się do ograniczenia szybkości karbonatyzacji. Jest to szczególnie ważne w przypadku betonów z dodatkami mineralnymi, gdyż są bardziej wrażliwe na brak pielęgnacji w pierwszym okresie twardnienia, w porównaniu do betonów z cementu portlandzkiego CEM I. Jest to związane z wolniejszym przyrostem wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia w betonach, zawierających dodatki mineralne [146, 147].

Istnieje wiele wzorów empirycznych opisujących szybkość karbonatyzacji, jednak najczęściej stosowana jest zależność oparta na prawie Ficka (opisującego szybkość dyfuzji), którą można wyrazić równaniem wykładniczym (28) [144].

$$x = A\sqrt{t} + B \quad (28)$$

gdzie:

x – głębokość karbonatyzacji [mm],

A – stała związana z czynnikami zewnętrznymi i wewnętrznymi [$mm/rok^{0.5}$],

t – czas ekspozycji [lata],

B – stała związana z czynnikami zewnętrznymi i wewnętrznymi [mm].

W stałych warunkach wilgotnościowych głębokość karbonatyzacji rośnie proporcjonalnie do pierwiastka z czasu. Wartości współczynników A i B zależą od wytrzymałości, porowatości i stosunku w/c betonu. Dla betonów niskich klas, o wysokim stosunku w/c , stała A może wynosić nawet 3–5 $mm/rok^{0.5}$. Np. dla betonów z cementu portlandzkiego, o w/c równym 0,60, osiągnięcie głębokości karbonatyzacji równej 15 mm zajmie tylko 15 lat, podczas gdy przy w/c równym 0,45 – 100 lat [75, 88].

Opisując proces karbonatyzacji równaniem (28) przyjęto założenie, że karbonatyzacja jest nieograniczona w czasie. To stwierdzenie jest prawdziwe tylko wtedy, gdy gaz dyfunduje w głąb ośrodka niezmiennego w czasie. Natomiast beton jest materiałem, który z biegiem czasu ulega przemianom fizykochemicznym związanym z postępowaniem hydratacji, jak również z samą karbonatyzacją [146, 147]. Dochodzi do zarastania porów betonu przez

produkty karbonatyzacji, co powoduje spowolnienie dyfuzji CO_2 . W konsekwencji karbonatyzacja również spowalnia, aż do osiągnięcia frontu karbonatyzacji na praktycznie stałym poziomie (asymptoty). Na Politechnice Warszawskiej Więclawski [144] oraz Woyciechowski [147] prowadzili badania mające na celu potwierdzenie teorii o skończonym charakterze procesu karbonatyzacji betonu w warunkach miejsko-przemysłowych. Zaproponowali, aby postęp karbonatyzacji opisać równaniem hiperbolicznym (29).

$$x = a t^{-0,5} + b w/c + c t_{ec} \quad (29)$$

gdzie:

x – głębokość karbonatyzacji [mm],

t – czas ekspozycji [lata],

w/c – stosunek wodno-cementowy [1/1],

t_{ec} – czas pielęgnacji [lata],

a, b, c , – współczynniki charakteryzujące istotność wpływu czasu ekspozycji, stosunku w/c oraz czasu pielęgnacji na głębokość karbonatyzacji.

Zgodnie z powyższą zależnością, szybkość karbonatyzacji w największym stopniu zależy od czasu ekspozycji betonu na działanie CO_2 . Jednak nie mniej ważny jest stosunek w/c oraz czas pielęgnacji wilgotnościowej betonu. Potwierdzono także, że współczynniki a, b i c w zasadniczy sposób zależą od rodzaju cementu (obecności lub braku obecności dodatków mineralnych, np. popiołu lotnego). Zaproponowane równanie (29) pozwala na określenie głębokości karbonatyzacji po danym czasie ekspozycji, jak również maksymalną głębokość karbonatyzacji. Uzyskane wyniki modelowania matematycznego przez badaczy [144, 147], dobrze korelują z wynikami doświadczalnymi głębokości karbonatyzacji w warunkach naturalnych, jak i przyspieszonych (1% CO_2).

1.3. Korozja siarczanowa

Korozja siarczanowa występuje najczęściej w konstrukcjach narażonych na działanie wód gruntowych lub wody morskiej. W tych pierwszych jony siarczanowe są przeważnie pochodzenia naturalnego (mogą się w nich znajdować duże ilości rozpuszczonego gipsu i/lub anhydrytu). Źródłem siarczanów mogą też być nawozy sztuczne, czy ścieki przemysłowe. W tym ostatnim przypadku w wodach gruntowych czasami występuje siarczan amonu, który jest bardzo agresywny w stosunku do matrycy cementowej. Natomiast w wodzie morskiej jonom siarczanowym towarzyszą duże ilości jonów chlorkowych, sodowych i magnezowych, co potęguje jej niszczące oddziaływanie na beton [75, 88, 153].

Agresja siarczanowa jest jedną z najgroźniejszych korozji występujących w trakcie cyklu życia konstrukcji betonowej [18, 39, 57, 75, 80, 88]. Do skutków fizycznych agresji siarczanowej należy zaliczyć ekspansję, spękania, łuszczenie czy spadek wytrzymałości, a w przypadku silnej korozji może dojść do całkowitej destrukcji betonu (elementu konstrukcji). Szybkość zniszczenia matrycy cementowej zależy w pierwszej kolejności od przepuszczalności betonu i szybkości dyfuzji jonów [57, 75, 80, 88, 130, 135].

Najmniejszą odporność na jony siarczanowe, spośród składników betonu, wykazuje stwardniały zaczyn cementowy, a zwłaszcza portlandyt $Ca(OH)_2$ oraz uwodnione gliniany wapnia. Dlatego też cementy portlandzkie siarczanoodporne zwykle zawierają mniej niż 3% glinianu trójwapniowego C_3A , a suma faz C_3A i C_4AF powinna być mniejsza niż 25% [75, 88]. Dostyc dawno zwrócono uwagę na korzystny wpływ dodatków o aktywności pu-

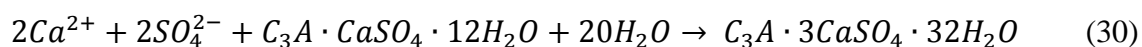
colanowej i/lub hydraulicznej (zwłaszcza granulowanego żuźla wielkopieczowego) na odporność cementów na agresję siarczanową [57, 75]. Przyczyną poprawy przez dodatki pucolanowe i/lub hydrauliczne odporności na agresję chemiczną kompozytów cementowych jest fakt, iż zmniejszają one ilość dostępnego $Ca(OH)_2$ w cieczy porowej, w wyniku postępu reakcji pucolanowej. W matrycy cementowej tworzą się dodatkowe ilości fazy $C-S-H$, które doszczelniają mikrostrukturę matrycy oraz wypełniają pęknięcia powstałe na skutek procesów korozyjnych. Cementy z dodatkiem granulowanego żuźla wielkopieczowego (cementy hutnicze CEM III) nie wykazują zmian korozyjnych, nawet po roku przebywania w roztworze Na_2SO_4 [39]. Z powodu znacząco mniejszej zawartości klinkieru portlandzkiego w cementach żuźlowych, ograniczenie ilości C_3A w klinkierze portlandzkim nie jest już tak istotne, zwłaszcza gdy zawartość żuźla w składzie cementu jest większa niż 55–60%. Przyjmuje się, że gdy żuźla jest mniej niż 55%, to zawartość C_3A w klinkierze powinna być mniejsza niż 8% [75, 88].

W korozji siarczanowej, która jest bardzo złożonym procesem, ważną rolę odgrywają, zarówno czynniki chemiczne, jak i fizyczne. Reakcje chemiczne obejmują powstawanie wtórnego (opóźnionego) gipsu i ettringitu, odwapnienie fazy $C-S-H$ i strącanie brucytu (jeśli medium korozyjne zawiera $MgSO_4$). Wszystkie te reakcje wiążą się, albo ze wzrostem objętości powstających produktów korozji, albo z powstawaniem związków o niskiej wytrzymałości. Prowadzi to do powstawania naprężeń, mikrospękań i/lub utraty wytrzymałości betonu, a w konsekwencji do zniszczenia betonu. Ekspansywne produkty korozji początkowo powodują wzrost szczelności, co skutkuje także wzrostem wytrzymałości betonu, po którym widoczny jest gwałtowny jej spadek [78]. Uważa się, że bezpieczną granicą zawartości jonów siarczanowych (wyrażoną jako SO_3) jest 4,0% masy cementu [153].

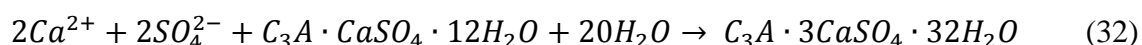
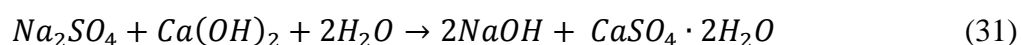
Wyróżnia się dwa rodzaje ataku siarczanowego na beton: wewnętrzny i zewnętrzny. Pierwszy przypadek zachodzi w betonach, do których wraz z cementem wprowadzono nadmierną ilość siarczanów (głównie w wyniku zbyt dużej, nienormowej zawartości gipsu w cemencie) i/lub poddawanych obróbce termicznej w temperaturze wyższej niż $60^\circ C$. W normalnie hydratyzującym betonie, powstawanie ettringitu kończy się po 1–2 dniach i taki ettringit nazwano ettringitem pierwotnym. Mimo że reakcja powstawania ettringitu wiąże się ze zwiększeniem objętości o ponad 150% w stosunku do substratów reakcji, to nie prowadzi to do żadnych negatywnych skutków. Beton na tym etapie twardnienia jest jeszcze plastyczny i może skompensować powstałe naprężenia. Natomiast gdy w betonie znajduje się nadmierna ilość siarczanów, lub beton poddano obróbce termicznej, ettringit tworzy się w późniejszym okresie czasu. Taki ettringit jest nazywany ettringitem wtórnym lub opóźnionym. W tych warunkach beton charakteryzuje się już trwałą mikrostrukturą i nie jest w stanie skompensować naprężeń, związanych z ekspansją powstającego ettringitu wtórnego. Prowadzi to do powstania mikrospękań, a następnie do zniszczenia betonu [75, 153].

Drugi przypadek odpowiada sytuacji, w której beton poddawany jest działaniu roztworów soli siarczanowych. W tym przypadku jony siarczanowe reagują z matrycą cementową, a zwłaszcza z portlandytem $Ca(OH)_2$. Szybkość korozji betonu uzależniona jest od rodzaju kationu, jaki towarzyszy jonom SO_4^{2-} (rodzaju roztworu siarczanowego). Agresywność ta spada wg szeregu $NH_4^+ > Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$. Tak więc najbardziej agresywne w stosunku do matrycy cementowej są roztwory $(NH_4)_2SO_4$ i $MgSO_4$, a najmniej agresywne

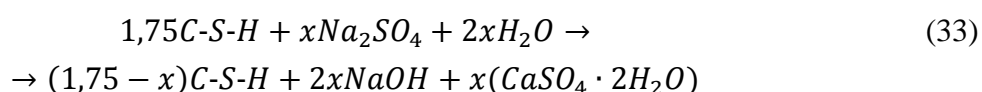
ny roztwór $CaSO_4$. Niska agresywność siarczanu wapnia wynika z jego małej rozpuszczalności. Reaguje on jedynie z fazami glinianowo-żelazianowymi, tworząc ettringit wg reakcji (30) [75, 88, 153].



Z kolei siarczan sodu reaguje w pierwszej kolejności z $Ca(OH)_2$ zgodnie z reakcją (31), dając jako produkt gips wtórny. Gdy stężenie roztworu gipsu przekroczy jego iloczyn rozpuszczalności, następuje krystalizacja $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Jeśli stężenie Na_2SO_4 jest wystarczająco wysokie, jony Ca^{2+} i SO_4^{2-} reagują dalej z uwodnionymi glinianami wapnia tworząc ettringit wtórny wg reakcji (32). Dla powstawania ettringitu konieczna jest obecność portlandytu jako źródła jonów Ca^{2+} . Zarówno gips, jak i ettringit wtórny, mają większą objętość od substratów reakcji [75, 88, 153].



Siarczan sodu bardzo powoli reaguje również z fazą $C-S-H$. Dawniej uważano, że Na_2SO_4 nie powoduje odwapniania $C-S-H$, lecz Taylor i in. [135] potwierdzili ten mechanizm korozji. Reakcja Na_2SO_4 z $C-S-H$ rozpoczyna się dopiero po wyczerpaniu $Ca(OH)_2$ [75]. Można ją schematycznie zapisać zgodnie z reakcją (33).

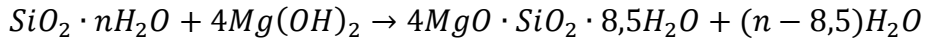
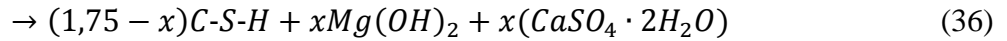
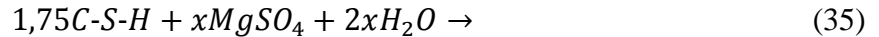


Niszczenie matrycy cementowej w wyniku działania roztworu $MgSO_4$ jest znacznie szybsze, niż w przypadku roztworu Na_2SO_4 . Przyczyną tego zjawiska jest fakt, że wodorotlenek sodu – reakcja (31) – zmniejsza rozpuszczalność portlandytu, a zatem zmniejsza się ilość dostępnego substratu reakcji. Reakcje siarczanu magnezu są analogiczne do reakcji z Na_2SO_4 [52, 75, 153]. W pierwszej kolejności reaguje on z portlandytem zgodnie z reakcją (34), a jako produkt korozji wytrąca się brucyt $Mg(OH)_2$.

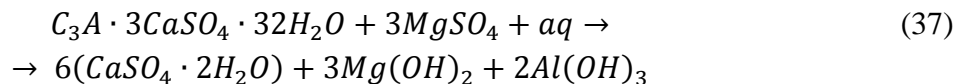


Ze względu na obniżone pH cieczy porowej (równe 10,5) oraz niską rozpuszczalność $Mg(OH)_2$ (0,01 g/dm³), w stosunku do $Ca(OH)_2$ (1,37 g/dm³), reakcja ta przebiega do końca, czyli do wyczerpania się jednego z substratów [52, 75]. Brucyt jest to galaretowata substancja pozbawiona jakichkolwiek właściwości wiążących i wytrzymałościowych, która nie jest w stanie przenosić obciążeń konstrukcyjnych. Jednak głównym mechanizmem niszczenia matrycy cementowej przez $MgSO_4$ jest odwapnienie fazy $C-S-H$ zgodnie z reakcją (35). Niższy poziom zasadowości matrycy cementowej (pH < 10,5) narusza trwałość fazy $C-S-H$, która ze względu na swoje właściwości buforujące ma tendencję do uwalniania jonów wapnia, w celu podtrzymania równowagi w systemie. Uwalniane jony Ca^{2+} dalej reagują z $MgSO_4$, z utworzeniem gipsu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Duża ilość wytrącającego się gipsu, umożliwia wprowadzenie jonów siarczanowych do składu fazy $C-S-H$, która w efekcie traci właściwości wytrzymałościowe. Dalszy szkodliwy wpływ $MgSO_4$ jest spo-

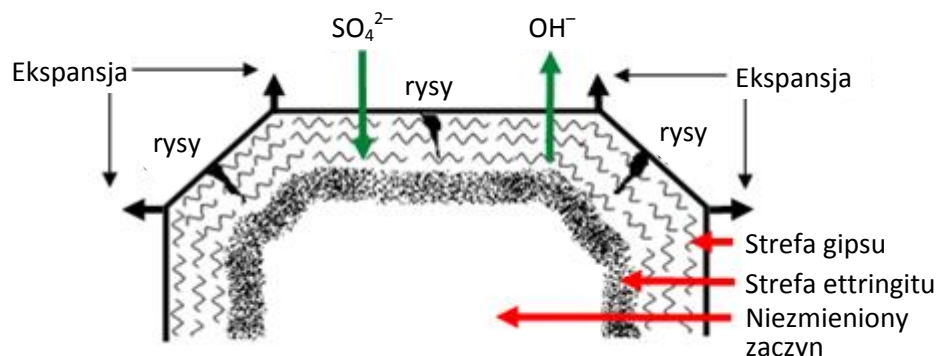
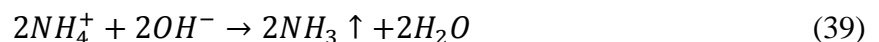
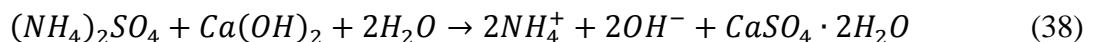
wodowany bardzo wolną reakcją $Mg(OH)_2$ z żelem krzemionkowym $SiO_2 \cdot nH_2O$ wg reakcji (36) [52, 75].



Reakcja (35) zachodzi przy niskiej wartości pH i w nasyconym roztworze $Mg(OH)_2$. W jej wyniku powstaje żel krzemionkowy o nieograniczonym pęcznieniu, brucyt i gips. Dwa pierwsze związki nie wykazują właściwości wytrzymałościowych, natomiast ekspansja gipsu powoduje naprężenia w betonie. Prowadzi to do obniżenia wytrzymałości i sztywności betonu. W przypadku siarczanu magnezu odwapnienie fazy $C-S-H$ następuje o wiele szybciej niż dla Na_2SO_4 , dlatego $MgSO_4$ jest tak groźny dla trwałości betonu [52, 75, 153]. Niska rozpuszczalność brucytu powoduje także zubożenie cieczy porowej w jony OH^- (reakcja (34)), co skutkuje obniżeniem pH roztworu. Z kolei niskie pH powoduje rozpad ettringitu i innych faz. Przykładem jest rozkład siarczano-glinianów z utworzeniem gipsu i gibbsytu $Al(OH)_3$ wg reakcji (37). Wodorotlenek glinu, czyli gibbsyt, ma postać żelu bez właściwości wytrzymałościowych. Poziom pH < 10,5 odpowiada końcowemu etapowi korozji [18, 39, 52, 57, 75, 153].



Spośród wymienionych siarczanów najbardziej agresywny jest siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$ [75, 153]. Podczas reakcji siarczanu amonu z portlandytem powstaje gazowy amoniak zgodnie z reakcjami (38) i (39). Procesy te prowadzą do obniżenia pH cieczy porowej, co z kolei powoduje, że produkty hydratacji stają się niestabilne chemicznie, a w końcowym etapie ulegają rozkładowi. Gazowy amoniak NH_3 ulatnia się ze środowiska reakcji i z tego względu proces niszczenia przebiega bardzo szybko. Po wyczerpaniu się portlandytu, analogicznie do $MgSO_4$, następuje bardzo szybki rozkład fazy $C-S-H$ z wydzielaniem się $Ca(OH)_2$ [75].

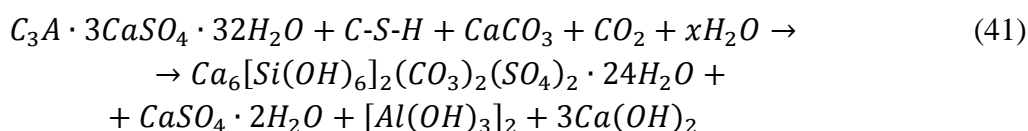
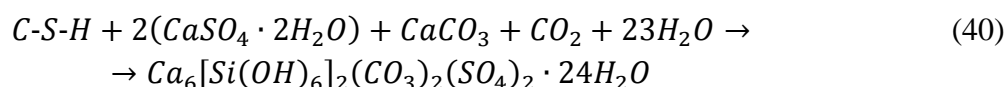


Rys. 4. Strefy o różnym składzie fazowym w zaczynie po ekspozycji w roztworze Na_2SO_4 lub $MgSO_4$ [135].

W betonie ulegającym korozji siarczanowej obserwuje się strefowe zmiany składu (Rys. 4), związane ze zmniejszającym się stężeniem jonów SO_4^{2-} . Przy powierzchni zewnętrznej obecny jest gips wtórny, a dopiero głębiej znajduje się strefa wzbogacona w ettringit, który tworzy mieszaninę mikronowych domen z fazą *C-S-H*. Ettringit w warstwach przypowierzchniowych nie występuje, ponieważ szybko karbonatyzuje [75, 135].

Ciekawostką jest fakt, że szybkość korozji siarczanowej przyspiesza w niskich temperaturach. Jest ona najszybsza w temperaturze $5^{\circ}C$ i maleje stopniowo, by w temperaturze $80^{\circ}C$ osiągnąć niewielką wartość. W warunkach niskich temperatur może dochodzić do powstawania thaumasytu. Jest on nietypowym krzemianem, ponieważ krzem występuje w nim w koordynacji oktaedrycznej, a nie jak w pozostałych krzemianach w koordynacji tetraedrycznej. Dodatkowo wykazuje podobną strukturę do ettringitu, co umożliwia tworzenie z nim roztworów stałych. W porównaniu do struktury ettringitu thaumasyt, zamiast jonów Al^{3+} , posiada jony Si^{4+} , a część jonów siarczanowych SO_4^{2-} jest podstawiona przez jony CO_3^{2-} . Z tego powodu thaumasyt trudno zidentyfikować za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Optymalną temperaturą dla tworzenia się thaumasytu jest $0-5^{\circ}C$. W tej temperaturze występują korzystne warunki do powstawania oktaedrycznej grupy $[Si(OH)_6]^{2-}$, dzięki którym mogą powstawać zarodki thaumasytu. Thaumasyt jest trwały aż do temperatury $110^{\circ}C$ [13, 75, 153]. Może on powstawać w wyniku [13, 75]:

- reakcji fazy *C-S-H* z jonami Ca^{2+} , SO_4^{2-} i CO_3^{2-} w środowisku wodnym – reakcja (40),
- rozkładu fazy *C-S-H* i ettringitu pod działaniem CO_2 – reakcja (41).



W wyniku korozji thaumasytowej powstaje biały proszek bez właściwości wiążących. Ponieważ thaumasyt i ettringit mogą tworzyć roztwory stałe, czyli jednorodną mieszaninę, to spośród produktów korozji nie da się wyodrębnić obszarów zawierających thaumasyt lub ettringit. Ten rodzaj korozji jest szczególnie groźny, ponieważ zostaje zniszczona podstawowa faza betonu (faza *C-S-H*), która jest odpowiedzialna za wytrzymałość betonu. Ze względu na niską temperaturę, w której dochodzi tego rodzaju korozji, narażone są na nią fundamenty, podziemne rurociągi ściekowe oraz infrastruktura drogowa i morska [13, 75, 88, 153].

1.4. Korozja spowodowana przez wodę morską

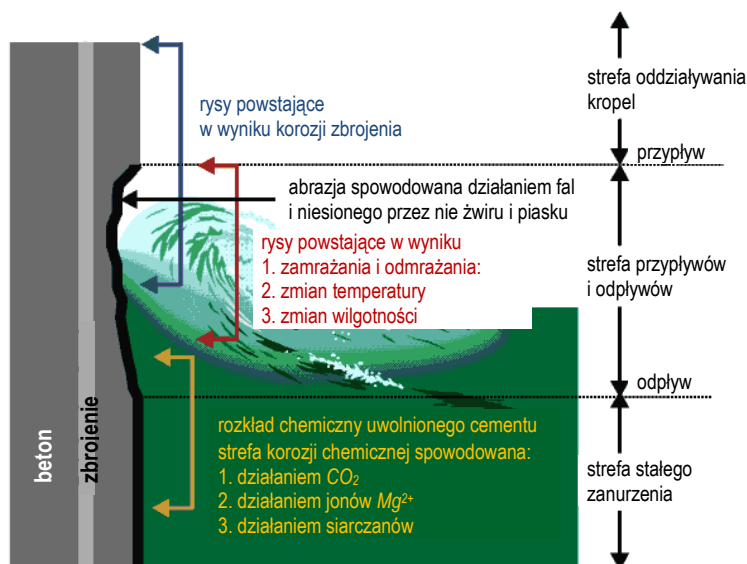
Korozja betonu w wodzie morskiej jest bardzo skomplikowana. Na agresję w wodzie morskiej składają się procesy chemiczne, fizyczne, a czasem kluczową rolę odgrywają procesy biologiczne. Do czynników chemicznych należy korozja matrycy cementowej oraz korozja stali, przyspieszona obecnością chlorków. Do czynników fizycznych należy zaliczyć temperaturę i wilgotność, naprzemienne nawilżanie i suszenie oraz zamrażanie i odmrażanie, erozję solną, a także abrazję wywołaną piaskiem, żwirem lub lodem. Z kolei czynniki biologiczne to działanie bakterii czy mięczaków, produkujących kwas siarkowy,

azotowy lub węglan amonu. Obecność organizmów żywych może całkowicie zmienić mechanizm agresji. Intensywność każdego z procesu zależy od usytuowania elementu w konstrukcji względem powierzchni wody [75, 88].

Agresywność wody morskiej jest spowodowana obecnością szeregu rozpuszczonych soli. Całkowite zasolenie w morzach wynosi około 3,5%, przy czym w Morzu Północnym 3,3%, a w Morzu Bałtyckim tylko 0,7%. Do najważniejszych jonów obecnych w wodzie morskiej można zaliczyć: jony Cl^- o stężeniu około 2,0%, SO_4^{2-} – 0,3%, Na^+ – 1,1%, Mg^{2+} – 0,1%, Ca^{2+} – 0,05%, K^+ – 0,04% oraz pewną ilość rozpuszczonego CO_2 [88].

Wyróżnić można trzy główne strefy oddziaływania wody morskiej na konstrukcję budowlaną [83]:

- strefę zasięgu kropli wody porrywanych przez wiatr – rozbryzgów,
- strefę pływów morskich – okresowe nawilżanie i wysychanie,
- strefę całkowicie zanurzoną w wodzie morskiej.



Rys. 5. Oddziaływanie wody morskiej na konstrukcję betonową [149].

Na Rys. 5 przedstawiono proces degradacji konstrukcji betonowej w wodzie morskiej. W każdej strefie inne procesy limitują szybkość korozji [75]. W strefie całkowitego zanurzenia decydujące znaczenie mają procesy chemiczne, jednak nie można całkowicie zignorować procesów abrazyjnych, spowodowanych przez piasek i/lub żwir niesionych przez prądy morskie.

Woda morska to przede wszystkim roztwór jonów chlorkowych, magnezowych i siarczanowych, zatem oddziaływanie agresywne jest wyjątkowo silne i złożone. Oprócz reakcji korozyjnych z jonami siarczanowymi, mogą zachodzić reakcje związane z obecnością $NaCl$, które są dodatkowo spotęgowane towarzystwem soli $MgSO_4$ i $MgCl_2$. Do tego dochodzą reakcje jonów Cl^- ze zbrojeniem [18, 75, 88].

Szybkość korozji w wodzie morskiej zależy od stężenia jonów Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} i CO_2 oraz od wartości pH (czyli pośrednio od stężenia dwutlenku węgla CO_2). Korozja w wodzie morskiej przyspiesza znacząco wraz ze spadkiem pH cieczy porowej betonu, spowodowanym karbonatyzacją. Woda morska w pierwszej kolejności wymywa portlandyt $Ca(OH)_2$. W wyniku reakcji zgodnie z równaniem (34) powstaje brucyt i aragonit (od-

miana polimorficzna $CaCO_3$), które odkładają się w powierzchniowej warstwie konstrukcji, tworząc warstwę grubości 20–50 μm , zabezpieczającą przed dalszym postępowaniem korozji [75, 88]. W dalszej kolejności przejściowo powstaje $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ (sól Friedela), który dalej przechodzi we wtórny ettringit. Następnie krystalizują wtórny gips i ettringit, w wyniku reakcji siarczanów z portlandytem i monosiarczanem AF_m . Z powodu obecności jonów chlorkowych korozja siarczanowa ulega osłabieniu. Mniejsza agresywność wody morskiej, o takim samym stężeniu jak roztwór $MgSO_4$, spowodowana jest większą rozpuszczalnością ettringitu i gipsu w roztworach chlorkowych. Powstający ettringit nie jest ekspansywny, lecz może być wypłukiwany przez wodę morską [46, 88]. Nie ma zgodności co to tego, co jest główną przyczyną niszczenia betonu. Regourd [123] uważa, że powstawanie ekspansywnego ettringitu jest decydujące, podczas gdy Mehta [83] przypisuje główną rolę jonom magnezowym i chlorkowym (powodującym korozję zbrojenia).

Długotrwała agresja, połączona z karbonatyzacją i niską temperaturą, prowadzi do powstania thaumasytu, aragonitu i brucytu. Dodatkowo magnez obecny w brucycie podstawia jony wapniowe w fazie $C-S-H$, w efekcie czego powstają uwodnione krzemiany magnezowo-wapniowe. Zarówno uwodnione krzemiany magnezowo-wapniowe, thaumasyt, jak i brucyt pozbawione są właściwości wytrzymałościowych [75]. W klimacie ciepłym i suchym chlorki potęgują agresję siarczanową. Z tego względu korozja betonu w wodzie morskiej w klimacie zwrotnikowym przebiega znacznie szybciej niż np. w Morzu Północnym [75].

W strefie rozbryzgów wody i pływów proces niszczenia znacznie się komplikuje i przyspiesza. Do czynników chemicznych dochodzą oddziaływania fizyczne, które się na siebie nakładają. W tych warunkach warstwa zabezpieczająca, powstała z brucytu i aragonitu, zostaje starta w wyniku procesów abrazyjnych i reakcje korozyjne mogą dalej przebiegać [88]. Jest to efekt synergii oddziaływania procesów chemicznych i fizycznych.

W wyniku okresowego nawilżania i wysychania w porach betonu mogą krystalizować ekspansywne sole, takie jak: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ i/lub $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Podczas przypływu rozpuszczone sole siarczanu sodu czy magnezu dostają się do porów obecnych w betonie, a następnie, gdy poziom morza opadnie, czysta woda odparowuje. Tworzą się wówczas kryształy Na_2SO_4 i/lub $MgSO_4$. Sole te podczas kolejnego nawilżania hydratyzują do postaci $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ i/lub $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, zwiększając objętość w stosunku do substratów: 1,5 razy w przypadku Na_2SO_4 , i 2,5 razy dla $MgSO_4$. Z każdym cyklem nawilżania i suszenia coraz więcej soli krystalizuje w porach. Ten sposób niszczenia konstrukcji betonowej w wodzie morskiej nosi nazwę wietrzenia solankowego. Mechanizm ten jest typowy dla klimatu gorącego, gdzie nasłonecznienie jest tak duże, że powoduje gwałtowne odparowanie wody z porów betonu do pewnej głębokości od powierzchni. Szczególnie narażone są powierzchnie poziome i nachylone. Tylko w przypadku gdy okres pomiędzy suszeniem a kolejnym nawilżaniem jest tak krótki, że niemożliwe jest wyparowanie wody z porów betonu, krystalizacja ekspansywnych soli nie następuje. Wietrzenie solankowe zachodzi w strefie do kilku milimetrów w głąb betonu i powoduje spękania, rysy i odspojenia części matrycy cementowej wraz z drobnym kruszywem. Na powierzchni zostają ziarna grubego kruszywa, które z czasem tracą przyczepność i odsłaniają kolejną warstwę zaczynu cementowego [88].

W strefie rozbryzgów wody i pływów również znaczne ilości jonów chlorkowych wnikają do betonu, przyczyniając się do przyspieszonej korozji stali zbrojeniowej. W tych

warunkach do betonu może wniknąć nawet $0,8 \text{ kg/m}^3$ chlorków w ciągu roku. Mechanizm korozji zbrojenia w wyniku działania chlorków opisano szczegółowo w punkcie 1.1.2. W strefie przyływów i odpływów zmiany poziomu morza dodatkowo powodują erozję pod wpływem piasku i/lub żwiru, a w okresie zimowym pod wpływem cząstek lodu [75].

Jak to miało miejsce w przypadku innych rodzajów korozji, decydujące znacznie dla odporności betonu narażonego na działanie wody morskiej ma przepuszczalność matrycy cementowej oraz zawartość cementu w składzie betonu. Na dowód Mehta [83] przytacza dokonały stan betonów po 67 latach ekspozycji na wodę morską (port San Pedro koło Los Angeles), zawierających 350 kg/m^3 cementu bogatego w C_3A i znaczne zniszczenia konstrukcji zawierających tylko 230 kg/m^3 cementu. Odporność na agresję w wodzie morskiej rośnie wraz ze spadkiem dostępnego $Ca(OH)_2$ i glinianów wapniowych oraz wzrostem zawartości fazy $C-S-H$. Największą odporność wykazują cementy o małej zawartości C_3A i niskim stosunku alitu do belitu C_3S/C_2S , czyli o dużym module krzemowym i małym nasyceniu wapnem. Cementy mogą zawierać do 8% C_3A , pod warunkiem, że ilość SO_3 nie przekracza 3%. Ponieważ brownmillerit C_4AF również reaguje z jonami siarczanowymi, tylko wolniej, to sumaryczna zawartość C_3A i C_4AF nie powinna przekraczać 25%. Odporność kompozytów cementowych na wodę morską zależy, nie tylko od zawartości fazy C_3A , ale również do odmiany polimorficznej tej fazy, jaką tworzy w klinkierze. W cementach zawierających regularny C_3A tworzy się więcej ettringitu niż chloroglinianów wapnia, a w cementach zawierających odmianę jednoskośną lub rombową można zaobserwować sytuację odwrotną. Jest to przyczyną braku korelacji pomiędzy zawartością C_3A a odpornością na agresję chemiczną [75, 88].

1.5. Korozja kwasowa

Beton jest tworzywem o wysokoalkalicznym odczynie, tzn. pH sięgającym 12–13, co powoduje podwyższoną reaktywność ze wszystkimi substancjami o odczynie kwaśnym. W zasadzie, wobec betonu agresywne są wszystkie wody/roztwory o $\text{pH} < 6$, natomiast gdy pH spadnie poniżej 4,5, to agresję określa się jako bardzo silną [88, 106]. Taki rodzaj korozji określany jest korozją kwasową, pod którą rozumie się działanie bardzo wielu substancji należących do różnych grup związków chemicznych. Należy tu wymienić [3, 88, 155]:

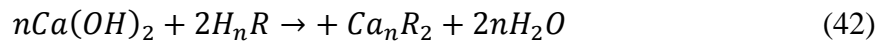
- kwasy nieorganiczne:
 - mocne (siarkowy H_2SO_4 , azotowy HNO_3 , chlorowodorowy HCl),
 - słabe (fosforowy H_3PO_4 , fluorowodorowy HF , siarkowodorowy H_2S),
- kwasy organiczne (octowy, mlekowy, propanowy, masłowy i obecny w ziemi kwas humusowy),
- związki organiczne (fenole, ropę naftową, oleje mineralne, sacharozę, glicerynę),
- gazy będące bezwodnikami kwasowymi (CO_2 , SO_3 , NO_x),

przy czym zniszczenie betonu w wyniku działania kwasu siarkowego występuje najczęściej [3]. Szczególnie agresywnymi dla betonu są roztwory zawierające mocne kwasy nieorganiczne, gdyż ich pH jest mniejsze niż 4 [75, 88].

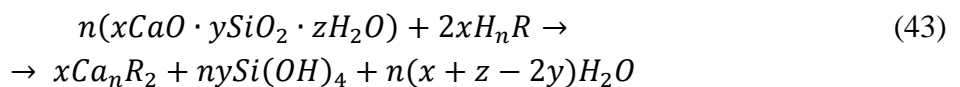
Głównym źródłem kwaśnych mediów agresywnych są: wody gruntowe (H_2SO_4), torfowiska (agresywne CO_2 i kwas humusowy), ścieki komunalne (biogenne H_2SO_4), kwaśne deszcze (H_2SO_4 i HNO_3), gazy znajdujące się w powietrzu, tj.: CO_2 , SO_3 i NO_x (agre-

sywne CO_2 , H_2SO_4 i HNO_3) oraz ścieki z produkcji rolniczej, tj.: kompost, gnojówka, ury-
na (kwas octowy, mlekowy i mrówkowy) [3, 155].

Podstawową reakcją agresywnego środowiska kwasowego z betonem jest zoboję-
nianie wodorotlenku wapnia zgodnie z reakcją (42) [3]. W wyniku tej reakcji powstają sole
wapnia łatwo- lub trudnorozpuszczalne w wodzie. Sole łatwo- i trudnorozpuszczalne ulegają wy-
mywaniu z matrycy cementowej, co powoduje zwiększenie porowatości i przepuszczalno-
ści warstw zewnętrznych betonu. Obniżeniu ulega także pH betonu, co jest związane z re-
dukcją ilości zasadowego $Ca(OH)_2$ [3, 88, 155]. W warunkach obniżonego pH może do-
chodzić do przyspieszonej korozji stali zbrojeniowej. Innymi produktami reakcji zoboję-
niania wodorotlenku wapnia są sole trudnorozpuszczalne. Zniszczenie konstrukcji betono-
wej w wyniku tych ostatnich może odbywać wg dwóch mechanizmów. Po pierwsze po-
wstające trudnorozpuszczalne sole nie posiadają właściwości wiążących i wytrzymało-
ściowych, co prowadzi do obniżenia wytrzymałości betonu, lub po drugie – charakteryzują
się większą objętością niż substraty reakcji, co z kolei powoduje ekspansję, powstawanie
mikrospekkań, a w końcowym etapie korozji zniszczenie betonu [3, 88, 155].



W miarę postępu korozji kwasowej możliwa jest także dekompozycja fazy $C-S-H$.
W pierwszej kolejności następuje odwapnienie fazy $C-S-H$, gdyż pełni ona rolę bufora dla
cieczy porowej. W celu krótkotrwałego podniesienia pH betonu, jony Ca^{2+} przechodzą
z fazy $C-S-H$ do cieczy porowej. Następnie zubożona faza $C-S-H$ reaguje z kwasem wg re-
akcji (43), w wyniku czego powstaje amorficzny żel krzemionkowy, który jest pozbawiony
właściwości wiążących i wytrzymałościowych. Prowadzi to do obniżenia wytrzymałości
betonu [3].



Jak wspomniano wcześniej, agresywność kwasów jest uzależniona od pH roztworu
korozyjnego. Jednak przyjęcie pH, jako jedyne kryterium oceny agresywności kwaśnego
środowiska nie jest odpowiednie. Oprócz pH, na szybkość korozji wpływa przepuszczal-
ność (porowatość) betonu, ruchliwość jonów korozyjnych, szybkość przepływu medium
korozyjnego, temperatura, ciśnienie oraz rodzaj kwasu (mocny czy słaby). Dlatego dla
określenia prawdziwej agresywności roztworu, oprócz pH, należy wziąć pod uwagę stęże-
nie czynnika agresywnego [155].

Takie podejście do tematu ochrony konstrukcji betonowych przed agresją chemicz-
ną prezentuje norma PN-EN 206:2014-04 [106], w której zawarte są wymagania dla beto-
nu. Metodą zapewnienia trwałości betonu przyjętą w tej normie, jest ochrona materiałowo-
strukturalna, polegająca na doborze jakościowym i ilościowym składników, a także kształ-
towaniu mikrostruktury betonu [33, 55, 79]. Praktycznie odbywa się to przez dobór odpo-
wiedniej klasy ekspozycji, w której zostały określone: maksymalny stosunek w/c , mini-
malna zawartość cementu w składzie betonu, minimalna wytrzymałość betonu oraz dodat-
kowe, inne wymagania.

Tab. 1. Agresywność chemiczna wód gruntowych i gruntów dla różnych klas ekspozycji betonu wg wymagań normy PN-EN 206:2014-04 [106].

Charakterystyka chemiczna	Klasa ekspozycji		
	XA1	XA2	XA3
	Środowisko chemiczne słabo agresywne	Środowisko chemiczne średnio agresywne	Środowisko chemiczne silnie agresywne
Woda gruntowa			
SO_4^{2-} [mg/dm ³]	200–600	600–3000	3000–6000
pH	6,5–5,5	5,5–4,5	4,5–4,0
CO_2 agresywne [mg/dm ³]	6,5–40	40–100	> 100 i do nasycenia
NH_4^+ [mg/dm ³]	15–30	30–0	60–100
Mg^{2+} [mg/dm ³]	300–1000	1000–3000	> 3000 i do nasycenia
Grunt			
SO_4^{2-} całkowite [mg/kg]	300–3000	3000–12000	12000–24000
Kwasowość [dm ³ /kg]	> 200	Nie spotykane w praktyce	

W przypadku agresji chemicznej wyróżniono trzy klasy ekspozycji, różniące się agresywnością w stosunku do betonu: XA1, XA2 i XA3. W Tab. 1 przedstawiono agresywność chemiczną wód gruntowych i gruntów dla różnych klas ekspozycji. Klasę ekspozycji określa się na podstawie najbardziej niekorzystnej wartości dla dowolnej pojedynczej charakterystyki chemicznej. Natomiast gdy dwie charakterystyki w danej klasie osiągają wartość maksymalną, należy podnieść klasę ekspozycji na wyższą [106]. W przypadku środowiska średnio (XA2, pH = 4,5–5,5) i bardzo silnie (XA3, pH = 4,0–4,5) agresywnego konieczna jest również ochrona powierzchniowa betonu (impregnacja betonu, nakładanie powłok), mająca na celu ograniczenie (dla klasy XA2) lub odcięcie (dla klasy XA3) betonu od dostępu czynników korozyjnych [33, 79].

2. Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność na korozję chemiczną kompozytów cementowych (zaczynów, zapraw i betonów)

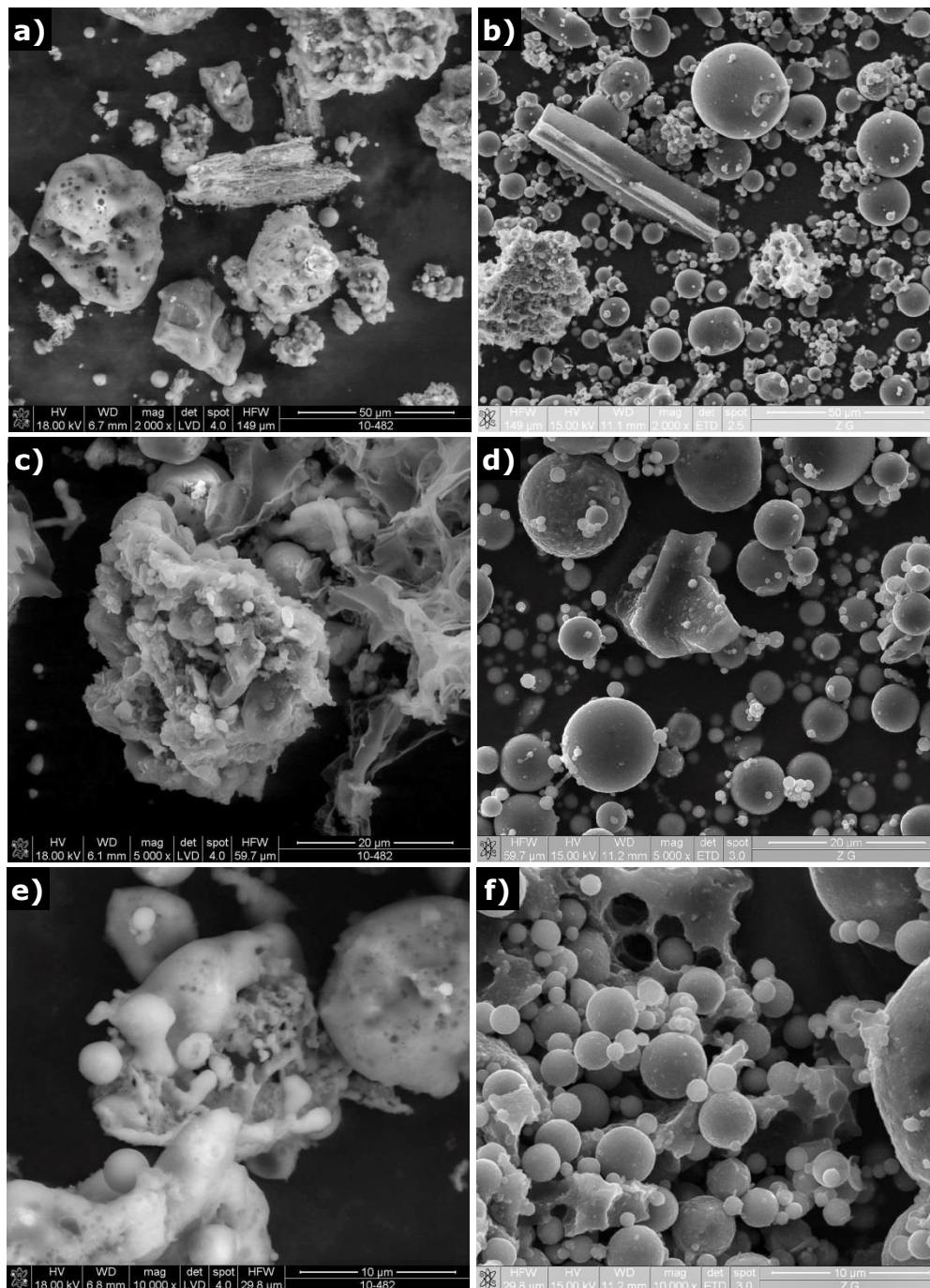
2.1. Charakterystyka popiołu lotnego wapiennego

Zgodnie z zapisami aktualnych norm PN-EN 206:2014-04 [106] i PN-EN 450-1:2012 [107] popiół lotny wapienny nie może być stosowany w produkcji betonu, natomiast może być użyty w produkcji cementu (popiół lotny wapienny oznaczony jako W), jeśli spełnia wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [105]. Ten rodzaj popiołu jest z kolei stosowany jako dodatek do betonu w Stanach Zjednoczonych [14], jeśli spełnia wymagania zawarte w normie ASTM C 618 [8]. Zgodnie z zapisami tej normy klasa F obejmuje popioły lotne ze spalania węgla kamiennego, natomiast klasa C dotyczy popiołów ze spalania węgla brunatnego, zatem popiół lotny wapienny zalicza się do klasy C w rozumieniu normy amerykańskiej.

Popiół lotny wapienny różni się właściwościami od popiołu lotnego krzemionkowego, szeroko stosowanego dodatku w technologii cementu i betonu. Krajowy popiół lotny wapienny jest ubocznym produktem spalania węgla brunatnego w paleniskach konwencjonalnych, w temperaturze 1100–1250°C. W porównaniu do popiołu lotnego krzemionkowego charakteryzuje się większymi i nieregularnymi ziarnami o porowatej i skomplikowanej powierzchni [53, 54, 59, 116, 117]. Jest to cecha niekorzystna z punktu widzenia właściwości użytkowych, gdyż jest powodem zwiększonej wodożądności kompozytów cementowych z udziałem tego rodzaju popiołu. Jednakże aktywacja mechaniczna (przebieg) pozwala na obniżenie wodożądności popiołów lotnych wapiennych [48, 49, 53, 59, 92, 116–119]. Na Rys. 6 zamieszczono zdjęcia z elektronowego mikroskopu skaningowego SEM, na których widoczna jest morfologia ziaren popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego.

Popioły lotne wapienne wykazują aktywność pucolanowo-hydrauliczną. Wynika to z różnic w składzie chemicznym i fazowym tego popiołu, w porównaniu do popiołu lotnego krzemionkowego. Pod względem składu chemicznego popioły lotne wapienne posiadają zdecydowanie wyższą zawartość związków wapnia w przeliczeniu na CaO , wahającą się pomiędzy 15–45%, a ich skład chemiczny jest zmienny w czasie. Można zauważyć szczególnie dużą zmienność w odniesieniu do składników głównych (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SO_3). Jest to cecha charakterystyczna popiołów lotnych wapiennych. Ilości poszczególnych składników zależą od frakcji ziarnowej. Popiół drobnoziarnisty zawiera większe ilości CaO (stąd na rentenogramach refleksy od anhydrytu, wolnego CaO czy anortytu mają znaczną intensywność), natomiast w ziarnach grubych dominującym składnikiem jest kwarc [50, 53, 59, 116, 117, 138].

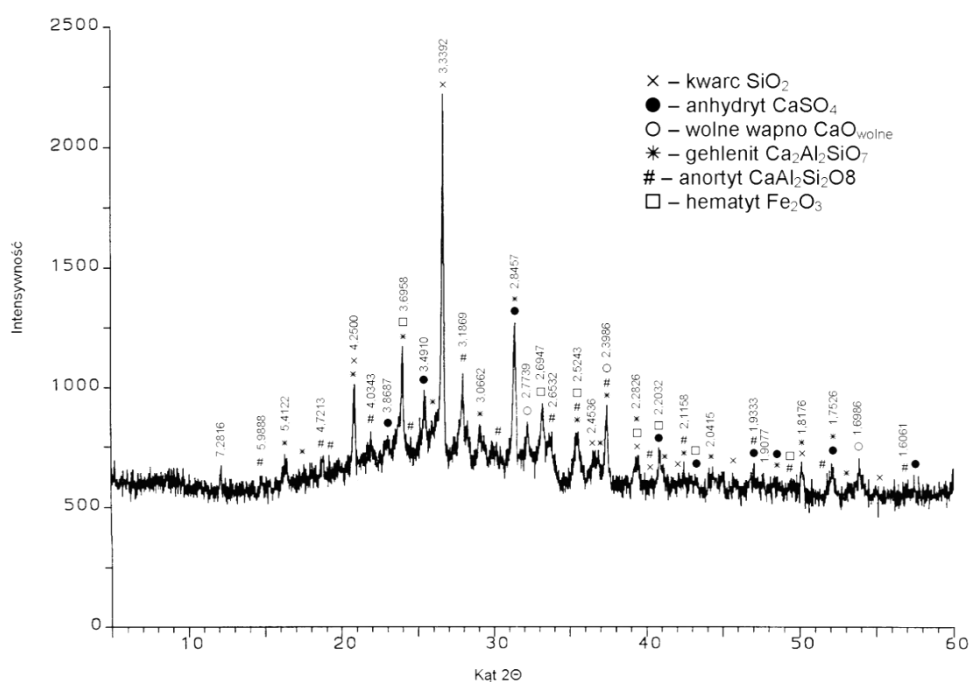
Również skład fazowy popiołów lotnych wapiennych jest bardziej zróżnicowany niż popiołów lotnych krzemionkowych. Dotyczy to zarówno fazy szklistej (amorficznej), jak i składników krystalicznych. W skład fazy amorficznej wchodzi szkła bogate w krzemionkę i glin, ale również szkła z układu $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ [50, 53, 54, 59, 117]. Wśród faz krystalicznych obecne są m. in. anhydryt, gehlenit, anortyt, kwarc, krystobalit, wolne CaO , mullit, C_3A , magnetyt, a w popiołach o dużej zawartości CaO mogą występować fazy klinierowe, np. larnit $\beta-C_2S$ czy brownmillerit C_4AF [5, 6, 41, 53, 59, 137, 145]. Na Rys. 7 przedstawiono przykładowy dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego.



Rys. 6. Obraz ziaren popiołów lotnych z elektronowego mikroskopu skaningowego SEM [53]: powiększenie 2000 razy: a) popiół lotny wapienny, b) popiół lotny krzemionkowy, powiększenie 5000 razy: c) popiół lotny wapienny, d) popiół lotny krzemionkowy, powiększenie 10000 razy: e) popiół lotny wapienny, f) popiół lotny krzemionkowy.

Hydratacja popiołów lotnych wapiennych jest skomplikowana i zależy od rozpuszczalności krystalicznych i niekrystalicznych składników popiołu. Do głównych produktów hydratacji Tishmack [137] zalicza hydrogehlenit, ettringit i monosiarczan. Wg badań Giergiczego [53, 54, 59] wśród produktów hydratacji popiołów lotnych wapiennych można znaleźć uwodnione krzemiany wapnia *C-S-H*, ettringit oraz uwodnione gliniany wapniowe. Nie zaobserwowano natomiast obecności portlandytu (składnika fazowego najmniej odpornego na agresję chemiczną). W warstwach przypowierzchniowych znajdowały się spore ilości kalcytu, co świadczy o znacznej karbonatyzacji. Shi i Day [124] w swoich bada-

niach stwierdzili, że głównymi produktami hydratacji popiołów lotnych wapiennych jest faza $C-S-H$ i C_3AH_6 . We wczesnym okresie hydratacji pojawia się także C_4AH_{13} . Monosiarczan $C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$, pojawia się tylko we wczesnym okresie twardnienia (do 7 dnia) i w niewielkich ilościach. W ogóle nie zaobserwowano ettringitu i portlandytu. Z kolei Antiohos i in. [5], badając hydratację popiołów lotnych wapiennych zidentyfikowali, obok fazy $C-S-H$, także ettringit i portlandyt, zarówno w „młodych” zaczynach, jak i po 90 dniach twardnienia. Po dłuższym okresie hydratacji obecny był też kalcyt, zapewne jako skutek karbonatyzacji. Ilość tworzącego się ettringitu rośnie wraz ze wzrostem zawartości SO_3 w składzie popiołu [5, 75]. Faza $C-S-H$ powstaje w wyniku reakcji pucolanowej, natomiast z faz glinianowych powstają monosiarczany $C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$, ettringit $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$, C_3AH_6 i C_4AH_{13} . Ettringit i C_3AH_6 powstają w początkowym okresie twardnienia, po czym przechodzą w bardziej trwałe związki jak C_4AH_{13} i monosiarczan – $C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$ [4, 95].



Rys. 7. Dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego [53].

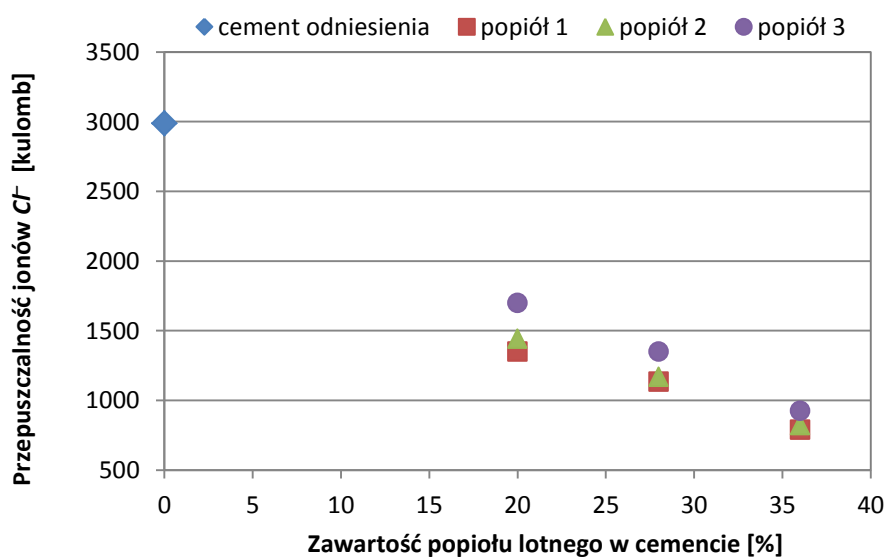
Odporność na agresję chemiczną betonu zależy od składu fazowego matrycy cementowej. Ponieważ najmniej odpornym na korozję składnikiem stwardniałego zaczynu cementowego jest portlandyt, dlatego im mniejsza jego zawartość w kompozycji cementowym, tym większa odporność matrycy na korozję. W zaprawach z cementu portlandzkiego CEM I zawartość portlandytu stale wzrasta, aż do osiągnięcia stałego poziomu. Natomiast w kompozytach cementowych, zawierających popiół lotny wapienny, zawartość $Ca(OH)_2$ zmienia się w czasie. W pierwszym tygodniu zawartość portlandytu jest porównywalna, lub nawet większa, niż w zaprawach z cementu portlandzkiego [4, 95]. Jest to spowodowane szybką hydratacją wolnego CaO , obecnego w znacznych ilościach w popiołach lotnych wapiennych. W późniejszym okresie $Ca(OH)_2$ jest zużywany w wyniku przyspieszenia reakcji pucolanowej. Ilość $Ca(OH)_2$ konsumowanego w reakcji pucolanowej zwiększa się wraz z czasem twardnienia oraz z wprowadzaną ilością popiołu. Dodatek popiołu wapiennego powoduje zmniejszenie całkowitej ilości najmniej odpornego składnika na korozję chemiczną.

2.2. Przepuszczalność jonów chlorkowych

Popiół lotny wapienny, podobnie jak popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy czy pył krzemionkowy poprawiają odporność betonu (a tym samym zbrojenia) na korozję chlorkową przez zmniejszenie przepuszczalności chlorków, co wiąże się z poprawą trwałości betonu [90]. Bouzoubaâ i in. [16] stwierdzili, że przenikalność jonów chlorkowych (badana wg ASTM C 1202 [10]) przez betony z cementu, zawierającego duże ilości popiołu lotnego wapiennego, jest wyraźnie mniejsza niż dla cementu portlandzkiego. Po 90 dniach betony z tym popiołem charakteryzowały się przenikalnością chlorków równą około 600 kulombów, podczas gdy betony z cementu portlandzkiego – 4000 kulombów.

Dąbrowska i in. [36, 37] badali wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego do cementu i betonu na przenikalność chlorków. Popiół lotny wapienny zmniejszył przenikalność jonów chlorkowych przez beton badaną wg ASTM C 1202 [10], zwłaszcza przy większych jego zawartościach i po aktywacji mechanicznej (zmieleniu). Również czas dojrzewania przyczynia się do zmniejszenia przepuszczalności chlorków w głąb betonu. Po 90 dniach przenikalność chlorków przy 33% zawartości popiołu po aktywacji mechanicznej wyniosła około 800 kulombów, co kwalifikuje beton do klasy o bardzo niskiej przepuszczalności wg wymagań normy ASTM C 1202 [10]. Także obniżenie stosunku w/c zmniejsza przenikalność jonów chlorkowych.

Schlörholtz i Stapp [125] w swoich badaniach określali przepuszczalność jonów chlorkowych w betonach z dodatkiem popiołu lotnego z węgla (popiół 1 na Rys. 8) oraz ze współspalania słomy i węgla (popiół 2 i 3 na Rys. 8). Przenikalność chlorków bardzo znacząco spada wraz ze zwiększeniem zawartości popiołu w składzie betonu. Przy 20% dodatku popiołu, przenikalność jonów Cl^- spadła dwukrotnie w porównaniu do betonu z cementu portlandzkiego CEM I, natomiast wprowadzenie 36% popiołu lotnego wapiennego pozwoliło na zmniejszenie przenikalności chlorków ponad trzykrotnie (Rys. 8).



Rys. 8. Wpływ zawartości popiołu lotnego ze współspalania 5% słomy i 95% węgla na przenikalność jonów chlorkowych w zależności od ilości popiołu lotnego w składzie betonu [125].

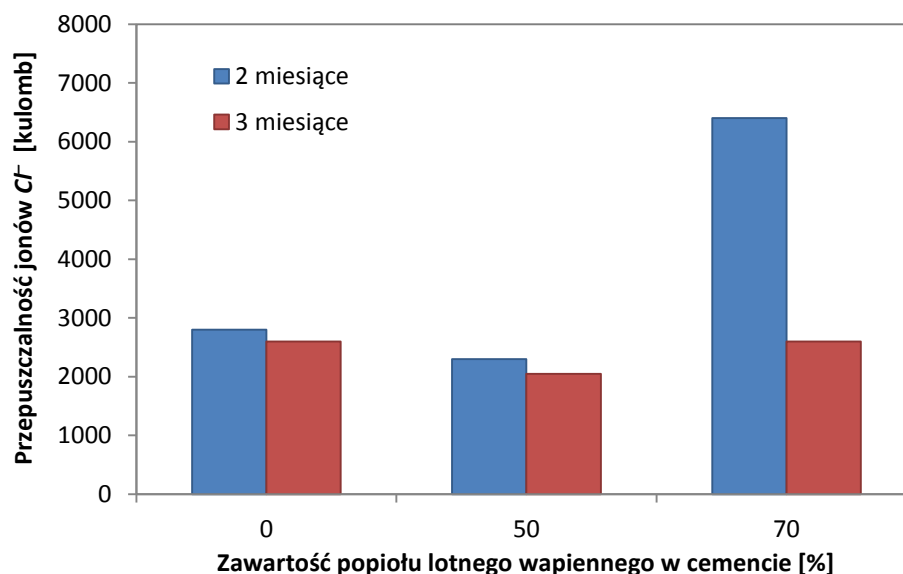
Oznaczenia:

popiół 1 – popiół ze spalania węgla o zawartości $CaO = 26,41\%$,

popiół 2 – popiół ze współspalania 5% słomy i 95% węgla o zawartości $CaO = 25,39\%$,

popiół 3 – popiół ze współspalania 5% słomy i 95% węgla o zawartości $CaO = 24,82\%$.

Naik i in. [86] badali betony, w których cement portlandzki zastąpiono przez 50 i 70% popiołu o zawartości CaO równym około 15% (klasy C wg ASTM C 618 [8]). Przenikalność chlorków malała wraz z wiekiem próbek. Po 2 miesiącach wszystkie betony, oprócz betonu zawierającego 70% popiołu, charakteryzowały się przenikalnością na poziomie 2000–4000 kulombów (wg ASTM C 1202 [10]), co można zakwalifikować do klasy średniej przenikalności jonów chlorkowych (Rys. 9). Beton z 50% udziałem popiołu wykazywał niższą przenikalność niż beton kontrolny. Po 3 miesiącach wszystkie betony z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego wykazały mniejszą przepuszczalność chlorków niż beton odniesienia.

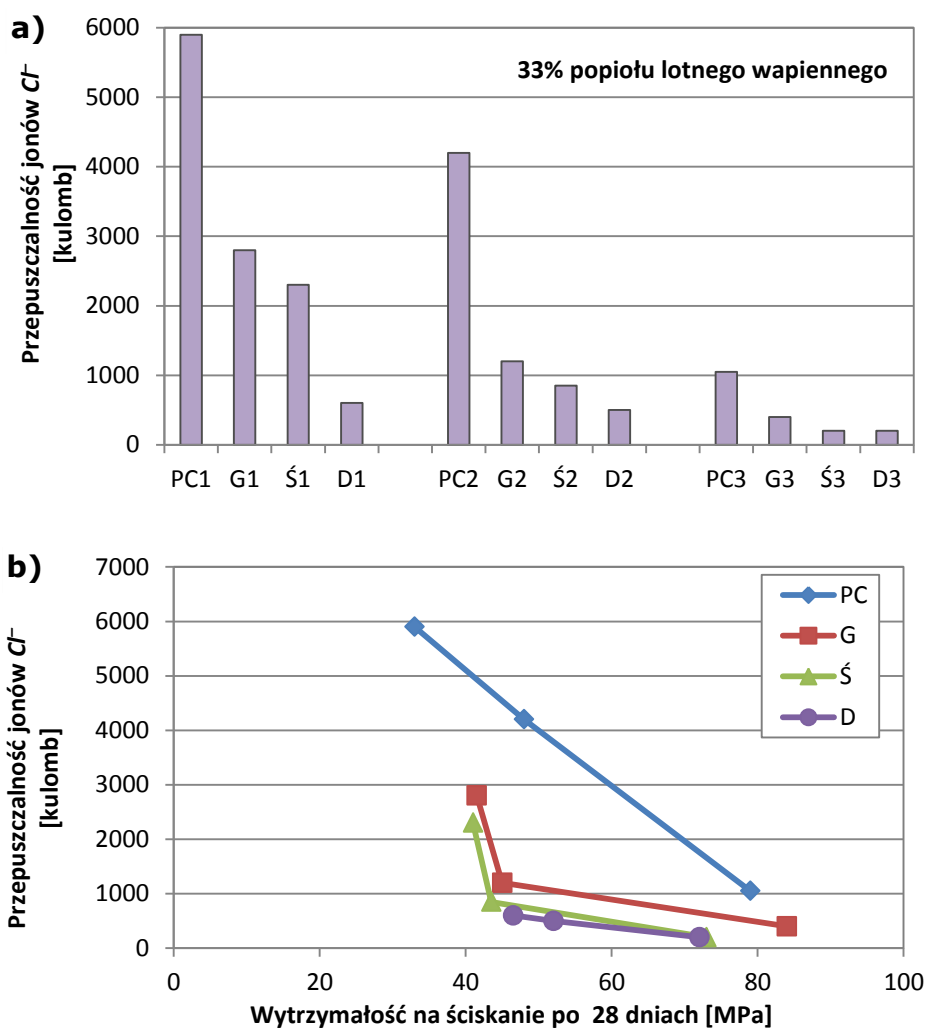


Rys. 9. Przepuszczalność jonów chlorkowych przez beton, gdzie część cementu portlandzkiego zastąpiono popiołem lotnym wapiennym (klasy C wg ASTM C 618 [8]) [86].

Należy zwrócić uwagę na to, że stosowanie popiołu lotnego wapiennego w dużej ilości w składzie cementu/betonu (na poziomie 70%) [127] i/lub o grubym uziarnieniu (około $2800 \text{ cm}^2/\text{g}$ wg Blaine'a) [36] powoduje zwiększenie przepuszczalności kompozytów cementowych, zwłaszcza w początkowym okresie twardnienia. Jednak już po 90 dniach badane betony charakteryzowały się przenikalnością niższą niż betony kontrolne (z cementu portlandzkiego CEM I) [36, 127]. Jest to związane z aktywnością popiołów lotnych wapiennych. Popiół ten reaguje wolniej niż klinkier portlandzki, zatem przy dużych jego zawartościach w kompozycie cementowym, potrzebuje więcej czasu na doszczelnienie mikrostruktury betonu. Z kolei w przypadku popiołów o grubym uziarnieniu powierzchnia kontaktu wody z popiołem jest zbyt mała, aby reakcja pucolanowo-hydrauliczna zachodziła z odpowiednią szybkością. Proces aktywacji mechanicznej (przebieg) popiołów ułatwia dostęp wody do aktywnych składników popiołów, np. wolnego CaO czy fazy szklistej, co skutkuje znacznym wzrostem aktywności pucolanowo-hydraulicznej popiołu i znacznymi przyrostami wytrzymałości betonu [49, 53, 59, 118, 119]. Efektem wzrostu aktywności popiołu lotnego jest bardziej zwarta mikrostruktura zaczynu cementowego, a tym samym utrudniona jest dyfuzja cieczy i gazów [75].

Chindapasirt i in. [30] sprawdzali wpływ uziarnienia popiołu na przenikalność jonów chlorkowych. W badaniach stosowali popioły o trzech uziarnieniach: grubym, średnim i drobnym oraz cement portlandzki jako cement odniesienia. Wykonano trzy serie be-

tonów: o niskiej, normalnej i wysokiej wytrzymałości. Serie różniły się między sobą ilością spoiwa, natomiast procentowa zawartość popiołu była stała i wynosiła 33% masy cementu. Odporność na działanie chlorków badano wg ASTM C 1202 [10]. Przeprowadzone badania potwierdziły wzrost odporności na wnikanie jonów Cl^- wraz ze wzrostem miąższości popiołu (Rys. 10a). Dla betonów o niskiej i normalnej wytrzymałości, betony kontrolne (PC1, PC2) wykazały przenikalność 4000–6000 kulombów, podczas gdy betony z popiołem „grubym” (G1, G2) – 2100–2700 kulombów, co odpowiada średniej klasie przenikalności jonów Cl^- . W przypadku, gdy zastosowano popiół o najdrobniejszych frakcjach wszystkie betony (D1, D2 i D3, Rys. 10a) charakteryzowały się bardzo niską przenikalnością Cl^- , mniejszą od 1000 kulombów.



Rys. 10. Wpływ uziarnienia popiołu lotnego wapiennego na przenikalność chlorków [30]:
a) przenikalność poszczególnych próbek,

b) wpływ wytrzymałości betonu (pośrednio uziarnienia popiołu) na przenikalność chlorków.

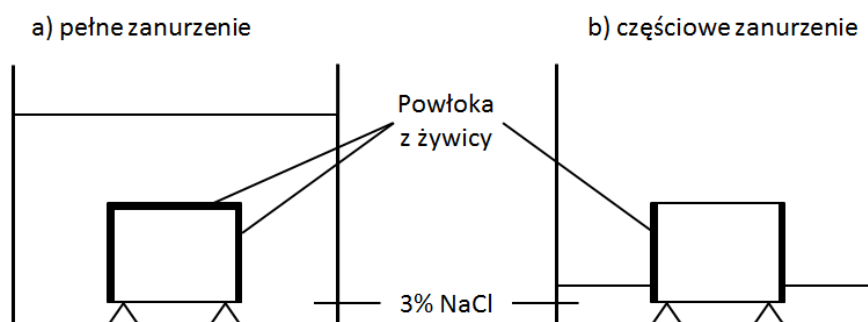
Oznaczenia:

PC – beton odniesienia, G – popiół o „grubym” uziarnieniu, Ś – popiół o „średnim” uziarnieniu, D – popiół o „drobnym” uziarnieniu,

1 – beton o niskiej wytrzymałości, 2 – beton o średniej wytrzymałości, 3 – beton o wysokiej wytrzymałości.

Dla betonów o wysokiej wytrzymałości dodatkowo zaznaczył się wpływ niskiego stosunku w/c , wynoszącego około 0,22. W tym wypadku wpływ uziarnienia stosowanego popiołu nie jest już tak znaczący, jednak widoczny. Wpływ uziarnienia popiołu na przenikalność

Cl^- doskonale jest widoczny na Rys. 10b, gdzie przedstawiono zależność ilości ładunku, jaka przeszła przez beton w funkcji wytrzymałości. Łatwo zauważyć, że „najdrobniejszy” popiół najbardziej obniża migrację jonów Cl^- [30]. Jest to spowodowane zmniejszeniem rozmiaru porów obecnych w zaczynie cementowym i doszczelnieniem strefy przejściowej zaczyn-kruszywo [29]. Jest też najbardziej aktywny pucolanowo. W innych badaniach Chindaprasirt i in. [30] oceniali wpływ uziarnienia popiołu na głębokość wnikania chlorków w głąb betonu, poprzez badanie frontu penetracji chlorków próbek z betonu całkowicie i częściowo zanurzonych w 3% roztworze $NaCl$. Na Rys. 11 schematycznie przedstawiono sposób ekspozycji próbek na działanie chlorku sodu.



Rys. 11. Sposób ekspozycji próbek na działanie jonów chlorkowych [30].

Całkowite zanurzenie symulowało warunki, jakie występują w konstrukcji, gdy przebywa ona cały czas pod wodą, natomiast częściowe zanurzenie – warunki sprzyjające podciąganiu kapilarnemu. Czas ekspozycji na agresję chlorkową wyniósł 3 i 6 miesięcy. Front penetracji chlorków był określany przy pomocy 0,1 M $AgNO_3$. W obu przypadkach wpływ uziarnienia popiołu na głębokość wnikania chlorków jest wyraźny. Zaobserwowano te same trendy co dla przenikalności chlorków badanej wg ASTM C 1202 [10]. Głębokość wnikania Cl^- spada wraz ze wzrostem rozdrobnienia popiołu i wytrzymałości betonów. Dla betonów o wysokiej wytrzymałości, nie udało się zaobserwować wpływu uziarnienia popiołu na głębokość wnikania jonów chlorkowych, ze względu na zbyt szczelną mikrostrukturę. Jednak trzeba zaznaczyć, iż metoda określania frontu wnikania chlorków nie jest odpowiednia dla betonów o wysokiej wytrzymałości [30].

Badania nad wpływem popiołu lotnego wapiennego (klasy C wg ASTM C 618 [8]) na głębokość penetracji chlorków przez betony samozagęszczalne prowadził Yazıcı [154]. Okazało się, że stosując popiół lotny wapienny możliwe jest otrzymanie mieszanek samozagęszczalnych. Testowi na penetrację jonów chlorkowych poddano betony zawierające popiół w ilości 30–60% masy spoiwa (suma cementu i popiołu) i/lub 10% pyłu krzemionkowego. Uzyskano bardzo niski stosunek wodno-spoiwowy w/s , wynoszący 0,28. Wszystkie betony charakteryzowały się niską przepuszczalnością Cl^- , a wprowadzenie pyłu krzemionkowego jeszcze ją zmniejszyło. Głębokość wnikania chlorków spadła z 19 mm dla betonu kontrolnego (z cementu portlandzkiego CEM I) do 10 mm dla betonu zawierającego 60% popiołu lotnego wapiennego (klasy C wg ASTM C 618 [8]) i 10% pyłu krzemionkowego.

Burden [20] prowadził badania przenikalności jonów chlorkowych betonów zawierających 30 i 50% popiołu lotnego wapiennego, przy różnym stosunku w/s (s – suma cementu i popiołu), wynoszącym 0,34, 0,4 i 0,5. Oceniano także wpływ czasu pielęgnacji na

przenikalność chlorków. Próbkę przebywały w wodzie przez 1, 3, 7, 14, 28, 90 lub 365 dni, a później w laboratorium do roku czasu. Test migracji wykonano zgodnie z ASTM C 1202 [10] po 28, 90 i 365 dniach. Gdy próbki przebywały w wodzie do czasu badania, dodatek popiołu zmniejszył przenikalność jonów chlorkowych. Odnotowano też pozytywny wpływ obniżenia stosunku w/s i wieku próbki. Natomiast gdy czas pielęgnacji w wodzie skrócono do 1–7 dni (a próbki pozostałą część czasu przebywały w laboratorium), przenikalność chlorków wzrastała wraz z zawartością popiołu lotnego wapiennego. Dzieje się tak dlatego, że betony z popiołem lotnym są szczególnie wrażliwe na złą pielęgnację w początkowym okresie twardnienia. Burgen [20] badał też wpływ zmienności składu chemicznego popiołów na przenikalność chlorków. Największą przepuszczalność wykazał beton, zawierający popiół o najwyższej zawartości CaO i na odwrót, jednak przenikalność chlorków nie zależy wprost od zawartości CaO .

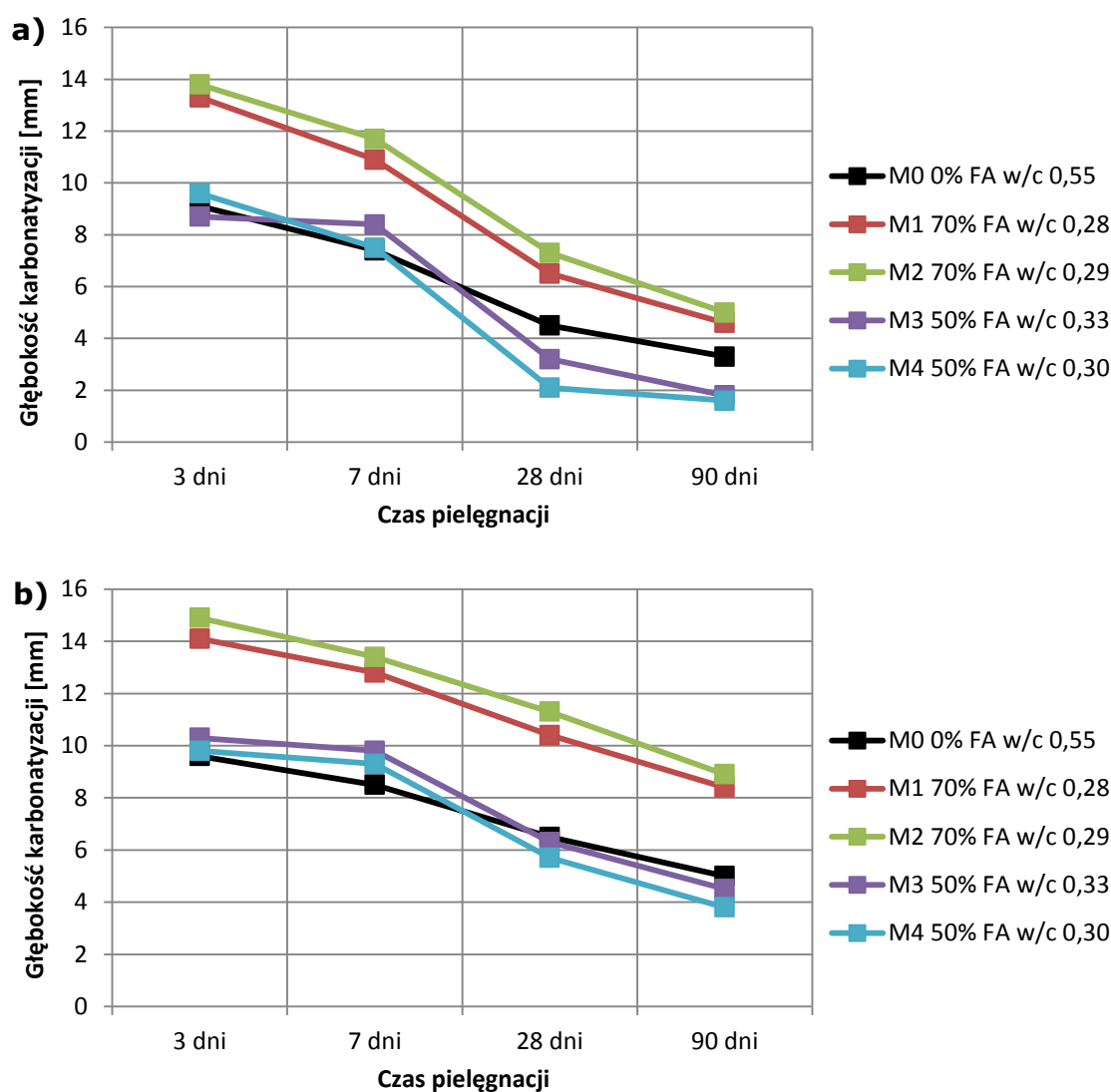
Również polscy badacze badali wpływ popiołów lotnych wapiennych na właściwości betonów. Przykładem takich badań są testy prowadzone przez Glinickiego i in. [81]. Wykonano trzy serie betonów o zawartości 15 i 30% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego. Jedną serię wykonano jako beton napowietrzony. Szybkość migracji i głębokość wnikania chlorków badano zgodnie ze skandynawską normą NT Build 492 [89]. Głębokość wnikania i współczynniki dyfuzji spadają wraz ze wzrostem zawartości popiołu, w stosunku do betonów referencyjnych z cementu portlandzkiego CEM I, przy czym dla betonów nienapowietrzonych popiół lotny wapienny bardziej efektywnie ograniczył szybkość dyfuzji. Natomiast wprowadzenie domieszki napowietrzającej spowodowało odwrócenie tej zależności. Mimo to, wszystkie badane betony charakteryzowały się dobrą lub akceptowalną przepuszczalnością na jony chlorkowe.

Podsumowując można powiedzieć, że przenikalność chlorków przez kompozyty cementowe z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego spada wraz z zawartością popiołu. Nie bez znaczenia jest także zmniejszenie stosunku w/s . Dodatkową poprawę właściwości można uzyskać, stosując popiół drobnoziarnisty. Wg Giergiczego [53] jest to związane z tym, że drobne ziarna zawierają więcej CaO , a tym samym wykazują wyższą aktywność pucolanowo-hydrauliczną, natomiast Chindaprasiet i in. [30] uważają, że popiół drobnoziarnisty ma ziarna o kształcie kulistym i bardziej gładką powierzchnię w porównaniu do większych ziaren. Powoduje to zmniejszenie wymiaru porów i doszczelnienie mikrostruktury.

2.3. Karbonatyzacja

W literaturze jest niewiele prac na temat wpływu popiołów lotnych wapiennych na głębokość karbonatyzacji kompozytów cementowych, dlatego omówiono wpływ popiołu lotnego krzemionkowego. Kasai [72] badał karbonatyzację różnych rodzajów cementów i popiołów lotnych krzemionkowych po 7 dniach pielęgnacji. Wsunął następujące wnioski, że karbonatyzacja postępuje szybko, aż do trzeciego miesiąca, a następnie spowalnia oraz, że betony zawierające popiół lotny krzemionkowy, charakteryzują się większą karbonatyzacją niż betony kontrolne z cementu portlandzkiego CEM I. Nagasaki i Ogha [91] dowiedli, że szybkość karbonatyzacji wzrasta z zawartością popiołu lotnego krzemionkowego w zaprawie. Natomiast wydłużenie okresu pielęgnacji pozwala na zmniejszenie jej szybkości. Podobne wyniki uzyskał Joshi, cytowany przez [127]. Betony zawierające po-

piół lotny krzemionkowy pielęgnowane przez 7 dni, charakteryzowały się większą głębokością karbonatyzacji niż betony kontrolne cementu portlandzkiego CEM I. Próbki z betonu przebywały w atmosferze CO_2 o stężeniu 4%, w temperaturze $20^\circ C$ i wilgotności względnej 50%. Po 90 dniach pielęgnacji trend odwrócił się i betony popiołowe osiągnęły mniejszą karbonatyzację niż betony kontrolne. Również Ho i Lewis [65] oceniali szybkość karbonatyzacji betonów z i bez popiołu lotnego krzemionkowego w warunkach przyspieszonych (4% CO_2 , wilgotność względna 50% i czas badania 56 dni). Warunki te miały symulować roczną ekspozycję na rzeczywiste stężenie CO_2 równe 0,03%. Stwierdzili oni, że betony z popiołem lotnym krzemionkowym po dłuższej pielęgnacji (90 dni), wykazują mniejszą szybkość karbonatyzacji niż betony przebywające w wodzie tylko 7 dni oraz niż betony kontrolne. Korzystny wpływ czasu dojrzewania jest tu bardziej widoczny niż dla betonów z cementów niezawierających popiołu lotnego krzemionkowego. Stwierdzono także, że szybkość karbonatyzacji jest funkcją zawartości spoiwa dla betonów przechowywanych 7 dni w wodzie.

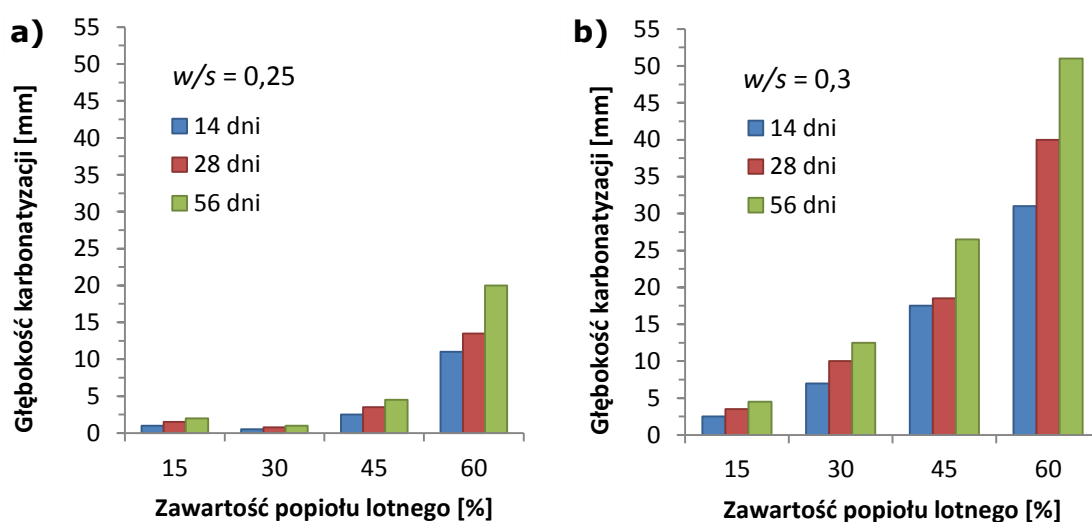


Rys. 12. Głębokość karbonatyzacji betonów pielęgnowanych: a) w wodzie, b) w wilgotności 65% [11].
Oznaczenia: FA – popiół lotny krzemionkowy.

Atiș [11] prowadził przyspieszone badania karbonatyzacji, gdzie w badanych betonach cement portlandzki zastąpiono przez popiół w ilości 50 i 70%. Stosunek w/s (s – su-

ma cementu i popiołu) wahał się pomiędzy 0,28–0,55. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 12. Beton oznaczony M0 jest betonem kontrolnym, natomiast betony M1–4 zawierają popiół lotny krzemionkowy. Do betonów M1 i M3 dodano domieszkę upłynniającą. Zastąpienie cementu portlandzkiego w 70% przez popiół lotny krzemionkowy znacznie przyspieszyło karbonatyzację. Natomiast betony zawierające 50% popiołu wykazały niższą lub porównywalną głębokość karbonatyzacji do betonu z cementu portlandzkiego CEM I. Należy zaznaczyć, że powyższe tendencje zaobserwowano przy bardzo niskim stosunku w/s betonów, zawierających popiół lotny krzemionkowy (0,28–0,33). Również w tym przypadku daje się zauważyć, że dla krótkiego okresu pielęgnacji (poniżej 7 dni) na szybkość karbonatyzacji wpływa wytrzymałość betonów. Wpływ superplastyfikatora na głębokość karbonatyzacji jest nieistotny. Wydłużenie czasu hydratacji spowalnia szybkość karbonatyzacji, przy czym efekt mocniej zaznacza się dla próbek pielęgnowanych w wodzie [11].

Jiang [70], podobnie jak Atiş [11], badał betony zawierające duże ilości popiołu lotnego krzemionkowego. Jednak Jiang [70] użył zdecydowanie większego stężenia CO_2 , bo 20% przy wilgotności względnej 70% (zgodnie z chińską normą). Wprowadzono popiół w ilości 55 i 70% masy spoiwa (suma cementu i popiołu). Również tutaj stwierdzono, że betony z popiołem lotnym krzemionkowym wykazują większą karbonatyzację niż betony referencyjne z cementu portlandzkiego CEM I. Wraz ze wzrostem zawartości popiołu szybkość karbonatyzacji także wzrasta. Czas pielęgnacji pozwala na spowolnienie procesu karbonatyzacji. Po 90 dniach głębokość karbonatyzacji była porównywalna do betonów kontrolnych. Jiang [70, 71] oceniał także szybkość karbonatyzacji betonów zawierających duże ilości popiołu lotnego krzemionkowego, niskiej jakości i aktywowanego lub nieaktywowanego chemicznie (przemysłowa domieszka do betonu). Betony z nieaktywowanym popiołem lotnym wykazały większą karbonatyzację niż beton kontrolny, natomiast zastosowanie aktywacji chemicznej pozwoliło na ograniczenie głębokości karbonatyzacji. Karbonatyzacja betonu z aktywowanym popiołem i pielęgnowanego przez 28 dni była porównywalna z karbonatyzacją betonu referencyjnego z cementu portlandzkiego CEM I [71].



Rys. 13. Głębokość karbonatyzacji betonów z popiołem lotnym krzemionkowym o różnym stosunku w/s, po 14, 28 i 56 dniach ekspozycji na 20% CO_2 , w temp. 20°C i wilgotności 70% [66]: a) w/s = 0,25, b) w/s = 0,3.

Hui-sheng i in. [66] również stwierdzili, że dodatek popiołu lotnego krzemionkowego znacznie przyspiesza karbonatyzację. W swoich badaniach wprowadzali popiół

w ilości 15, 30, 45 i 60% w stosunku do masy spoiwa (sumy cementu i popiołu). Badanie prowadzono zgodnie z chińską normą GBJ82-85. Obniżenie stosunku w/s spowolniło karbonatyzację (Rys. 13), natomiast wzrost zawartości popiołu w składzie betonu przyspieszył karbonatyzację.

Z kolei Burden [20] badał karbonatyzację betonów zawierających 30 i 50% popiołu lotnego wapiennego o różnym stosunku w/s (s – suma cementu i popiołu), wynoszącym 0,34, 0,4 i 0,5. Betony były pielęgnowane w wodzie przez 1, 3, 7, 14 i 28 dni, a później w warunkach powietrzno-suchych w laboratorium. Następnie poddano je karbonatyzacji przez 7, 14, 28, 56 i 90 dni. Wyniki badania pozwoliły stwierdzić, że dodatek popiołu lotnego wapiennego zwiększa głębokość karbonatyzacji i rośnie ona wraz ze zwiększeniem ilości popiołu w składzie betonu.

Khunthongkeaw i in. [74] porównywali szybkość karbonatyzacji betonów i zapraw zawierających popiół lotny krzemionkowy i wapienny. Wykonano szereg mieszanek o różnych zawartościach zaczynu, popiołu i stosunku w/s . Betony (kostki 100 mm) pielęgnowano przez 28 dni w wodzie, a następnie wystawiono na działanie powietrza atmosferycznego: miejskiego, wiejskiego i nad morzem przez okres 3, 6, 12, 18 i 24 miesięcy oraz atmosfery CO_2 o stężeniu 4%, wilgotności 55% i temperaturze 40°C przez 56 dni. Uzyskane wyniki pozwoliły sformułować wniosek, że szybkość karbonatyzacji rośnie ze wzrostem zawartości popiołu, stosunkiem w/s , i stężeniem CO_2 . Przy tej samej zawartości popiołu, większą odporność na karbonatyzację wykazują betony z popiołem lotnym wapiennym niż krzemionkowym.

Podsumowując można powiedzieć, że karbonatyzacja kompozytów cementowych z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego i wapiennego wzrasta z ilością popiołu w składzie cementu/betonu. Brak lub zbyt krótka pielęgnacja betonu również przyczynia się do przyspieszenia karbonatyzacji. Nie bez znaczenia dla poprawy odporności na karbonatyzację betonów, zawierających popiół lotny, jest zmniejszenie stosunku w/s .

2.4. Korozja siarczanowa

Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność na agresję siarczanową nie jest jednoznaczny [52]. Diamond [42] był pierwszym, który doniósł, że reaktywność popiołów lotnych zależy od ich składu chemicznego, a w szczególności od zawartości związków wapnia. Stwierdził, że wraz ze wzrostem zawartości CaO zmienia się charakter fazy szklistej w popiele, z krzemionkowego na wapniowo-glinianowy. Popioły zawierające więcej CaO posiadają fazę szklistą o wapniowo-glinianowym charakterze, która łatwiej reaguje z jonami siarczanowymi [42].

Natomiast Dunstan [45] wykazał, że o odporności na korozję siarczanową cementów decyduje ilość Al_2O_3 związanego w fazach C_3A i C_4AF . Spośród głównych, niereaktywnych faz krystalicznych, występujących w popiołach lotnych krzemionkowych (kwarcu, mullitu, hematytu i magnetytu), tylko mullit zawiera tlenek glinu. Natomiast w popiołach lotnych wapiennych występują jeszcze inne, reaktywne fazy tj.: C_3A , $CaSO_4$, $C_4A_3\bar{S}$ i wolne CaO , które mogą obniżać odporność na agresję siarczanową cementów i betonów zawierających ten rodzaj popiołu. Dunstan [45] zastosował metodę opartą na trójfazowym układzie $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, podobną do tej stosowanej do opisu szkła w granulowanych żużlach wielkopiecowych. Po naniesieniu składu chemicznego popiołów lotnych na układ

stwierdził, że mieszczą się w trzech obszarach: mullitu, anortytu i gehlenitu (wymienionych w kolejności zwiększającej się zawartości reaktywnego tlenku glinu). Dunstan [45] przyjął, że popioły, w których całkowita zawartość CaO nie przekracza 5%, nie występują: mullit, anortyt lub gehlenit, czyli fazy zawierające reaktywny Al_2O_3 , który mógłby reagować z siarczanami i utworzyć ettringit. Wg niego podatność na agresję siarczanową rośnie wraz z obecnością CaO powyżej 5% i jest odwrotnie proporcjonalna do ilości Fe_2O_3 . Na tej podstawie wysunął hipotezę, że odporność betonów maleje wraz ze wzrostem stosunku R który można wyrazić zależnością (44).

$$R = \frac{CaO-5\%}{Fe_2O_3} \quad (44)$$

gdzie:

CaO – stężenie tlenku wapnia w popiele,

Fe_2O_3 – stężenie tlenku żelaza w popiele.

Gdy stosunek R jest mniejszy niż 1,5, to dodatek popiołu lotnego wapiennego korzystnie wpływa na odporność na agresję siarczanową. Co ciekawe, Dunstan [45] nie wiąże rosnącej podatności na korozję popiołów lotnych wapiennych z obecnością reaktywnego CaO . Zaproponował także kryterium oceny poprawy odporności na korozję siarczanową dla betonów zawierających 25% popiołu lotnego wapiennego, o stosunku $w/s = 0,45$ (Tab. 2).

Tab. 2. Kryterium poprawy odporności betonu z popiołem lotnym wapiennym na korozję siarczanową [45].

Wartość stosunku R	Odporność na korozję siarczanową
< 0,75	Duża poprawa
0,75–1,5	Średnia poprawa
1,5–3,0	Brak widocznej poprawy
> 3,0	Pogorszenie

W badaniach nad korelacją odporności na agresję siarczanową betonu a składem chemicznym i fazowym popiołów lotnych wapiennych Tikalsky i Carrasquillo [136] stwierdzili, że tylko zawartość CaO wpływa na odporność na siarczany. Nie znaleźni żadnej korelacji pomiędzy zawartością Fe_2O_3 a odpornością na korozję, którą zaproponował Dunstana [45]. Wg Tikalsky’ego i Carrasquillo [136] popioły lotne wapienne, posiadające duże ilości związków wapnia i SO_3 , pogarszają odporność na siarczany. Odporność na agresję siarczanową wzrasta dla kompozytów cementowych, zawierających popioły lotne z dużą ilością kwarcu, mullitu, spineli ferrytowych i hematytu, natomiast popioły posiadające więcej anhydrytu, wolnego wapna, peryklazu i C_3A przyczyniają się do obniżenia odporności na korozję siarczanową. Wysunęli także hipotezę, że odporność na agresję siarczanową jest związana ze składem chemicznym fazy szklistej występującej w popiele. Szkło wapieniowo-glinianowe ma większą skłonność do rozpuszczania się w czasie i tworzenia ekspansywnych siarczanoglinianów. Wg autorów pracy [136] popioły lotne, leżące w układzie trójskładnikowym na obszarze mullitu lub w górnej połowie pola anortytu, mogą poprawiać odporność na korozję siarczaną, podczas gdy popioły znajdujące się w obszarze gehlenitu lub w dolnej połowie pola anortytu – pogarszają ją. W popiołach lotnych wapiennych (klasy C wg ASTM C 618 [8]) źródłem CaO , Al_2O_3 i SO_3 są takie fazy mineralne, jak: wolne wapno, anhydryt i glinian trójwapniowy.

Mehta [82] potwierdził, że popioły lotne krzemionkowe skutecznie poprawiają odporność cementów na korozję siarczanową, natomiast popioły lotne z dużą zawartością

związków wapnia, zawierające fazy mineralne, takie jak: C_3A , $C_4A_3\bar{S}$, anhydryt, siarczany metali alkalicznych i szkło wapieniowo-glinianowe, powodują niską odporność betonu na działanie siarczanów. W swoich badaniach dowiódł także, że czynnikiem, decydującym o odporności na korozję siarczanową, są produkty reakcji z siarczanami. Dla przykładu cementy popiołowe, w których ettringit powstał zanim zaczyny umieszczono w roztworze agresywnym wykazały wysoką odporność, natomiast gdy przed włożeniem do roztworu siarczanowego w pierwszej kolejności powstał monosiaraczan – to cementy charakteryzowały się niską odpornością na siarczany. W innych swoich badaniach Mehta [83] stwierdził, że poprawa odporności kompozytów cementowych zawierających popiół lotny zależy od czasu ekspozycji oraz od zawartości i odmiany polimorficznej faz glinianowych obecnych w spoiwie. W cementach, zawierających regularny C_3A , tworzy się więcej ettringitu niż w cementach, zawierających odmianę jednoskośną lub rombowa.

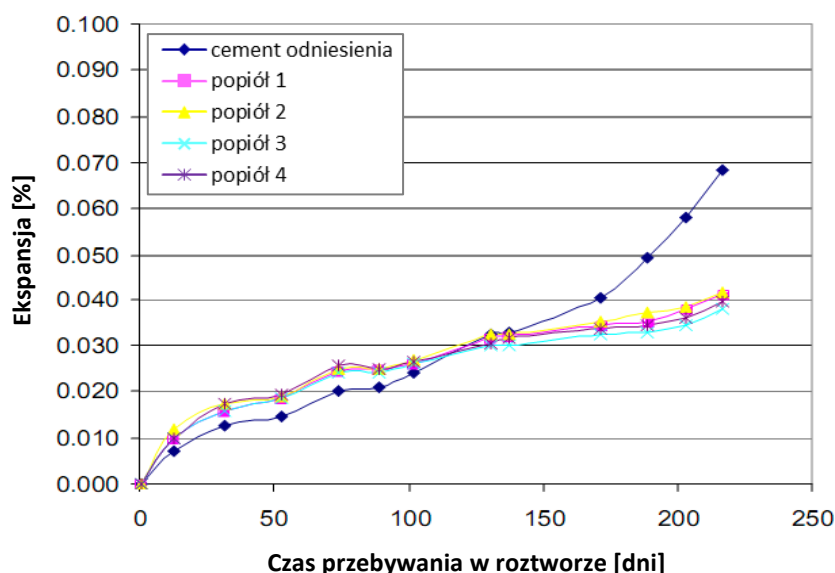
Fay i Pierce [140] prowadzili badania na betonach napowietrzonych z popiołem lotnym wapiennym i krzemionkowym. Wprowadzali popiół w ilości 0–100% masy spoiwa (suma cementu i popiołu). Próbki były pielęgnowane przez 14 dni w wodzie, a później przez 14 dni przebywały w pomieszczeniu o wilgotności 50%. Następnie zostały umieszczone w roztworze Na_2SO_4 o stężeniu 10%, lub okresowo nawilżane 2,1% roztworem Na_2SO_4 , a następnie suszone. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że popioły lotne krzemionkowe (klasy F wg ASTM C 618 [8]), o niskiej zawartości CaO , poprawiają odporność na korozję siarczanową, przy czym zawartość 30% jest optymalna oraz, że betony z 50% udziałem popiołów lotnych wapiennych (klasy C wg ASTM C 618 [8]), o wysokiej zawartości CaO , charakteryzują się większą ekspansją niż betony kontrolne i z popiołem klasy F. Z kolei Joshi, cytowany przez [127] stwierdził, że 15% dodatek popiołu lotnego wapiennego znacząco poprawia odporność na siarczany pod warunkiem, że stężenie Na_2SO_4 lub $MgSO_4$ nie przekracza 10%.

Próbie odpowiedzi na pytania, jak popioły lotne wapienne wpływają na odporność siarczanową kompozytów cementowych prowadzili Prusinski i Carrasquillo [115], jeszcze w latach '80. Stwierdzili, że odporność betonów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego zależy od zawartości anhydrytu w popiele. Popiół wprowadzono w ilości 25–75% masy spoiwa (suma cementu i popiołu). Do niektórych mieszanek betonowych wprowadzono dodatkowe ilości gipsu. Zwiększenie zawartości $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ spowodowało zmniejszenie ekspansji betonów w roztworze agresywnym. Betony, w których ilość gipsu była 2 razy większa niż wartość dopuszczalna, charakteryzowały się ekspansją mniejszą niż próbki kontrolne wykonane z cementu typu III wg ASTM C 150 [7] (cement siarczanoodporny), podczas gdy betony bez dodatku $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nie przeszły testu.

Ciekawe badania odporności cementów belitowych (do wypalenia klinkieru użyto popiołu lotnego wapiennego, klasy C wg ASTM C 618 [8]) na działanie sztucznych wód radioaktywnych bogatych w jony chlorkowe i/lub siarczanowe prowadzili Guerrero i in. [60, 61]. Próbki zapraw ($10 \times 10 \times 60$ mm) pielęgnowano w wodzie o temperaturze $40^\circ C$ przez 7 dni. Następnie zostały umieszczone w roztworze sztucznej wody radioaktywnej o stężeniu Cl^- równym 0,5 M, SO_4^{2-} – 0,5 M i Na^+ – 1,5 M. Beleczyki przebywały w środowisku agresywnym przez 1, 7, 14, 28, 90 i 180 dni. Okazało się, że cementy te można zakwalifikować jako odporne na działanie sztucznej wody radioaktywnej bogatej w chlorki i/lub siarczany. Wiązanie jonów chlorkowych w sól Friedela było spowalniane przez obecność jonów SO_4^{2-} . Chlorki tworzyły warstwę $CaCl_2 \cdot H_2O$ na zewnętrznej powierzchni

próbek, natomiast w matrycy cementowej nie tworzyły związków o zdefiniowanej morfologii. Jony siarczanowe w uprzywilejowany sposób reagowały z uwodnionymi krzemianami i glinianami, tworząc nieekspansywny ettringit, który osadzał się w porach. Nastąpiło doszczelnienie mikrostruktury, a wytrzymałość zapraw wzrosła. Wartość pH roztworu porowego wzrosła, co wg autorów związane jest z tworzeniem się ettringitu kosztem rozpuszczania monosiarczanu AF_m .

Schlörholtz i Stapp [125], badając wpływ popiołu o wysokiej zawartości CaO , ze współspalania węgla brunatnego i słomy, wykazali, że zastąpienie cementu portlandzkiego w 20% i 36% przez ten popiół pozwoliło na uzyskanie spoiw o wysokiej odporności na siarczany (ekspansja < 0,05% po pół roku). Popiół ten charakteryzował się zawartością CaO na poziomie 20–25%. Nie zaobserwowano, aby ekspansja zależała od wprowadzonej ilości popiołu, gdyż po 8 miesiącach ekspansja w obu przypadkach była porównywalna. Wszystkie badane zaprawy posiadały znacząco mniejsze wydłużenie niż próbki kontrolne z cementu portlandzkiego CEM I, co przedstawiono na Rys. 14.



Rys. 14. Ekspansja w roztworze Na_2SO_4 zapraw z 20% zawartością popiołu lotnego ze współspalania [125].
Oznaczenia:

popiół 1 – popiół ze spalania węgla o zawartości $CaO = 26,41\%$,

popiół 2 – popiół ze współspalania 5% słomy i 95% węgla o zawartości $CaO = 25,39\%$,

popiół 3 – popiół ze współspalania 5% słomy i 95% węgla o zawartości $CaO = 24,82\%$,

popiół 4 – popiół ze współspalania 5% słomy i 95% węgla o zawartości $CaO = 24,52\%$.

Aydin [12] badał odporność na działanie roztworów siarczanowych betonów o bardzo wysokiej zawartości popiołu lotnego wapiennego (klasy C wg ASTM C 618 [8]) na próbkach o średnicy 50 mm i wysokości 100 mm. Popiół wprowadzono w ilość 75, 80 i 100% masy spoiwa (sumy cementu i popiołu). Wykonano mieszanki o różnej konsystencji (100 i 200 mm opadu stożka), regulowanej ilością wody i/lub plastyfikatorem. Odporność na siarczany oceniano poprzez ubytek masy. Jako kryterium odporności na korozję siarczanową przyjęto ubytek masy nieprzekraczający 20%. Zdaniem autorki jest to bardzo liberalny warunek! Wydłużenie czasu pielęgnacji z 7 do 28 dni w niewielkim stopniu zmniejszyło ubytek masy. Odporność na siarczany wzrasta wraz z zawartością popiołu lotnego wapiennego w składzie betonu dla stałej konsystencji mieszanki betonowej. Uzyska-

ne wyniki pozwalają zaliczyć badane betony do średnio- lub wysokoodpornych na korozję siarczanową.

Z kolei Dhole [40] w swoich badaniach dowiódł, że popioły lotne wapienne (klasy C wg ASTM C 618 [8]) charakteryzują się niską odpornością na agresję siarczanową, ocenianą zgodnie z amerykańską normą ASTM C 1012 [9]. Aby poprawić odporność na agresję siarczanową betonów, zmniejszono stosunek w/s i/lub dodano pył krzemionkowy w ilości 10%. Dla symulacji złożonej agresji siarczanowej, gdzie oprócz czynników chemicznych występują czynniki fizyczne, zastosowano okresowego nawilżanie i suszenie oraz zmienną temperaturę i dwa roztwory: Na_2SO_4 i $CaSO_4$. Takie warunki znacznie przyspieszyły szybkość korozji. Dhole [40] określił, że na spowolnienie korozji w największym stopniu wpłynął stosunek w/s . Stwierdził także, że głównym czynnikiem wpływającym na odporność na siarczany betonów jest skład chemiczny i fazowy popiołów lotnych wapiennych, a tym samym ich położenie w układzie trójskładnikowym $CaO-SiO_2-Al_2O_3$. Dowiódł także, że najważniejszym czynnikiem wpływającym na poprawę odporności na korozję siarczanową jest natura fazy szklistej popiołów, a także rodzaj produktów hydratacji obecnych w matrycy cementowej [40]. Jeśli, przed ekspozycją na roztwór agresywnych, w zaczynie powstanie więcej monosiarczanu niż ettringitu, to taki beton/zaprawa wykażą niską odporność na siarczany i odwrotnie, co zgadza się z wynikami otrzymanymi przez Mehtę [83]. W kolejnych badaniach Dhole [41] również wykazał, że popioły lotne wapienne pogarszają odporność na korozję siarczanową. Potwierdził, że skład chemiczny i fazowy popiołów lotnych oraz charakter fazy szklistej obecnej w popiołach mają decydujący wpływ na odporność betonu na korozję siarczanową. Jednak największą wagę przypisuje charakterowi fazy szklistej i obecności reaktywnych faz krystalicznych tj.: anhidrytu, C_3A , merwinitu i gehlenitu, które łatwo reagują z jonami siarczanowymi, przyczyniając się do powstawania ekspansywnych produktów. Natomiast popioły lotne krzemionkowe poprawiają odporność na agresję siarczanową, gdyż zawierają niewielką ilość reaktywnych faz krystalicznych, a ich faza szklista ma charakter glinianowo-krzemianowy. Dhole [41] stwierdził także, podobnie jak Tikalsky i in. [136], że stosunek CaO/SiO_2 może być wskazówką do określenia wpływu popiołu lotnego na odporność na korozję chemiczną. Popioły, charakteryzujące się stosunkiem C/S mniejszym niż 0,25, poprawiają odporność cementów na agresję siarczanową, natomiast popioły o C/S większym niż 0,6 wyraźnie pogarszają tę odporność. Z kolei popioły w których stosunek C/S równa się 0,6 wykazują niejednoznaczny wpływ i powinny być sprawdzone przed zastosowaniem w betonie.

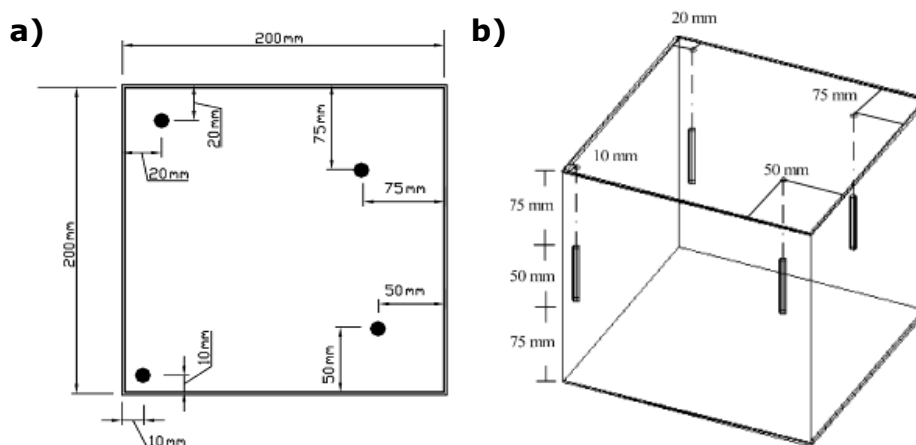
Chindaprasirt i in. [28, 31] badali wpływ uziarnienia popiołu lotnego wapiennego na ekspansję zapraw w roztworze siarczanów wg metodyki zawartej w normie ASTM C 1012 [9]. Dodatek popiołu lotnego wapiennego pogarsza odporność korozyjną zapraw. Po roku ekspansja była dwa razy większa niż zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego. Dla tej samej zawartości popiołu, wzrost miąższości popiołu poprawia odporność na działanie siarczanów. Należy zauważyć, że wodożądność zapraw spada wraz ze spadkiem średniej wielkości ziaren w popiele, co pozwala na zmniejszenie stosunku w/s , a tym samym na otrzymanie bardziej zwartej mikrostruktury.

Reasumując, należy stwierdzić, że w odniesieniu do odporności na korozję siarczanową nie ma jednoznacznej opinii co do wpływu popiołów lotnych wapiennych. Niektóre popioły lotne wapienne poprawiają odporność na siarczany [12, 40–42, 45, 60, 61, 64, 82, 83, 115, 125, 127, 136], podczas gdy inne wręcz przeciwnie [28, 31, 40–42, 45, 82, 83,

115, 127, 136, 140]. Dlatego też popioły lotne wapienne powinny być indywidualnie sprawdzane, zanim zostaną użyte w środowisku zawierającym jony SO_4^{2-} [45, 136]. Na odporność korozyjną kompozytów cementowych, zawierających popiół lotny wapienny, mają wpływ zawartość popiołu, stosunek w/s , mialkość, skład chemiczny i fazowy popiołu, a nawet odmiana polimorficzna faz glinianowych obecnych w popiele. W porównaniu do popiołów krzemionkowych raczej pogarszają odporność na korozję siarczanową [21, 45, 90, 136, 140]. Z tego powodu popiół wapienny nie był zalecany do betonu narażonego na atak siarczanowy. Jednak znowelizowany amerykański raport American Concrete Institute ACI 318-08 [2] dopuszcza popioły klasy C wg ASTM C 618 [8] (popioły lotne wapienne) do stosowania w betonie, pod warunkiem że wykażą odporność na działanie siarczanów badaną wg amerykańskiej normy ASTM C 1012 [9]. Wadą tego rozwiązania jest czas potrzebny na przeprowadzenie badania.

2.5. Korozja spowodowana przez wodę morską

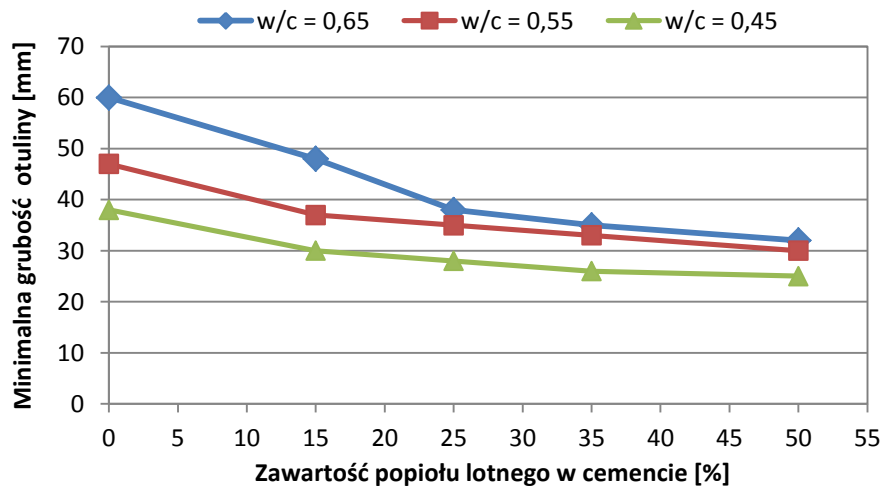
Wpływem popiołów lotnych wapiennych na odporność kompozytów cementowych, narażonych na działanie wody morskiej, zajmowało się niewielu badaczy. Badania prowadzili Chalee i in. [24], którzy oceniali wpływ popiołu lotnego wapiennego i stosunku w/s na wymaganą najcieńszą grubość otuliny, zapewniającej ochronę stali zbrojeniowej, w betonie przebywającym do 4 lat w morzu. Do betonów wprowadzono popiół lotny w ilości 15, 25, 35 i 50% w stosunku do masy spoiwa (suma cementu i popiołu). Wykonano trzy serie betonów o w/s równym 0,45, 0,55 i 0,65. Badaniu poddano próbki sześciennie o boku 200 mm, w których umieszczono po 4 pręty zbrojeniowe o średnicy 12 mm i długości 50 mm, na różnej głębokości od powierzchni: 10, 20 50 i 75 mm (Rys. 15).



Rys. 15. Próbkę stosowane w badaniach [24]: a) rzut z góry, b) widok ogólny.

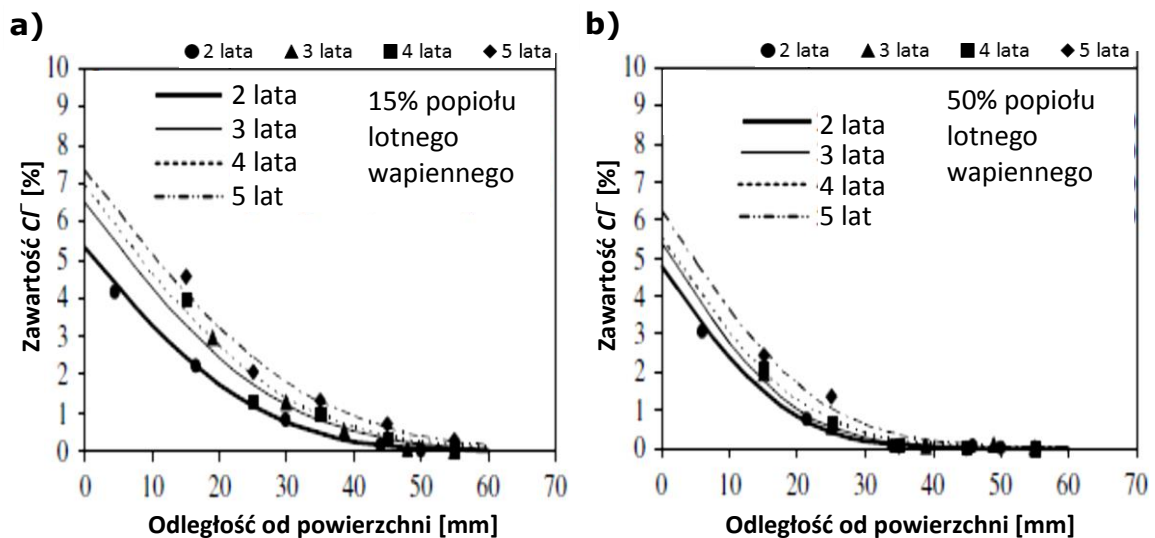
Po 28 dniowej pielęgnacji w wodzie betony zostały umieszczone w strefie pływów morskich na okres 2, 3 i 4 lat. Oceniano także szybkość migracji chlorków w głąb matrycy cementowej. Wyniki pozwoliły stwierdzić, że betony kontrolne z cementu portlandzkiego CEM I charakteryzują się szybszym wnikaniem jonów Cl^- niż betony popiołowe. Szybkość migracji Cl^- spada wraz ze wzrostem zawartości popiołu w składzie betonu. Przy stałym w/s , zastąpienie cementu portlandzkiego przez popiół lotny wapienny pozwala na zmniejszenie minimalnej grubości otuliny, przy czym dla betonów o wysokim stosunku w/s równym 0,65 pozytywny efekt jest największy (Rys. 16). Natomiast wpływ stosunku

w/s na minimalną grubość otuliny betonów z dużą ilością popiołu lotnego wapiennego nie jest tak istotny, jak w przypadku cementu portlandzkiego CEM I. Betony z 35 i 50% zawartością popiołu lotnego wapiennego i stosunkiem w/s równym 0,65, charakteryzowały się wnikaniem chlorków na porównywalnym poziomie, co beton o w/s równym 0,45. Badacze stwierdzili również, że dla betonów o wytrzymałości około 30 MPa, wprowadzenie 50% popiołu lotnego wapiennego pozwala na redukcję minimalnej grubości otuliny z 50 do 30 mm [24, 26].



Rys. 16. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego i stosunku w/s na minimalną grubość otuliny, zapewniającą ochronę stali zbrojeniowej po 4 latach ekspozycji na wodę morską w strefie pływów [24].

W innych badaniach Chale i in. [25] oceniali wpływ popiołu lotnego wapiennego na penetrację chlorków. Betony, o składzie identycznym jak w cytowanej wcześniej publikacji [24], przebywały w wodzie morskiej w strefie pływów przez okres 2, 3, 4 i 5 lat. Po określonym czasie ekspozycji z próbek betonu wycięto plastry średnicy 50 mm i grubości 10 mm. Następnie określono zawartość chlorków w poszczególnych plastrach i zestawiono w funkcji odległości od powierzchni. Badania pokazały, że głębokość wnikania chlorków spada wraz ze wzrostem ilości popiołu w betonie i spadkiem w/s (Rys. 17) [25, 26].

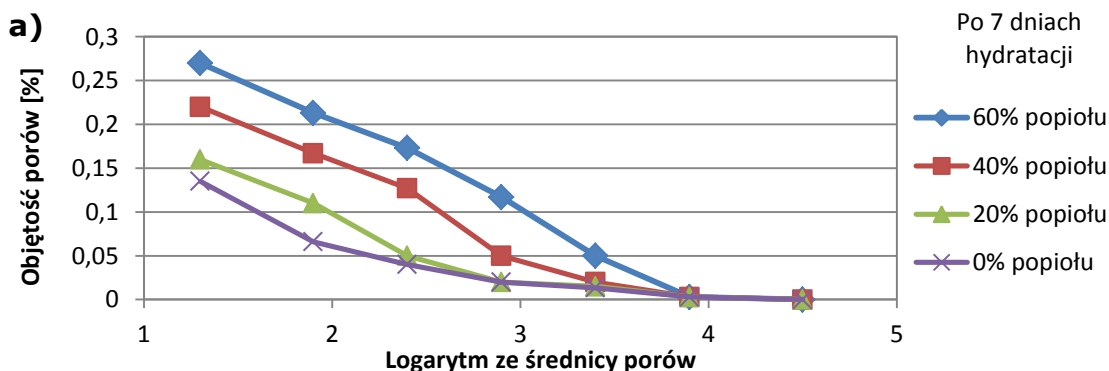


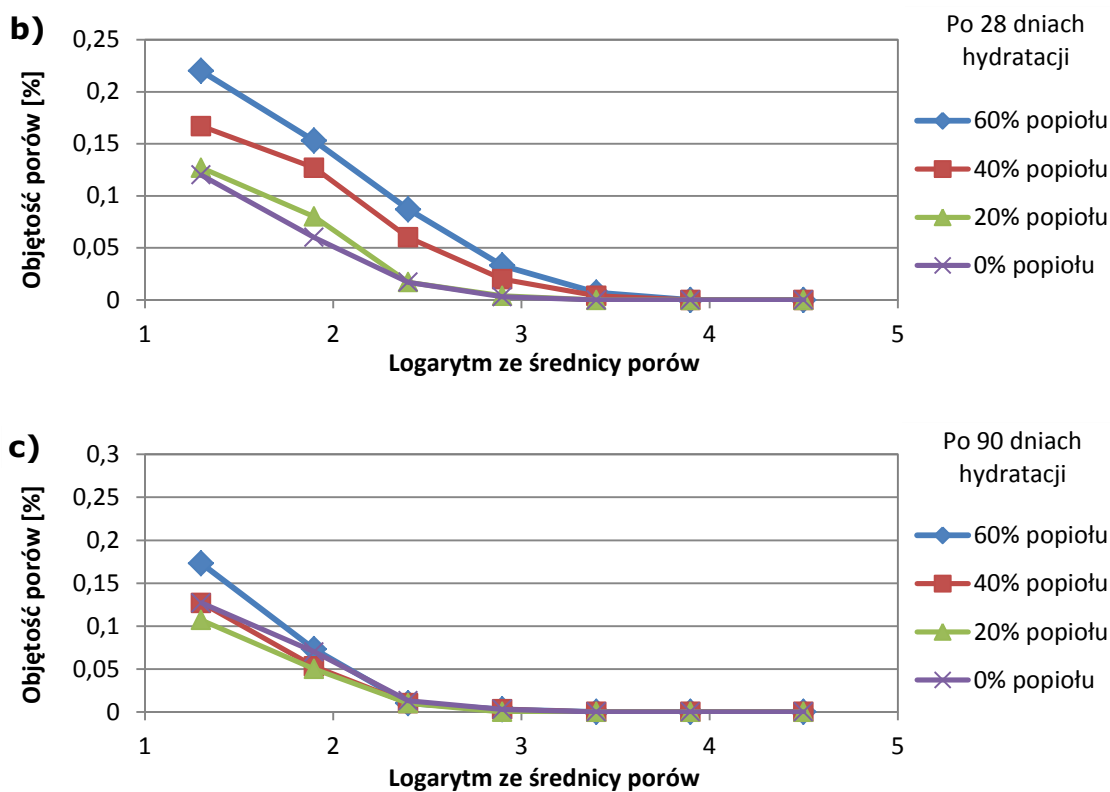
Rys. 17. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na głębokość wnikania jonów chlorkowych po różnym czasie ekspozycji na wodę morską w strefie pływów w betonach z: a) 15% popiołu, b) z 50% popiołu [25].

2.6. Porowatość matrycy cementowej

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, na odporność korozyjną kompozytów cementowych bardzo duży wpływ, jeśli nie największy, ma porowatość (przepuszczalność) matrycy cementowej. Można powiedzieć że niska przepuszczalność jest kluczem do trwałości betonu wystawionego na działanie agresywnego środowiska [127]. Porowatość betonu zależy od rozmiaru i rozmieszczenia porów, stosunku w/s , czy stopnia hydratacji (wieku konstrukcji). W betonach z cementów portlandzkich CEM I portlandyt jest wymywany przez wodę, tworząc „kanały” łatwego dostępu dla wody i innych agresywnych roztworów. Natomiast wprowadzenie dodatków mineralnych (np. popiołów lotnych wapiennych) prowadzi do częściowej konsumpcji wodorotlenku wapnia. W reakcji pucolanowej tworzą się nierozpuszczalne, uwodnione krzemiany i gliniany wapnia. Reakcja ta zmniejsza ryzyko wmywania $Ca(OH)_2$ oraz zmniejsza rozmiar porów i kapilar obecnych w zaczynie cementowym, co oczywiście obniża przepuszczalność dla roztworów korozyjnych (chlorki, siarczany) [127]. Dodatek popiołów klasy C (o wysokiej zawartości CaO wg ASTM C 618 [8]) wyraźnie zmniejsza przepuszczalność betonu dla wody, wraz ze wzrostem jego zawartości w składzie betonu, w porównaniu do betonów z cementu portlandzkiego. Jednak dominuje pogląd, że dodatek popiołów lotnych wapiennych (klasy C wg ASTM C 618 [8]) jest mniej efektywny niż dodatek popiołów lotnych krzemionkowych (klasy F, czyli o niskiej zawartości CaO wg ASTM C 618 [8]) [127].

Papadakis [95] prowadząc badania na zaprawach zaobserwował, że dodatek popiołu lotnego wapiennego powoduje zmniejszenie porowatości w porównaniu do zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I. Spadek objętości porów w zaprawach popiołowych był prawie proporcjonalny do wprowadzonej ilości popiołu lotnego wapiennego. Papadakis [95] uważa, że jest to związane z obecnością wolnego wapna (które stanowiło 25% całkowitej zawartości CaO w popiele), które szybko reaguje z wodą, tworząc portlandyt, przy czym podwaja swoją objętość. Istotny wkład w zmniejszenie całkowitej objętości porów wydaje się mieć hydratacja C_3A . Powstawanie ettringitu we wczesnym okresie hydratacji, który krystalizuje w porach betonu, przyczynia się do zmniejszenia porowatości. Zawartość mikroporów w zaczynach cementowych z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego jest znacznie większa niż w zaczynach z cementu portlandzkiego CEM I [95]. Całkowita porowatość matrycy cementowej z popiołem lotnym wapiennym jest mniejsza niż dla cementów portlandzkich, co świadczy o bardziej zbitej i zwartej mikrostrukturze, a tym samym o niskiej przepuszczalności. Zatem dodatek popiołów lotnych wapiennych przyczynia się do poprawy odporności korozyjnej kompozytów cementowych.





Rys. 18. Skumulowana objętość porów w stwardniałych zaczynach cementowych z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego: a) po 7 dniach, b) po 28 dniach, c) po 90 dniach hydratacji [141].

Wang i in. [141] w swoich badaniach stwierdzili, że bardzo istotnym czynnikiem, wpływającym na porowatość betonu, jest stosowanie popiołu lotnego krzemionkowego w charakterze mikrokruszywa. Wprowadzenie popiołu do składu zaczynu powoduje, że w początkowym okresie twardnienia (7 dni, Rys. 18a) następuje znaczący wzrost porowatości, która rośnie wraz z ilością dodanego popiołu. W miarę postępu hydratacji zmniejszają się różnice w objętości porów (Rys. 18b i c). Jest to skutkiem aktywności popiołu lotnego. Powstające produkty reakcji pucolanowej zapełniają pory, co prowadzi do zmniejszenia ogólnej porowatości, ale również do zmniejszenia wielkości porów [141].

W świetle przeprowadzonego przeglądu literatury widocznym jest, że stan wiedzy na temat wpływu popiołów lotnych wapiennych na odporność na korozję chemiczną kompozytów cementowych nie jest wystarczający. Publikowane do tej pory badania w większości przypadków dotyczyły popiołów lotnych krzemionkowych, natomiast badań, w których stosowano popiół lotny wapienny jest niewiele. Dlatego celem niniejszej rozprawy było określenie odporności na agresję chemiczną kompozytów cementowych, zawierających w swoim składzie popiół lotny wapienny oraz inne nieklinkierowe składniki główne cementu. Zastosowanie razem z popiołem lotnym wapiennym innego składnika nieklinkierowego w składzie cementu miało na celu sprawdzenie, jak ewentualny efekt synergii składników głównych cementu wpływa na odporność na agresję chemiczną.

W niniejszej pracy nie badano wpływu popiołów lotnych wapiennych na stan pasywacji stali, ponieważ w ramach realizacji zadań Projektu POIG [131] zagadnieniem tym zajmował się Zybura wraz z zespołem. Wyniki wykazały, że popiół lotny wapienny nie pogarsza ochronnych właściwości betonu względem stali zbrojeniowej w porównaniu do betonów z cementu portlandzkiego CEM I [43, 120, 121, 134].

III. BADANIA WŁASNE

Część doświadczalna niniejszej rozprawy obejmuje swoim zakresem:

- określenie odporności zapraw (normowych zgodnych z PN-EN 196-1:2006 [101] lub o zmodyfikowanym składzie) z cementów portlandzkich wielkoskładnikowych CEM II i cementów pucolanowych CEM IV na korozję chemiczną, tj.:
 - przenikalność jonów chlorkowych,
 - karbonatyzację,
 - korozję siarczanową,
 - korozję spowodowaną przez sztuczną wodę morską,
- określenie **wpływu ilości popiołu lotnego wapiennego** na odporność korozyjną zapraw z cementów zawierających ten rodzaj popiołu,
- określenie w jaki sposób **zmienność składu chemicznego i fazowego popiołu lotnego wapiennego** wpływa na odporność na agresję chemiczną zapraw z cementów zawierających ten rodzaj popiołu,
- zbadanie w jakim stopniu **wprowadzenie innego składnika nieklinkierowego** do składu cementu wpływa na odporność na agresję chemiczną zapraw z cementów zawierających ten rodzaj popiołu,
- **identyfikację produktów korozji siarczanowej** w różnych roztworach korozyjnych.

Zdecydowano się na prowadzenie badań wpływu popiołu lotnego wapiennego na odporność na agresję chemiczną na zaprawach cementowych, aby ograniczyć ilości czynników wpływających na wyniki badań. W betonie, oprócz cementu, wody i piasku, znajduje się również kruszywo grube, które znacząco wpływa na właściwości stwardniałego betonu [75, 88]. Dodatkowo, w celu ograniczenia zmienności właściwości kruszywa drobnego (piasku), zastosowano piasek normowy CEN zgodny z normą PN-EN 196-2:2013-11 [102].

Drugim argumentem dla przeprowadzenia badań na zaprawach był fakt, że w zaprawie znajduje się zdecydowanie więcej cementu i wody, w przeliczeniu ma 1 m^3 , niż ma to miejsce w betonie. W przypadku kompozytów cementowych najmniej odpornym składnikiem na agresję chemiczną jest właśnie cement. W związku z tym na zaprawach o wiele bardziej zaznaczają się korzystne, bądź negatywne trendy, związane z wprowadzeniem do składu cementu popiołu lotnego wapiennego. Dodatkowo, w przypadku korozji siarczanowej, w literaturze i normach brak jest metodyki badawczej do oceny odporności betonów na tej rodzaj agresji chemicznej.

W tekście niniejszej rozprawy zrezygnowano z rozdziału poświęconego metodyce badawczej. Zdecydowano się na zamieszczenie opisów procedur badawczych w poszczególnych rozdziałach. Dla odróżnienia opisów metodyki badawczej, od pozostałej treści rozdziału, zastosowano kursywę.

3. Charakterystyka składników cementu stosowanych w badaniach

3.1. Popiół lotny wapienny (W)

W prowadzonych badaniach zastosowano popiół lotny wapienny z trzech partii (oznaczonych jako W1, W2 i W3), w celu określenia wpływu zmienności składu chemicznego i fazowego popiołu na odporność na korozję chemiczną zapraw z cementów, zawierający w swoim składzie ten rodzaj popiołu. Do produkcji cementów użyto popiołów lotnych wapiennych, które pobrano ze zbiorników retencyjnych elektrowni. Skład chemiczny popiołów z poszczególnych partii przedstawiono w Tab. 3, natomiast w Tab. 4 porównano właściwości tych popiołów z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012 [105]. Popioły lotne wapienne z wszystkich partii spełniły wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [105], za wyjątkiem wytrzymałości na ściskanie zaprawy z popiołu po 28 dniach, która nie przekroczyła 5,0 MPa (Tab. 4).

Tab. 3. Skład chemiczny popiołów lotnych wapiennych z trzech partii.

Oznaczenie popiołu	Zawartość składnika [%]										
	Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _w	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
W1	2,6	33,6	19,3	5,4	31,3	2,9	1,8	4,5	0,31	0,11	0,012
W2	2,7	45,2	20,8	4,6	20,6	1,2	1,5	3,0	0,23	0,19	0,014
W3	2,1	40,9	19,0	4,3	26,0	1,1	1,7	3,9	0,13	0,14	0,011

Skład chemiczny wszystkich składników cementu oznaczono wg metodyki podanej w normie PN-EN 196-2:2013-11 [102].

Tab. 4. Właściwości popiołów lotnych wapiennych z trzech partii w stosunku do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105].

Właściwość popiołu lotnego wapiennego	Wynik badania dla popiołu			Wymaganie wg PN-EN 197-1:2012	
	W1	W2	W3		
Strata prażenia [%]	2,6	2,7	2,1	≤ 5,0	
Zawartość reaktywnego CaO [%]	28,5	19,2	23,4	≥ 10,0	
Zawartość reaktywnego SiO ₂ [%]	25,9	34,6	35,3	≥ 25,0 ¹⁾	
Stałość objętości [mm]	0	0	0	≤ 10	
Wytrzymałość na ściskanie zaprawy z popiołu	po 28 dniach [MPa]	3,8	4,3	4,1	> 10,0 ²⁾
	zmielonego do mialkości ³⁾ [%]	23	20	17	10–30

¹⁾ – dotyczy popiołu o zawartości reaktywnego tlenku wapnia CaO_{reak} od 10% do 15%

²⁾ – dotyczy popiołu o zawartości reaktywnego tlenku wapnia CaO_{reak} powyżej 15%

³⁾ – dotyczy oznaczenia mialkości jako pozostałości na sicie 40 μm

Ilość reaktywnych tlenków (CaO_{reak} i SiO_{2,reak}) oznaczono wg normy PN-EN 196-2:2013-11 [102], natomiast stałość objętości popiołów lotnych wapiennych wg PN-EN 196-3+A1:2011 [103].

Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie zaprawy z popiołu lotnego wapiennego wykonano według normy PN-EN 196-1:2006 [101], natomiast skład zaprawy do badania wytrzymałości na ściskanie popiołów lotnych wapiennych, o zawartości reaktywnego tlenku wapnia CaO_{reak} > 15%, został określony w normie PN-EN 197-1:2012 w punkcie 5.2.4.3 [105]. Zgodnie z tym punktem popiół lotny wapienny został zmielony do mialkości pomiędzy 10 a 30%, oznaczonej na sicie 40 μm (w odróżnieniu od sita 45 μm stosowanego przy badaniu mialkości popiołów lotnych wg PN-EN 451-2:1998 [108]).

Badane popioły lotne wapienne charakteryzowały się wysokimi zawartościami reaktywnej krzemionki SiO_{2,reak} (powyżej 25%) i reaktywnego tlenku wapnia CaO_{reak} (powyżej 15%), co wiąże się z ich aktywnością pucolanowo-hydrauliczną [49, 54, 117–119]. Reaktywna krzemionka SiO_{2,reak} jest składnikiem odpowiadającym za wysoką aktywność

pucolanową, natomiast reaktywny tlenek wapnia CaO_{reak} – za aktywność hydrauliczną popiołów. Mimo nieosiągnięcia wymaganego w normie minimum (10 MPa) dla wytrzymałości na ściskanie zaprawy z popiołu po 28 dniach, badane popioły lotne wapienne mogą być pełnowartościowym składnikiem do produkcji cementów powszechnego użytku [49, 117–119]. Do niewątpliwych zalet stosowanych popiołów lotnych należy zaliczyć niską zawartość niespalonego węgla – poniżej 3% (Tab. 3).

Do sporządzenia badanych cementów każdą partię popiołu lotnego wapiennego zastosowano w dwóch postaciach:

- naturalnej – w tym przypadku stosowano popiół nieprzetworzony (w stanie dostawy), tzn. w takiej w jakiej został odebrany bezpośrednio ze zbiorników retencyjnych w elektrowni,
- zmielonej – po aktywacji mechanicznej (przy opisie próbki dodatkowo oznaczono znakiem „+”).

W Tab. 5 porównano właściwości fizyczne stosowanych popiołów lotnych wapiennych, zarówno w stanie dostawy, jak i aktywowanych mechanicznie.

Tab. 5. Właściwości fizyczne popiołów lotnych wapiennych w stanie dostawy i po zmieleniu.

Właściwość popiołu		Wynik badania dla popiołu					
		W1	W1+ ¹⁾	W2	W2+	W3	W3+
Gęstość [g/cm ³]		2,62	2,75	2,60	2,63	2,60	2,67
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm ² /g]		2860	3870	1900	4700	2370	3520
Wskaźnik aktywności [%] po	28 dni	99,8	101,4	87,0	105,0	99,6	102,9
	90 dni	92,6	107,9	87,6	99,5	98,5	99,2
Miałość, pozostałość na sicie 45 μm [%]		36,4	23,0	57,2	16,7	43,6	20,8
Wodożądność [%]		108	100	110	104	112	100

¹⁾ – symbolem „+” oznaczono popiół zmielony

Gęstość i powierzchnię właściwą badano wg normy PN-EN 196-6:2011 [104].

Miałość popiołów lotnych wapiennych oznaczono wg PN-EN 451-2:1998 [108], jako pozostałość na sicie 45 μm podczas przesiewania na mokro.

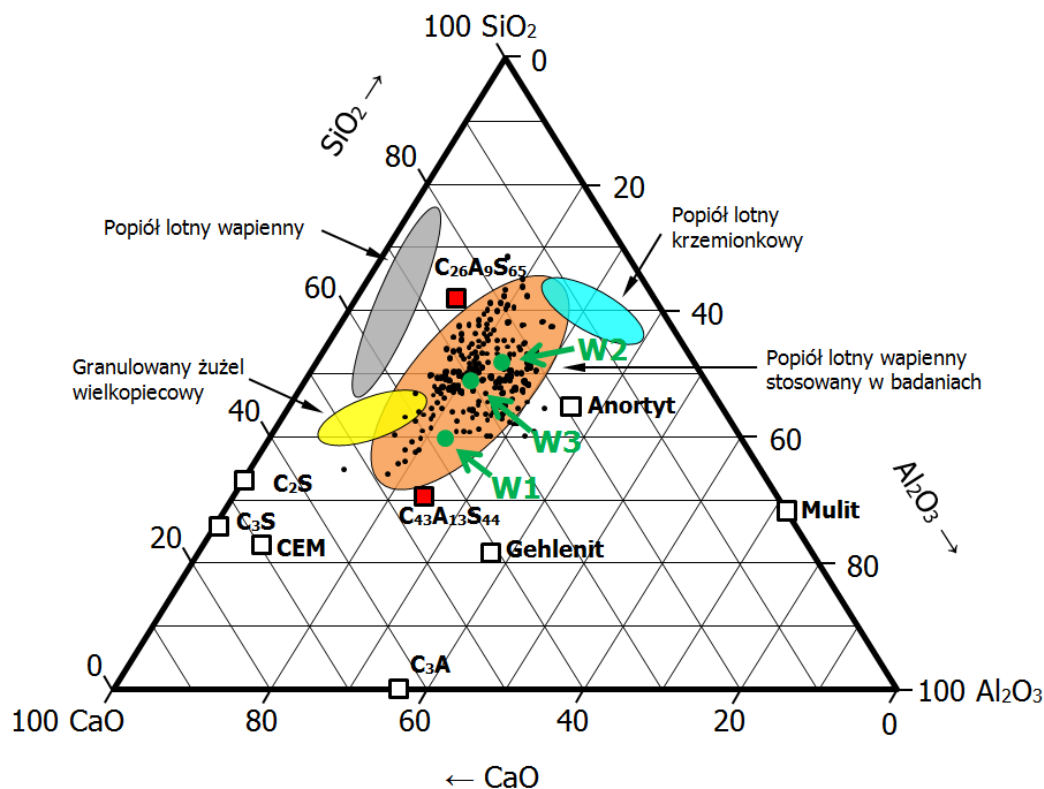
Wskaźnik aktywności badano zgodnie z normą PN-EN 450-1:2012 [107]. Badanie to polega na porównaniu wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej z mieszaniny popiołu lotnego i cementu portlandzkiego CEM I (proporcja popiołu do cementu w zaprawie wynosi 25:75) do wytrzymałości wzorcowej zaprawy normowej przygotowanej tylko z cementu portlandzkiego CEM I. Wskaźnik aktywności to procentowy stosunek wytrzymałości na ściskanie (po 28 i/lub 90 dniach twardnienia) zaprawy z popiołem do wytrzymałości na ściskanie zaprawy wzorcowej.

Wodożądność popiołów lotnych wapiennych oznaczono wg normy PN-EN 450-1:2012 [107]. Metoda ta polega na dodaniu takiej ilości wody do zaprawy normowej z mieszaniny popiołu lotnego i cementu portlandzkiego CEM I (proporcja popiołu do cementu w zaprawie wynosi 30:70), aby jej konsystencja była taka sama jak wzorcowej zaprawy normowej tylko z cementu portlandzkiego CEM I. Wodożądność to procentowy stosunek ilości wody w zaprawie z popiołem lotnym do ilości wody w zaprawie wzorcowej (225g).

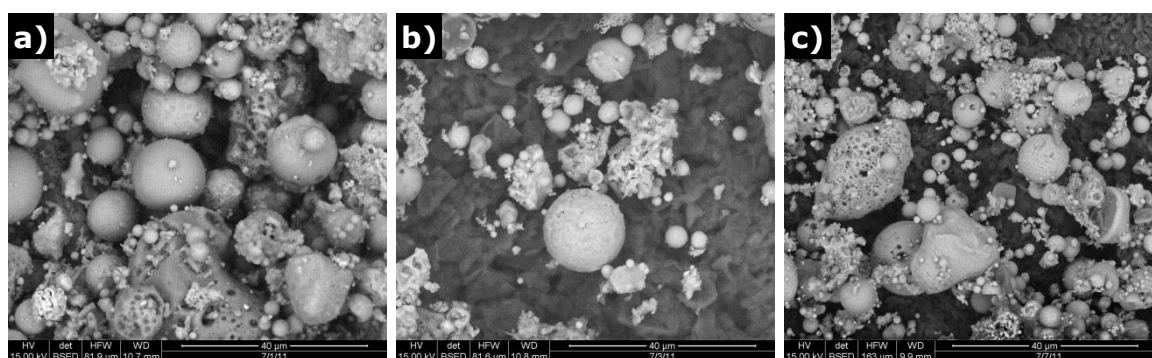
Na diagramie fazowym na Rys. 19 (opracowanym w ramach zadania 14 w Projekcie POIG [122]) zaznaczono obszary składu chemicznego popiołów lotnych wapiennych, a także popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopieczowego. Autorka niniejszej rozprawy, zielonym kolorem, zaznaczyła punkty odpowiadające składom chemicznym popiołów lotnych wapiennych z poszczególnych badanych partii (Rys. 19). Można zauważyć, że stosowane w badaniach popioły lotne wapienne charakteryzują się przeciętnym składem chemicznym dla tego rodzaju popiołu.

W celu oceny morfologii ziaren badanych popiołów lotnych wapiennych wykonano zdjęcia przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego SEM w świetle elektronów

wstecznie rozproszonych BSE. Na Rys. 20 przedstawiono przykładowe zdjęcia popiołów z poszczególnych partii. Stwierdzono obecność ziaren o regularnym, sferycznym kształcie i gładkiej powierzchni (cenosfer), jak również o nieregularnym kształcie i porowatej powierzchni. Zawartość kulistych ziaren jest związana z ilością fazy amorficznej, która z kolei jest uzależniona od zawartości związków glinu i wapnia występujących w popiele [50, 92, 117, 138].



Rys. 19. Układ trójskładnikowy $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ z zaznaczonymi obszarami składu chemicznego różnych popiołów lotnych [122] oraz położeniem popiołu lotnego wapiennego z badanych partii (zielone punkty).



Rys. 20. Morfologia ziaren popiołów lotnych wapiennych z różnych partii (powiększenie 1000 \times) [117]:
a) partia 1 – popiół W1, b) partia 2 – popiół W2, c) partia 3 – popiół W3.

Morfologię ziaren popiołu lotnego wapiennego oceniano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Scanning Electron Microscope) Inspect F firmy FEI, wyposażonego w detektory SE, BSE, EBSD, EDS i WDS. Badania wykonano przy napięciu przyspieszającym 15kV w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (detektor BSE). Analizy składu chemicznego w mikroobszarach przeprowadzono wykorzystując detektor z dyspersją energii EDS. Próbkę popiołów do badań mikroskopowych zostały przyklejone do uchwyty za pomocą kleju węglowego, umożliwiającą odpływ gromadzącego się ładunku elektrycznego podczas prowadzenia obserwacji.

Skrót SE (Secondary Electrons) oznacza wtórne elektrony, powstające na skutek niesprężystych zderzeń elektronów bombardujących próbkę z elektronami z powłok zewnętrznych. W wyniku tego oddziaływania, niektóre

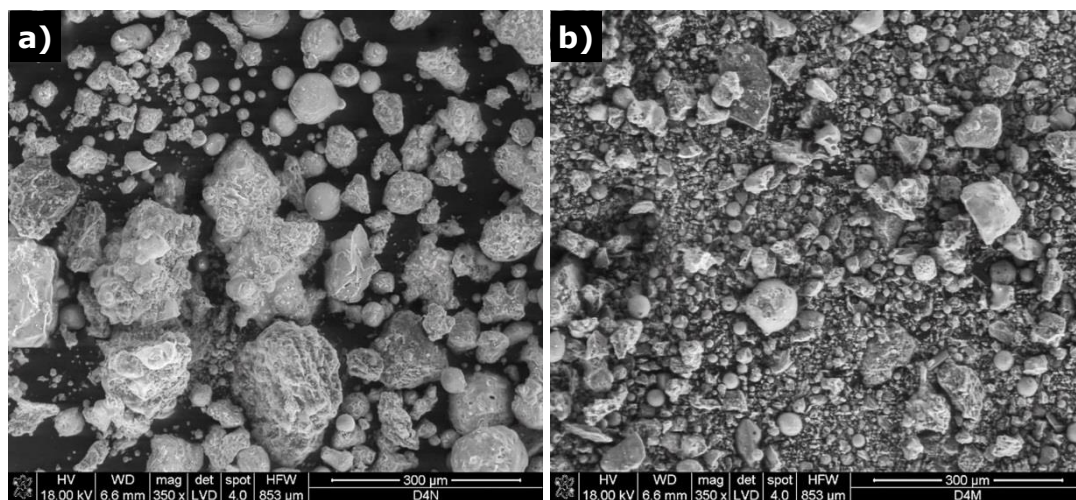
re elektrony uzyskują energię dostateczną do pokonania bariery potencjału i wydostania się na zewnątrz materiału. Emisja elektronów wtórnych zależy od napięcia przyspieszającego oraz od kąta padania elektronów pierwotnych na powierzchnię próbki, co wykorzystuje się w badaniu topografii powierzchni.

Skrót BSE (Backscattered Electrons) oznacza elektrony wstecznie rozproszone, powstające w wyniku zderzeń sprężystych. W obrazowaniu wykorzystuje się zależność emisji elektronów wstecznie rozproszonych od liczby atomowej (jest ich więcej dla pierwiastków o większej liczbie atomowej). Technikę tę wykorzystuje się do obrazowania mikrostruktury nanokompozytów.

Analiza dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD (Electron Backscattered Diffraction) umożliwia identyfikację faz oraz tworzenie map orientacji, z których można otrzymać informację o granicach ziaren. Zdolność rozdzielcza EBSD zależy od obszaru wzbudzenia elektronów wstecznie rozproszonych, który jest względnie duży. Jednak we współczesnych mikroskopach może być z powodzeniem stosowana do analizy mikrostruktur nanometrycznych.

Spektroskopia z dyspersją energii EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) analizuje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, wzbudzone na skutek skanowania wiązką elektronów. Jest to metoda bezwzorowa, umożliwiająca analizę wszystkich pierwiastków chemicznych o liczbie atomowej powyżej 5. Możliwa jest analiza punktowa, liniowa oraz tworzenie map rozkładu pierwiastków. Analiza ilościowa jest utrudniona, ze względu na większy obszar wzbudzenia niż wymiar analizowanego obiektu. Dokładniejsza pod względem ilościowym jest spektroskopia z dyspersją długości fali WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), gdzie można określić stężenie danego pierwiastka, przez porównanie do spektrum wzorca o znanym stężeniu badanego pierwiastka.

Zmieszanie w znacznym stopniu zmieniło morfologię ziaren popiołów lotnych wapiennych. Pokazano to na przykładzie popiołu z trzeciej partii (W3). Znaczącej redukcji uległa ilość ziaren grubych o bardzo rozwiniętej powierzchni (Rys. 21). Zmniejszenie porowatości ziaren popiołu jest jedną z przyczyn spadku wodożądności oraz poprawy aktywności zmielonych popiołów lotnych wapiennych [49, 117].



Rys. 21. Morfologia ziaren popiołu lotnego wapiennego z partii 3 (powiększenie 350×) [117]:
a) przed zmieleniem – popiół W3, b) po zmieleniu – popiół W3+.

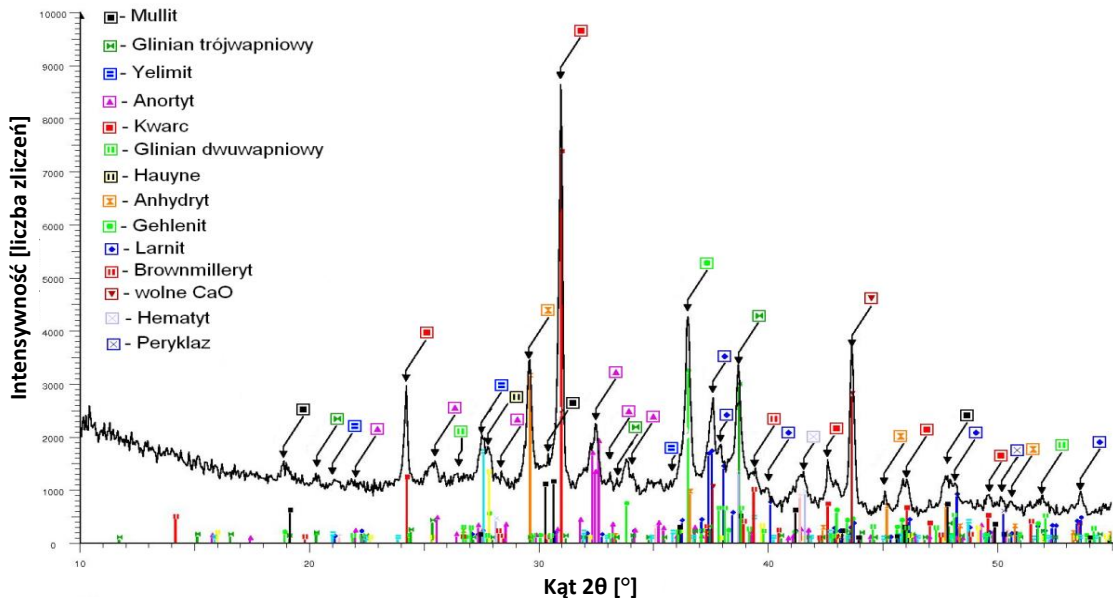
Na Rys. 22–24 przedstawiono dyfraktogramy popiołów lotnych wapiennych. Stwierdzono obecność następujących składników krystalicznych: kwarcu, mullitu, wolnego CaO , anhydrytu, gehlenitu, larnitu i glinianu trójwapiennego. W Tab. 6 zamieszczono ilościowy skład fazowy popiołów lotnych wapiennych, oznaczony metodą Rietvelde. Dominującym składnikiem była faza amorficzna. W Tab. 7 przedstawiono zawartość podstawowych tlenków w fazie amorficznej.

Próbki do badań fazowych zostały przygotowane przez rozdrobnienie do uziarnienia poniżej $10\ \mu\text{m}$ w młynku Pulverisette firmy Fritsch. Jakościowy skład fazowy oznaczono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego XRD (X-Ray Diffraction) marki Philips PW 1140, wykorzystując promieniowanie lampy kobaltowej

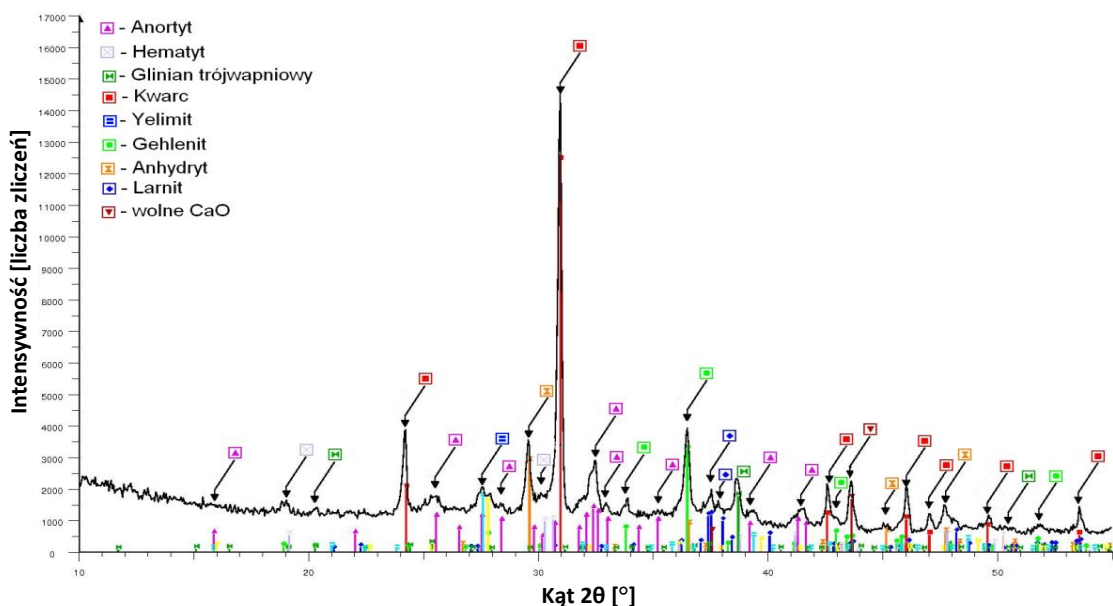
w konfiguracji z monochromatorem grafitowym po stronie wiązki ugiętej. Parametry pracy lampy kobaltowej to 40 kV i 40 mA. Dyfraktogramy rejestrowano z krokiem $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ i z czasem zliczania w każdym punkcie pomiarowym wynoszącym 4 sekundy [117].

Ilościową analizę fazową wykonano metodą Rietvelda, uwzględniając w modelu teoretycznym każdej z próbek wszystkie krystaliczne składniki mineralne. Udział składnika amorficznego został obliczony jako dopełnienie do 100%, z sumy wszystkich składników krystalicznych. Przybliżony skład chemiczny części amorficznej określono przez porównanie składu chemicznego próbki jako całości i składu chemicznego części krystalicznej.

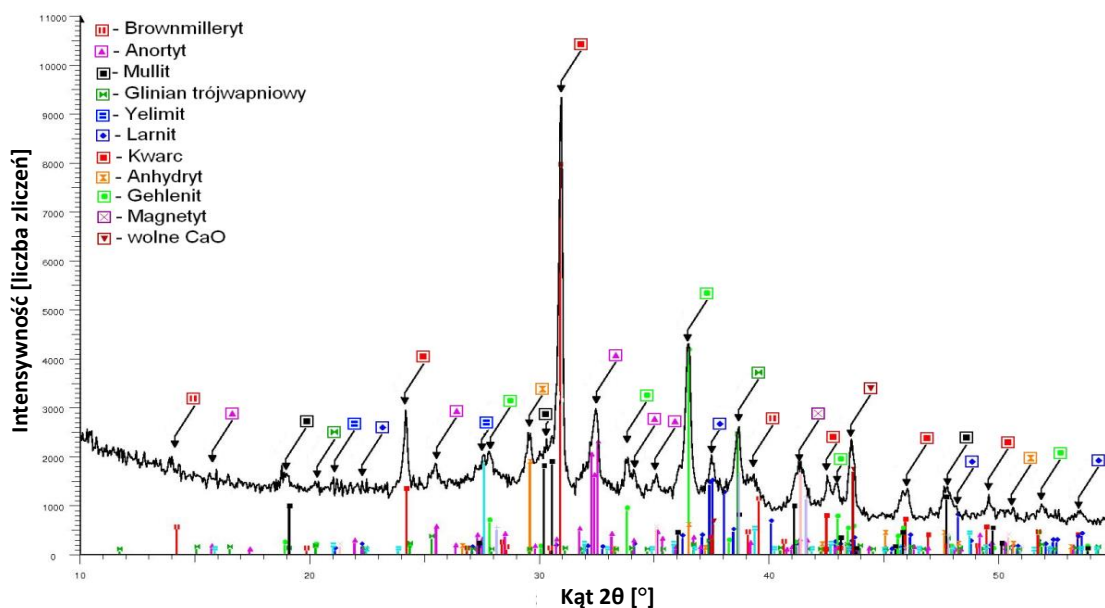
W dyfrakcji rentgenowskiej XRD rozpraszanie neutronów i promieniowania rentgenowskiego na proszkowych próbkach materiałów daje charakterystyczną strukturę refleksów o określonym natężeniu i położeniu (dyfraktogram). Wysokość, szerokość i położenie tych linii dyfrakcyjnych może zostać wykorzystane do wyznaczenia jakościowego i ilościowego składu fazowego, bądź struktury poszczególnych faz. Każdy związek krystaliczny charakteryzuje się specyficzną dla niego budową krystaliczną, co powoduje, że powstaje unikatowy dyfraktogram charakterystyczny dla tego związku. W analizie jakościowej porównuje się otrzymany dyfraktogram z dyfraktogramami czystych substancji i w ten sposób dokonuje się identyfikacji faz występujących w materiale polikrystalicznym. Natomiast metodę Rietvelda stosuje się w celu określenia ilościowej zawartości wszystkich składników krystalicznych. Metodą najmniejszych kwadratów dopasowuje się krzywą teoretyczną do zmierzonego dyfraktogramu [62].



Rys. 22. Dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego z partii pierwszej W1 [117].



Rys. 23. Dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego z partii drugiej W2 [117].



Rys. 24. Dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego z partii trzeciej W3 [117].

Tab. 6. Ilościowy skład fazowy popiołów lotnych wapiennych [117].

Rodzaj fazy mineralnej	Wzór chemiczny	Zawartość składnika [%]		
		Popiół W1	Popiół W2	Popiół W3
Faza amorficzna	—	30,6	48,6	64,4
Kwarc	SiO_2	11,6	16,8	6,3
Mullit	$Al_6Si_2O_{13}$	2,3	4,4	5,6
Wolny tlenek wapnia	CaO_w	5,0	1,6	1,2
Anhydryt	$CaSO_4$	5,5	3,9	1,8
Larnit (belit)	$\beta-Ca_2SiO_3$	11,8	4,0	1,9
Gehlenit (melilit)	$Ca_2Al_2SiO_7$	10,5	5,6	6,8
Anortyt	$CaAl_2Si_2O_8$	8,9	11,1	5,9
Glinian trójwapienny	$Ca_3Al_2O_6$	6,4	2,4	1,6
Hematyt	$\gamma-Fe_2O_3$	1,7	< 0,1	1,2
Magnetyt	Fe_3O_4	0,4	< 0,1	1,0
Peryklaz	MgO	0,3	0,4	< 0,1
Yeelimit	$Ca_4Al_6O_{12}SO_4$	0,5	0,1	0,3
Hauyne	$Na_6Ca_2Al_6O_{12}SO_4$	2,3	1,1	< 0,1
Brownmilleryt	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	1,3	< 0,1	2,0

Tab. 7. Udział podstawowych składników w fazie amorficznej popiołów lotnych wapiennych [117].

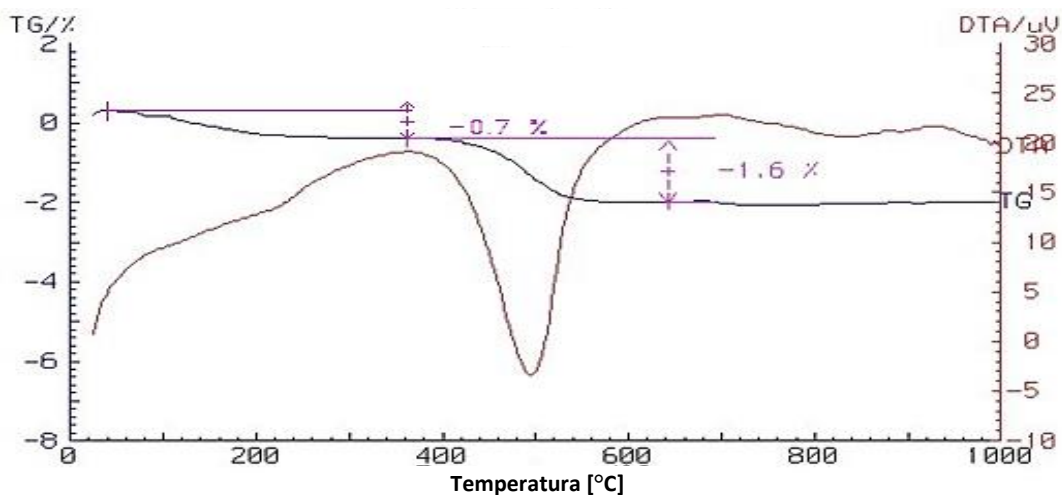
Rodzaj składnika	Zawartość składnika [%]		
	Popiół W1	Popiół W2	Popiół W3
CaO	4,6	8,7	10,9
SiO_2	6,6	19,4	26,0
Al_2O_3	10,0	10,2	17,3

Dla uzupełnienia badań rentgenowskich, wykonano także różnicową analizę termiczną DTA z termogravimetrią TG. W Tab. 8 przedstawiono wyniki oznaczeń termogravimetrycznych, natomiast na Rys. 25, 27 i 28 pokazano krzywe termiczne dla popiołów lotnych wapiennych z poszczególnych partii. Egzotermiczne efekty widoczne w temperaturze 470–500°C związane są ze spaleniem pozostałości węgla (w przypadku popiołów lotnych wapiennych jest to sadza) obecnych w popiołach. Na uwagę zasługuje fakt, że popioły charakteryzowały się niskimi stratami prażenia oraz małą zawartością niespalonego węgla, nieprzekraczającą 2,0%. Zawartość niespalonego węgla jest niekorzystna, ze

względu na silne barwiące właściwości oraz negatywny wpływ na mrozoodporność betonu [38, 59].

Tab. 8. Wyniki analizy termogravimetrycznej TG popiołów lotnych wapiennych.

Oznaczenie popiołu	Zawartość składnika [%]	
	Strata prażenia w 1000°C	Niespalony węgiel
W1	2,3	1,6
W2	3,0	2,0
W3	2,0	1,5



Rys. 25. Termogram popiołu lotnego wapiennego W1.

Analizie termicznej poddano popioły lotne wapienne i popiół lotny krzemionkowy w celu jakościowej i ilościowej identyfikacji zawartości niespalonego węgla oraz strat prażenia w 1000°C. Analizę termiczną przeprowadzono na aparacie STA 409EP firmy Netzsch (Rys. 26). Do badania użyto popioły w stanie dostawy, docierane w moździerzu agatowym. Naważka wyniosła 60–70 mg materiału. Próbki były ogrzewane z prędkością 10°C/min do temperatury 1000°C. Pomiar prowadzono w atmosferze powietrza [117].



Rys. 26. Aparat STA 409EP firmy Netzsch do różnicowej analizy termicznej DTA z termogravimetrią TG.

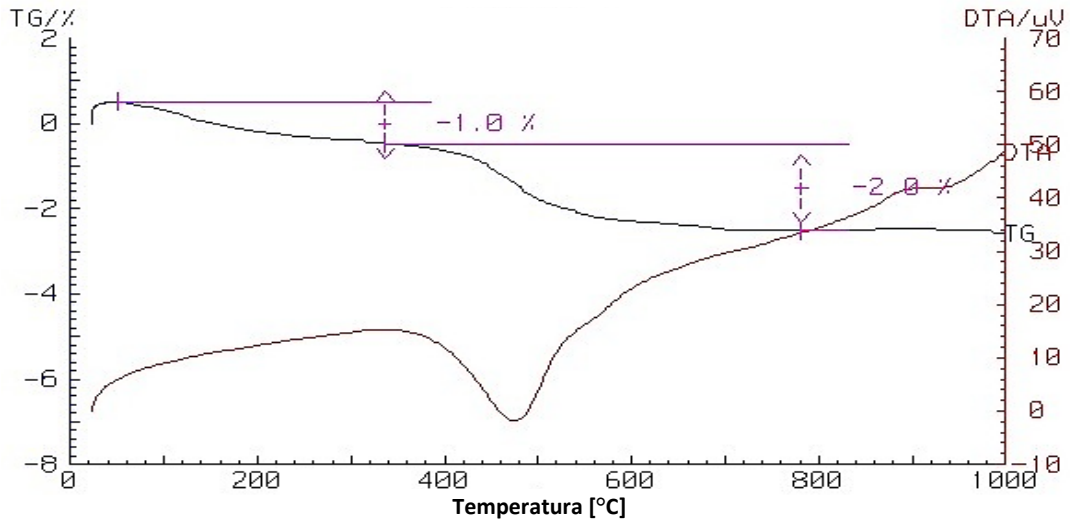
Analiza termiczna polega na ogrzewaniu próbki ciała stałego i rejestrowaniu efektów termicznych, które zachodzą pod wpływem dostarczonego ciepła w funkcji temperatury. Temperatury, w których zachodzą te efekty termiczne, są charakterystyczne dla każdego związku chemicznego. Można do nich zaliczyć m. in. zjawiska fizyczne, tj. zmianę stanu skupienia i przemiany fazowe czy reakcje chemiczne, np. dysocjację termiczną i reakcje między substratami. Analiza termiczna pozwala na jakościowe i ilościowe określenie faz obecnych, nie tylko w próbkach o budowie krystalicznej, ale także amorficznych. Jest doskonałym uzupełnieniem dla dyfraktometrii rentgenowskiej XRD.

Różnicowa analiza termiczna DTA (Differential Thermal Analysis) polega na pomiarze różnicy temperatur w czasie trwania efektów termicznych, pomiędzy badaną próbką a próbką obojętną termicznie (najczęściej jest to prażony korund – tlenek glinu Al_2O_3). Temperatura w badanej próbce może się zmienić w stosunku do

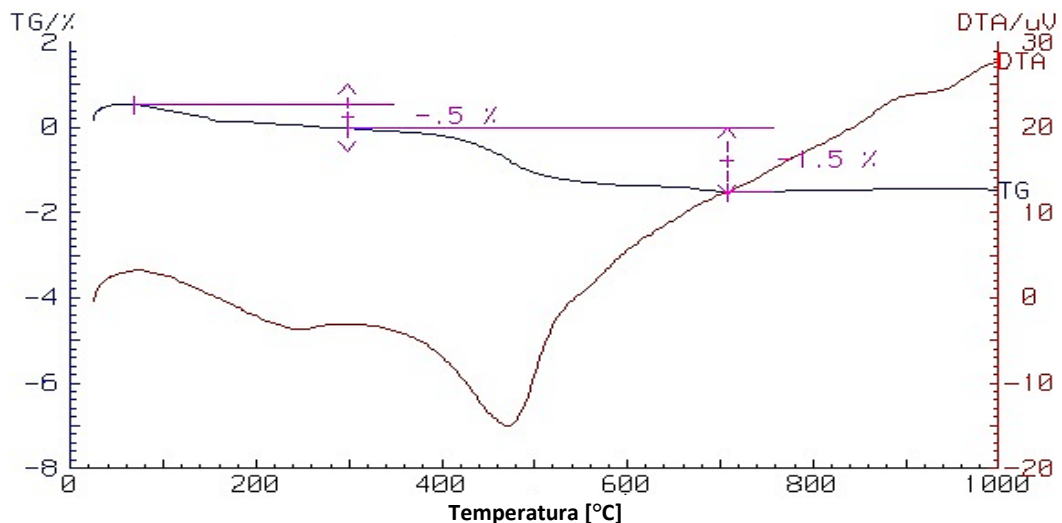
próbki obojętnej termicznie, w wyniku przemian fizykochemicznych zachodzących podczas ogrzewania. W zależności od tego, czy pojawiły się efekty egzo- (wydzielanie ciepła) czy endotermiczne (pobór ciepła), badana próbka może mieć mniejszą lub większą temperaturę w stosunku do próbki obojętnej.

Termogravimetria TG (TGA) (Termogravimetric Analysis) polega na ciągłym pomiarze masy badanej próbki w funkcji temperatury. Pozwala to na śledzenie przemian fizykochemicznych zachodzących w próbce, związanych z ubytkiem masy. TG stanowi uzupełnienie do DTA i pozwala na ilościowe określenie zawartości poszczególnych związków w badanej próbce.

W celu łatwiejszej identyfikacji krzywych TG stosuje się różniczkową krzywą termogravimetryczną DTG (Differential Termogravimetric Analysis), pokazującą szybkość ubytku masy w funkcji temperatury. Krzywa DTG pozwala na dokładniejsze określenie etapów rozkładu, w szczególności gdy temperaturowe zakresy tych etapów częściowo się na siebie nakładają. Oprócz tego, na podstawie krzywych DTG dokładniej można wyznaczyć temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu.



Rys. 27. Termogram popiołu lotnego wapiennego W2.



Rys. 28. Termogram popiołu lotnego wapiennego W3.

3.2. Popiół lotny krzemionkowy (V)

Do sporządzenia cementów, oprócz popiołu lotnego wapiennego, zastosowano popiół lotny krzemionkowy, zmielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz zmielony kamień wapienny. W Tab. 9 przedstawiono skład chemiczny popiołu lotnego krzemionkowego, a w Tab. 10 porównano właściwości tego popiołu do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105]. Użyty popiół lotny krzemionkowy spełnił wszystkie wymagania tej normy. W przeciwieństwie do popiołów lotnych wapiennych, charakteryzował się bardzo

niską zawartością CaO i reaktywnego CaO . Z kolei zawartość reaktywnego SiO_2 w obu popiołach (wapiennym i krzemionkowym) była porównywalna (zwłaszcza z popiołami W2 i W3) i wyniosła około 35%. Brak reaktywnego tlenku wapnia w popiele lotnym krzemionkowym świadczy o braku aktywności hydraulicznej, natomiast duża zawartość $SiO_{2\text{ reak}}$ potwierdza jego aktywność pucolanową [49, 118, 119, 138].

Tab. 9. Skład chemiczny popiołu lotnego krzemionkowego.

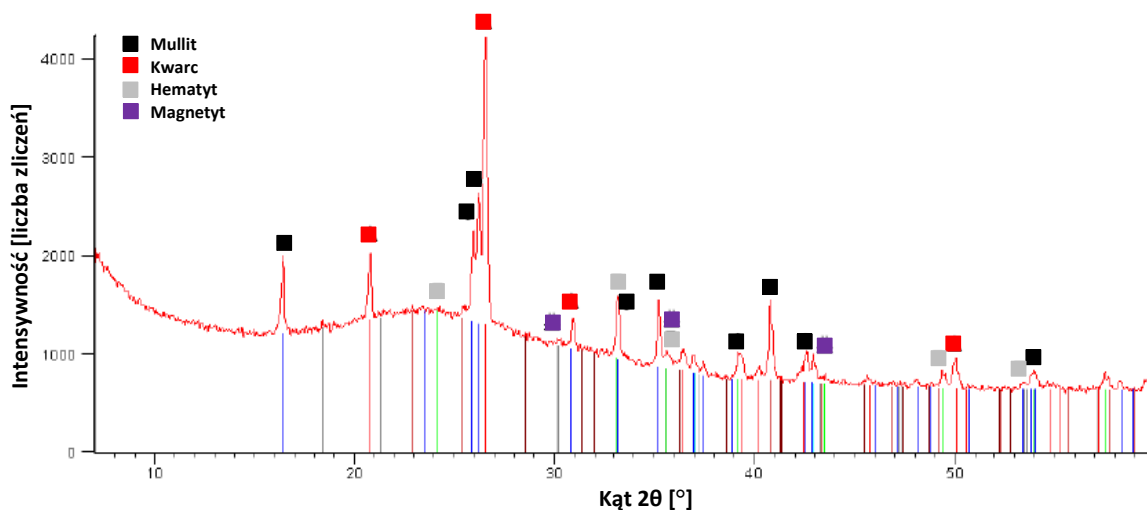
Rodzaj surowca mineralnego	Zawartość składnika [%]									
	Strata prażenia	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Cl
Popiół lotny krzemionkowy	2,3	53,5	26,6	5,8	2,9	2,7	,0,2	0,8	3,3	0,01

Tab. 10. Właściwości popiołu lotnego krzemionkowego w stosunku do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105].

Właściwość popiołu lotnego krzemionkowego	Wynik badania	Wymaganie wg PN-EN 197-1:2012		
Strata prażenia ¹⁾ [%]	2,3	0–5%	2–7%	4–9%
Zawartość reaktywnego CaO [%]	2,7	≤ 10%		
Zawartość wolnego CaO [%]	0,05	≤ 1%		
Zawartość reaktywnego SiO_2 [%]	35,6	≥ 25,0%		
Gęstość [g/cm^3]	2,24	Brak wymagań		
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm^2/g]	2520	Brak wymagań		
Miałkość, pozostałość na sicie 45 μm [%]	34,3	Brak wymagań		

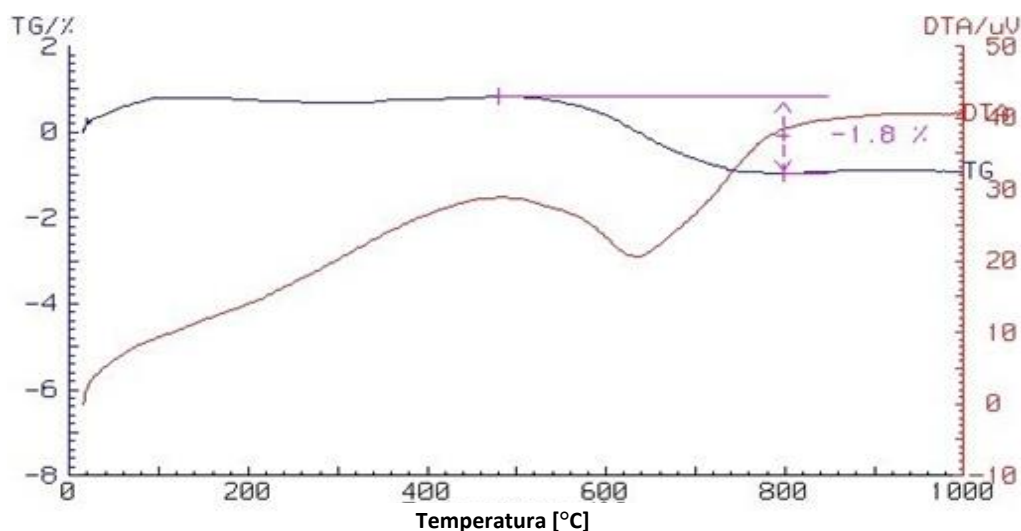
¹⁾ – wielkość straty prażenia popiołu lotnego stosowanego w produkcji cementu jest deklarowana przez producenta cementu

Na Rys. 29 pokazano dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego. Składnikami krystalicznymi, wchodzącymi w skład tego popiołu, były: mullit, kwarc, hematyt i magnetyt. W przeciwieństwie do popiołów lotnych wapiennych, w ogóle nie występują związki o charakterze hydraulicznym, np.: larnit, gehlenit czy glinian trójwapniowy. Jest to podstawowa różnica pomiędzy popiołami lotnymi krzemionkowymi a wapiennymi.



Rys. 29. Dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego.

Próbki do badań fazowych zostały przygotowane przez rozdrobnienie do uziarnienia poniżej 10 μm w młynku agatowym. Jakościowy skład fazowy oznaczono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego XRD (X-Ray Diffraction) marki Philips PW 1140, wykorzystując promieniowanie lampy miedzianej, w konfiguracji z monochromatorem grafitowym po stronie wiązki ugiętej. Parametry pracy lampy miedzianej to 40 kV i 20 mA. Dyfraktogramy rejestrowano z krokiem $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ w zakresie kąta Bragga 10–60° i z czasem zliczenia w każdym punkcie pomiarowym równym 5 sekund.



Rys. 30. Termogram popiołu lotnego krzemionkowego.

Dla uzupełnienia badań rentgenowskich, wykonano także różnicową analizę termiczną DTA z termogravimetrią TG (Rys. 30). Na uwagę zasługuje fakt, że popiół charakteryzował się niską stratą prażenia oraz małą zawartością niespalonego węgla, wynoszącą 1,8%. Wysoka zawartość niespalonego węgla (w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego jest to koksik) jest niekorzystna, bo zwiększa wodozadržność popiołu, gdyż ziarna koksiku charakteryzują się dużą porowatością i wynikającym z tego znacznym rozwinięciem powierzchni. Dodatkowo na powierzchni ziaren niespalonego węgla adsorbują się cząsteczki domieszek chemicznych. Wymaga to użycia większej ilości plastyfikatorów i superplastyfikatorów. Obecność koksiku w popiele lotnym krzemionkowym zmniejsza także mrozoodporność zapraw i betonów z jego udziałem. Przyczyną tego stanu rzeczy jest fakt, że domieszki napowietrzające, zamiast stabilizować pęcherzyki powietrza w mieszance betonowej, adsorbują się na powierzchni ziaren węgla [38, 99]. Innym negatywnym skutkiem obecności ziaren niespalonego węgla może być brzydkie, zmienne zabarwienie w postaci ciemnych plam na powierzchni betonu, ponieważ koksik ma tendencję do „wypływania” na powierzchnię betonu. Jest to związane z jego mniejszą gęstością w porównaniu do pozostałych składników betonu [75]. Im więcej niespalonego węgla, tym ciemniejszy kolor betonu [58].

3.3. Zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (S)

W Tab. 11 przedstawiono skład chemiczny zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, a w Tab. 12 porównano właściwości fizykochemiczne żużla w stosunku do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105]. Użyty żużel spełnił wszystkie wymagania tej normy. W Tab. 13 porównano właściwości użytego żużla z wymaganiami normy PN-EN 15167-1:2007 [114], dotyczącej stosowania żużla jako dodatku typu II do betonu. Granulowany żużel spełnił również wszystkie wymagania tej normy.

Tab. 11. Skład chemiczny zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego.

Rodzaj surowca mineralnego	Zawartość składnika [%]									
	Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
Żużel wielkopiecowy	1,1	36,5	6,7	1,2	45,8	5,2	2,1	0,5	0,4	0,04

Tab. 12. Właściwości zmielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego w stosunku do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105].

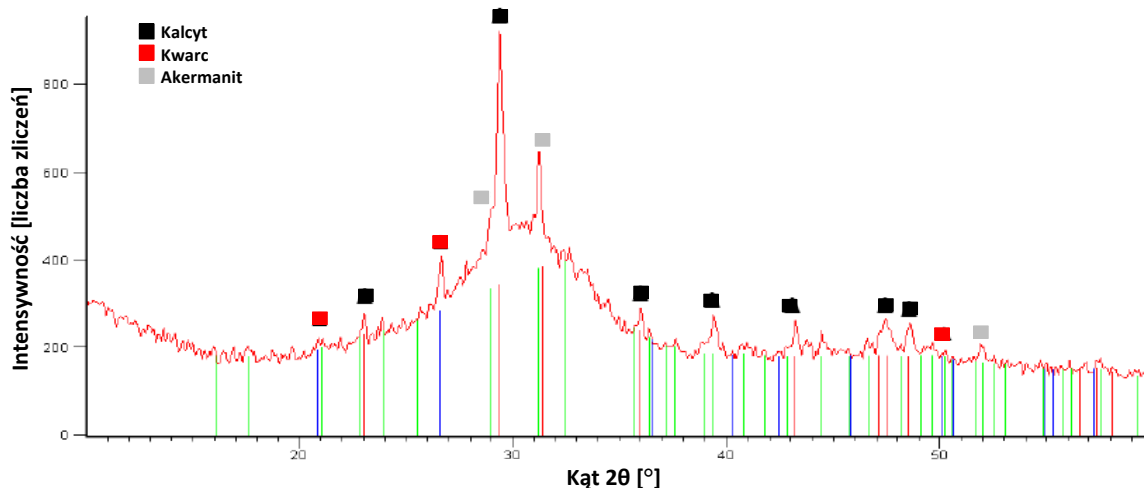
Właściwość żuźla wielkopieczowego	Wynik badania	Wymaganie wg PN-EN 197-1:2012
Zawartość sumy tlenków $CaO + MgO + SiO_2$ [%]	87,5	≥ 67
Zawartość fazy amorficznej [%]	95,3	≥ 67
Stosunek masy $(CaO + MgO)/SiO_2$	1,4	$\geq 1,0$
Gęstość [g/cm^3]	2,93	Brak wymagań
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm^2/g]	3720	Brak wymagań

Tab. 13. Właściwości zmielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego w stosunku do wymagań normy PN-EN 15167-1:2007 [112].

Właściwość żuźla wielkopieczowego	Wynik badania	Wymaganie wg PN-EN 15167-1:2007
Straty prażenia [%]	1,1	$\leq 3,0$
Zawartość tlenku magnezu MgO [%]	5,2	≤ 18
Zawartość siarczków S [%]	Nb.	$\leq 2,0$
Zawartość siarczanów SO_3 [%]	2,1	$\leq 2,5$
Zawartość chlorków Cl [%]	0,04	$\leq 0,1$
Wilgotność [%]	$< 0,1$	$\leq 1,0$
Gęstość [g/cm^3]	2,93	Brak wymagań
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm^2/g]	3720	> 2750
Początek wiązania [mm]	240	≤ 2 razy dłuższy niż dla cementu porównawczego ¹⁾ – w tym przypadku ≤ 360 min
Wskaźnik aktywności [%] po	7 dni	≥ 45
	28 dni	≥ 70

¹⁾ – cement porównawczy to cement portlandzki klasy 42,5 lub wyższej o powierzchni właściwej powyżej 3000 cm^2/g , zawartości C_3A pomiędzy 6–12% i zawartości alkaliów pomiędzy 0,5–1,2%

Badanie wskaźnika aktywności granulowanego żuźla wielkopieczowego wykonano wg normy PN-EN 15167-1:2007 [112]. Oznaczenie to polega na porównaniu wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej z mieszaniny granulowanego żuźla wielkopieczowego i cementu portlandzkiego CEM I (proporcja żuźla do cementu w zaprawie wynosi 50:50) do wytrzymałości wzorcowej zaprawy normowej przygotowanej tylko z cementu portlandzkiego CEM I. Wskaźnik aktywności to procentowy stosunek wytrzymałości na ściskanie (po 28 i/lub 90 dniach twardnienia) zaprawy z granulowanym żużlem wielkopieczowym do wytrzymałości na ściskanie zaprawy wzorcowej.



Rys. 31. Dyfraktogram zmielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego.

Głównym składnikiem krajowych żużli wielkopieczowych jest faza szklista, składająca się przeważnie z roztworów melilitów (roztworu stałego gehlenitu C_2AS i akermanitu C_2MS_2) oraz niewielkiej ilości faz krystalicznych, m. in.: gehlenitu, akermanitu, monticeliu CMS czy merwinitu C_3MS_2 [59]. Na Rys. 31 przedstawiono dyfraktogram zmielonego

granulowanego żużla wielkopieczowego. Zawartość faz krystalicznych jest znikoma. Wi-
doczne na dyfraktogramie refleksy można przypisać do kwarcu, kalcytu i akermanitu.

3.4. Zmielony kamień wapienny (LL)

W badaniach zastosowano zmielony kamień wapienny LL (o zawartości węgla or-
ganicznego < 0,20%). W Tab. 14 zamieszczono jego skład chemiczny, a w Tab. 15 porów-
nano właściwości fizykochemiczne wapienia z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012
[105]. Zmielony kamień wapienny spełnił wszystkie wymagania tej normy. W przeciwień-
stwie do pozostałych nieklinkierowych składników cementu, zmielony wapień nie wyka-
zuje, ani właściwości pucolanowych, ani właściwości hydraulicznych. Kamień wapienny,
w porównaniu do klinkieru portlandzkiego czy innych nieklinkierowych składników ce-
mentu, jest materiałem, który łatwo się rozmiela, tym samym w wyniku wspólnego prze-
miału stanowi najdrobniejsze frakcje cementu (poniżej 10 μm). Z tego powodu zmielony
wapień zwiększa szczelność matrycy cementowej w stwardniałym betonie, poprawiając
trwałość betonu [15, 32, 139].

Tab. 14. Skład chemiczny zmielonego kamienia wapiennego (LL).

Rodzaj surowca mineralnego	Zawartość składnika [%]									
	Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
Kamień wapienny	43,3	1,3	0,6	0,2	53,8	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	0,01

Tab. 15. Właściwości zmielonego kamienia wapiennego w stosunku do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105].

Właściwość zmielonego kamienia wapiennego	Wynik badania	Wymaganie wg PN-EN 197-1:2012
Zawartość węglanu wapnia CaCO ₃ [%]	94,6%	≥ 75
Zawartość gliny [g/g]	0,6 g/100 g	≤ 1,2 g/100 g
Całkowita zawartość węgla organicznego TOC [%]	0,02%	≤ 0,20 LL ≤ 0,50 L
Gęstość [g/cm ³]	2,75	Brak wymagań
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm ² /g]	4100	Brak wymagań

Zawartość węglanu wapnia obliczono na podstawie ilości CaO [105].

Zawartość gliny określono wg PN-EN 933-9:2009 [109].

Całkowitą ilość węgla organicznego (TOC) określono wg normy PN-EN 13639:2004 [110].

3.5. Klinkiery i cementy portlandzkie CEM I

Podczas realizacji programu badań zastosowano trzy cementy portlandzkie, przy
czym dwa cementy były produkowane przemysłowo, natomiast jeden został przygotowany
z klinkieru portlandzkiego i gipsu przez wspólny przemiał w laboratoryjnym młynku ku-
lowym (Rys. 33) i dodatkowo oznaczony jako (WP). W Tab. 16 zaprezentowano skład
chemiczny, a w Tab. 17 – skład mineralny wszystkich stosowanych w badaniach klinkie-
rów i cementów portlandzkich CEM I. Cement portlandzki CEM I 42,5 R został wyprodu-
kowany z klinkieru 1 w jednej z krajowych cementowni. Cement CEM I 42,5 R (WP)
przygotowano z klinkieru 2 i gipsu. Klinkier 2 pochodził z innej cementowni niż klinkier
1. Klinkiery 1 i 2 tak dobrano, aby charakteryzowały się podobnym składem mineralnym
(Tab. 17). Natomiast cement CEM I 42,5 N – SR 3/NA został wyprodukowany przemy-
słowo z zastosowaniem klinkieru 3. Klinkier 3, o zawartości glinianu trójwapniowego C₃A

równej 1,7%, spełniał wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [105], dla klinkieru do produkcji cementu portlandzkiego odpornego na siarczany (SR 3). Warto zwrócić uwagę na bardzo wysoką zawartość tlenku żelaza Fe_2O_3 w klinkierze 3, bo aż 6,1%. Skutkiem tego było powstanie dużej ilości brownmillerytu C_4AF (równej 18,7%) kosztem glinianu trójwapieniowego C_3A . Nie jest to korzystna sytuacja, gdyż brownmilleryt reaguje w sposób analogiczny do glinianu trójwapieniowego, tylko wolniej [75].

Tab. 16. Skład chemiczny klinkierów i cementów portlandzkich CEM I.

Rodzaj surowca mineralnego	Zawartość składnika [%]									
	Strata prażenia	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	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	0,01
Klinkier 3 SR (KL 3 SR)	0,3	20,7	4,6	6,1	65,3	1,7	0,2	0,3	0,1	0,01
CEM I 42,5 R – KL 1	3,5	19,5	4,9	2,9	63,3	1,3	2,8	0,1	0,9	0,05
CEM I 42,5 R (WP) – KL 2	1,9	20,9	4,6	2,1	65,6	0,9	2,8	0,3	0,6	0,01
CEM I 42,5 N – SR 3/NA – KL 3 SR	1,7	19,6	4,3	6,1	63,3	1,5	2,5	0,3	0,1	0,01

Tab. 17. Skład fazowy klinkierów portlandzkich.

Rodzaj fazy mineralnej	Zawartość składnika [%]		
	Klinkier 1	Klinkier 2	Klinkier 3 SR
Krzemian trójwapieniowy – alit C_3S	63,3	63,7	68,7
Krzemian dwuwapieniowy – belit C_2S	13,1	15,7	7,7
Glinian trójwapieniowy – C_3A	10,1	8,9	1,7
Glińżelazian czterowapieniowy – brownmilleryt C_4AF	8,5	7,2	18,7

Skład fazowy obliczono ze wzorów Bogue'a. W metodzie Bogue'a zawartość poszczególnych faz w klinkierze, wyznacza się na podstawie składu tlenkowego. Ilość poszczególnych faz oblicza się z równań (45–51) [75].

$$S = SiO_2 - SiO_2 \text{ nierozpuszczalne} \quad (45)$$

$$C = CaO - CaO_{\text{wolne}} - 0,7SO_3 \quad (46)$$

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 1,43F - 6,72A \quad (47)$$

$$C_2S = 2,878S - 0,75C_3S \quad (48)$$

$$C_3A = 2,65A - 1,69F \quad (49)$$

$$C_4AF = 3,04F \quad (50)$$

$$CaSO_4 = 1,7SO_3 \quad (51)$$

W Tab. 18 porównano właściwości fizykochemiczne cementów portlandzkich CEM I w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105]. Wszystkie cementy spełniły wymagania tej normy. Charakteryzowały się klasą wytrzymałości 42,5, o wysokiej wytrzymałości wczesnej R lub o normalnej wytrzymałości wczesnej N. Spośród stosowanych cementów portlandzkich najwyższymi wytrzymałościami na ściskanie w każdym terminie badania charakteryzował się cement CEM I 42,5 R (WP). Natomiast cement CEM I 42,5 N – SR 3/NA posiadał wysoką gęstość, co było skutkiem wysokiej zawartości Fe_2O_3 w jego składzie chemicznym.

Tab. 18. Właściwości cementów portlandzkich w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [105].

Właściwość cementu portlandzkiego CEM I	CEM I 42,5 R z klinkieru 1	CEM I 42,5 R (WP) z klinkieru 2	CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3 SR	Wymaganie wg PN-EN 197-1: 2012
Strata prażenia [%]	3,5	1,9	1,7	$\leq 5,0$
Pozostałość nierozpuszczalna [%]	0,6	0,5	0,5	$\leq 5,0$
Zawartość siarczanów SO_3 [%]	2,8	2,8	2,5	$\leq 4,0$

Właściwość cementu portlandzkiego CEM I	CEM I 42,5 R z klinkieru 1	CEM I 42,5 R (WP) z klinkieru 2	CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3 SR	Wymaganie wg PN-EN 197-1: 2012
Zawartość chlorków Cl [%]	0,05	0,01	0,01	$\leq 0,10$
Zawartość alkaliów Na_2O_{eq} [%]	0,69	0,70	0,37	Brak wymagań
Gęstość [g/cm^3]	3,10	3,15	3,19	Brak wymagań
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm^2/g]	3700	3750	3650	Brak wymagań
Właściwa ilość wody do konsystencji normowej [%]	26,9	26,2	27,0	Brak wymagań
Początek czasu wiązania [min]	180	140	165	≥ 60
Stość objętości [mm]	0	0	0	≤ 10
Wytrzymałość na ścislenie [MPa]	2 dni	25,2	27,8	$\geq 20,0^{1)}$ $\geq 10,0^{2)}$
	7 dni	41,3	47,0	Brak wymagań
	28 dni	50,2	58,4	$\geq 42,5$ i $\leq 62,5$
	90 dni	58,1	66,4	Brak wymagań

¹⁾ – dotyczy cementów o wysokiej wytrzymałości wczesnej – R

²⁾ – dotyczy cementów o normalnej wytrzymałości wczesnej – N

Stość objętości, właściwa ilość wody do konsystencji normowej zaczynu i początek czasu wiązania zostały oznaczone wg normy PN-EN 196-3+A1:2011 [103].

Badanie gęstości i powierzchni właściwej wg Blaine'a wykonano wg normy PN-EN 196-6:2011 [104].

Wytrzymałość na ścislenie normowej zaprawy cementowej zbadano wg normy PN-EN 196-1:2006 [101].

4. Skład i charakterystyka badanych cementów

Do wykonania badanych cementów użyto dwóch rodzajów cementów portlandzkich: CEM I 42,5 R z klinkieru 1 i CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3 oraz jednego klinkieru portlandzkiego (klinkieru 2). Cementy wykonano w laboratorium przez:

- homogenizację cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1 z pozostałymi składnikami nieklinkierowymi przez okres 20 minut w mieszalniku, pokazanym na Rys. 32. Do sporządzenia cementów wykorzystano popiół w stanie dostawy i popiół zmielony (aktywowany mechanicznie) z trzech partii, a także inne nieklinkierowe składniki, tj.: popiół lotny krzemionkowy, zmielony granulowany żużel wielkopiecowy i zmielony kamień wapienny,



Rys. 32. Mieszalnik do homogenizacji cementów.



Rys. 33. Laboratoryjny, okresowy młyn kulowy.

- homogenizację cementu portlandzkiego CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3 SR odpornego na siarczany z popiołem lotnym wapiennym w stanie dostawy przez okres 20 minut w mieszalniku, pokazanym na Rys. 32. W ten sposób wykonano tylko jeden cement – CEM II/B-W – HSR,
- wspólny przemiał klinkieru portlandzkiego 2, wstępnie zmielonego do powierzchni 2500 cm²/g, z popiołem lotnym wapiennym oraz gipsem jako regulatorem czasu wiązania. Wspólny przemiał składników prowadzono w okresowym młynie kulowym pokazanym na Rys. 33, aż do uzyskania powierzchni właściwej cementu około 4000 cm²/g. Dodatek gipsu dobierano tak, aby uzyskać zawartości SO₃ równą 3,15% masy cementu. Cementy te oznaczano dalej symbolem (WP).

Tab. 19. Skład cementów przygotowanych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1.

Rodzaj cementu	Zawartość składnika [%]			
	CEM I 42,5 R – KL 1	Popiół W	Popiół W+	Inny składnik
CEM I 42,5 R	100,0	–	–	–
CEM II/A-W1	85,0	15,0	–	–
CEM II/B-W1	70,0	30,0	–	–
CEM IV/B-W1	50,0	50,0	–	–
CEM II/A-W1+	85,0	–	15,0	–
CEM II/B-W1+	70,0	–	30,0	–
CEM IV/B-W1+	50,0	–	50,0	–
CEM II/A-W2	85,0	15,0	–	–
CEM II/B-W2	70,0	30,0	–	–
CEM IV/B-W2	50,0	50,0	–	–
CEM II/A-W2+	85,0	–	15,0	–
CEM II/B-W2+	70,0	–	30,0	–
CEM IV/B-W2+	50,0	–	50,0	–
CEM II/A-W3	85,0	15,0	–	–
CEM II/B-W3	70,0	30,0	–	–
CEM IV/B-W3	50,0	50,0	–	–
CEM II/A-W3+	85,0	–	15,0	–
CEM II/B-W3+	70,0	–	30,0	–
CEM IV/B-W3+	50,0	–	50,0	–
CEM II/B-M (V-W1)	70,0	15,0	–	15,0 V
CEM IV/B (V-W1)	50,0	25,0	–	25,0 V
CEM II/B-M (LL-W1)	70,0	15,0	–	15,0 LL
CEM II/B-M (LL-W1+)	70,0	–	15,0	15,0 LL
CEM II/B-M (S-W1)	70,0	15,0	–	15,0 S
CEM II/B-M (S-W1+)	70,0	–	15,0	15,0 S

Tab. 20. Skład cementów przygotowanych z klinkieru 2.

Rodzaj cementu	Zawartość składnika [%]		
	Klinkier 2	Gips	Popiół W
CEM I 42,5 R (WP)	KL 2 – 95,0	5,0	–
CEM II/B-W1 (WP)	KL 2 – 67,7	3,3	29,0
CEM IV/B-W1 (WP)	KL 2 – 49,2	1,6	49,2

Tab. 21. Skład cementów przygotowanych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R – SR 3/NA z klinkieru 3.

Rodzaj cementu	Zawartość składnika [%]	
	CEM I 42,5 R – SR 3/NA – KL3 SR	Popiół W
CEM I 42,5 N – SR 3/NA	100,0	–
CEM II/B-W1 – HSR	70,0	30,0

W oparciu o składniki scharakteryzowane w punkcie 3, przygotowano 27 cementów, których skład przedstawiono w Tab. 19–21. Z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1 przygotowano najwięcej cementów, bo aż 24 (Tab. 19). Dla cementów zawierających w swoim składzie tylko popiół lotny wapienny, wprowadzono 15, 30 i 50% popiołu w stanie dostawy (W1, W2 i W3) oraz po aktywacji mechanicznej (W1+, W2+ i W3+). W przypadku pozostałych cementów skład tak dobrano, aby suma popiołu lotnego wapiennego i składnika nieklinkierowego wyniosła 30 lub 50%. Z klinkieru 2 przygotowano dwa cementy (Tab. 20), natomiast z cementu CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3 – tylko jeden cement CEM II/B-W – HSR (Tab. 21). Zastosowanie różnych klinkierów do przygotowania cementów miało na celu sprawdzenie, jak rodzaj klinkieru wpłynie na odporność cementów na czynniki agresywnie chemiczne.

Z kolei w Tab. 22 przedstawiono właściwości fizyczne i mechaniczne badanych cementów. Szczegółowe informacje i analiza właściwości badanych cementów znajdują się w raportach z Projektu POIG [118, 119], w rozprawie doktorskiej [49] oraz m. in. w publikacjach [35, 37, 38, 43, 44, 48, 134]. Cementy, których właściwości zaprezentowano w Tab. 22 spełniają podstawowe wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [105].

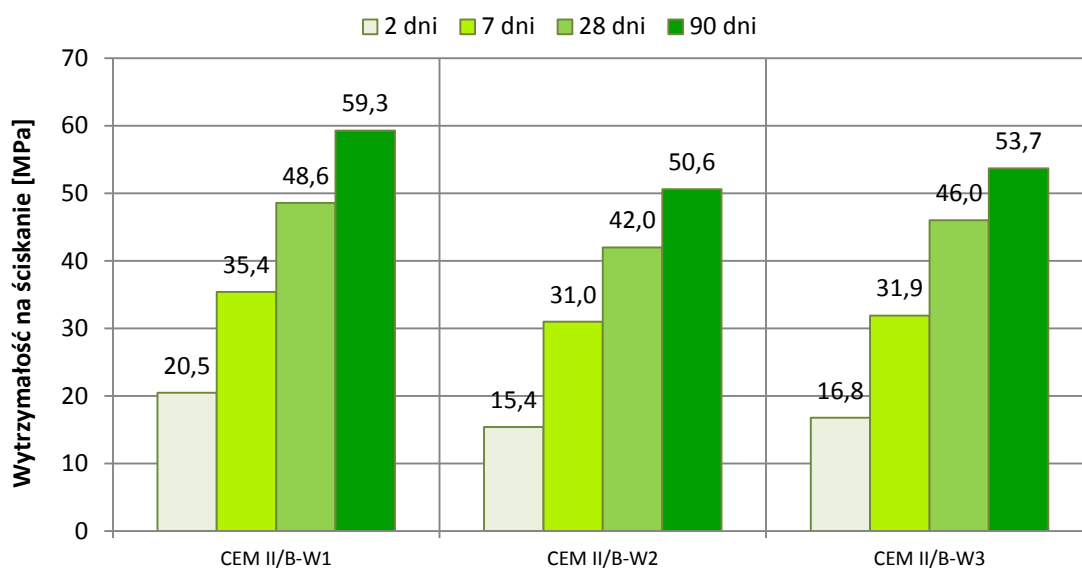
Tab. 22. Właściwości fizyczne i mechaniczne badanych cementów.

Rodzaj cementu	Gęstość [g/cm ³]	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm ² /g]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
			2 dni	7 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	3,11	3610	25,2	41,3	50,2	58,1
CEM II/A-W1	2,99	3640	25,2	41,2	<i>51,7¹⁾</i>	<i>61,5</i>
CEM II/B-W1	2,95	3670	20,5	35,4	48,6	59,3
CEM IV/B-W1	2,85	3420	13,6	24,7	38,8	51,9
CEM II/A-W1+	3,05	3730	27,5	46,3	57,5	68,0
CEM II/B-W1+	3,01	4120	22,7	42,1	56,8	71,5
CEM IV/B-W1+	2,94	3790	16,8	32,6	49,2	66,2
CEM II/A-W2	3,03	3430	22,5	36,7	48,1	58,6
CEM II/B-W2	3,03	3750	15,4	31,0	42,0	50,6
CEM IV/B-W2	2,85	2800	8,6	17,6	27,3	35,1
CEM II/A-W2+	3,03	3750	25,0	42,0	55,1	63,7
CEM II/B-W2+	2,96	3810	19,0	34,0	49,2	62,2
CEM IV/B-W2+	2,85	2800	12,2	24,4	41,3	49,9
CEM II/A-W3	3,04	3700	20,6	38,7	51,1	59,3
CEM II/B-W3	2,96	3730	16,8	31,9	46,0	53,7
CEM IV/B-W3	2,86	3730	4,3	14,4	26,7	34,3
CEM II/A-W3+	3,04	4040	22,2	41,6	57,1	66,9
CEM II/B-W3+	2,98	4390	17,4	36,9	52,7	65,7
CEM IV/B-W3+	2,91	4830	6,0	24,7	38,3	48,2
CEM II/B-M (V-W1)	2,92	3840	17,8	32,6	45,5	60,4
CEM IV/B (V-W1)	2,80	3700	11,0	21,3	34,6	48,5
CEM II/B-M (LL-W1)	3,00	4350	20,4	37,6	45,1	56,7
CEM II/B-M (LL-W1+)	3,02	4420	19,9	36,4	46,0	54,9
CEM II/B-M (S-W1)	3,03	3990	19,5	39,6	56,7	68,6
CEM II/B-M (S-W1+)	3,05	4080	22,3	40,5	60,2	74,0
CEM I 42,5 R (WP)	3,15	3700	27,8	47,0	58,4	66,4
CEM II/B-W1 (WP)	2,98	4030	17,9	35,1	49,9	61,5
CEM IV/B-W1 (WP)	2,88	4000	11,7	25,0	40,8	57,2
CEM I 42,5 N – SR 3/NA	3,19	3750	16,7	40,7	54,8	61,6
CEM II/B-W1 – HSR	3,02	3490	14,6	29,4	43,4	54,3

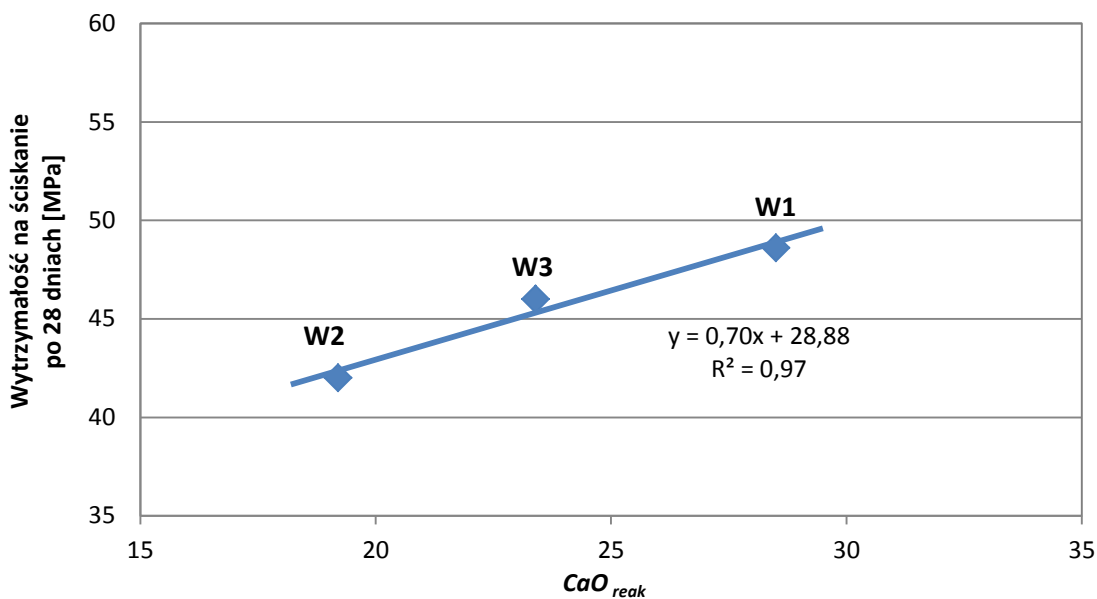
¹⁾ – pogrubioną kursywą zaznaczono wytrzymałości wyższe niż dla cementów portlandzkich CEM I (cementów odniesienia)

Gęstość cementów zależała od ich składu i malała wraz ze wzrostem ilości popiołu lotnego wapiennego. Najmniejszą gęstością charakteryzował się cement pucolanowy CEM IV/B-M (V-W1), zawierający sumarycznie 50% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego. Powierzchnia właściwa cementów zawierała się w przedziale 2800–4400 cm²/g. Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego po zmieleniu, spowodowało uzyskanie powierzchni właściwych wyższych niż dla cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1 (cementu odniesienia). Najwyższą powierzchnię właściwą posiadał cement, zawierający aktywowany mechanicznie popiół W3+ i mielony kamień wapienny. Ten ostatni składnik łatwo się rozmiela [59], co spowodowało uzyskanie tak wysokiej powierzchni właściwej.

Wytrzymałości na ściskanie badanych cementów można zakwalifikować do klas od 32,5 L do 42,5 R, za wyjątkiem dwóch cementów pucolanowych: CEM IV/B-W2 i CEM IV/B-W3. Tym cementom, zgodnie z normą PN-EN 14216:2005 [111], należałoby przypisać klasę 22,5, która występuje w cementach o bardzo niskim cieple hydratacji VLH. W przypadku cementów sporządzonych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1, trzy cementy po 7 dniach uzyskały wyższą wytrzymałość na ściskanie niż cement odniesienia. Były to cementy portlandzkie popiołowe: CEM II/A-W1+, CEM II/A-W2+ oraz CEM II/A-W3+, zawierające 15% aktywowanego mechanicznie popiołu lotnego wapiennego. Po 28 dniach 11 cementów uzyskało wytrzymałość wyższą niż cement odniesienia CEM I 42,5 R z klinkieru 1. Najwyższą wytrzymałość osiągnął cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (S-W1+) ze zmielonym popiołem W1+. Świadczy to o synergii właściwości pomiędzy granulowanym żużlem wielkopieczowym i popiołem lotnym wapiennym. Cement CEM II/B-M (S-W1) charakteryzował się wytrzymałością niższą tylko o 3,5 MPa, mimo zastosowania popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy. Wszystkie cementy zawierające 50% składników nieklinkierowych charakteryzowały się znacznie niższymi wytrzymałościami niż cement odniesienia CEM I 42,5 R z klinkieru 1. Zastosowanie popiołu aktywowanego mechanicznie w ilości do 30% także pozwoliło na uzyskanie, już po 28 dniach, wytrzymałości na ściskanie wyższych niż cement odniesienia, za wyjątkiem cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W2+.

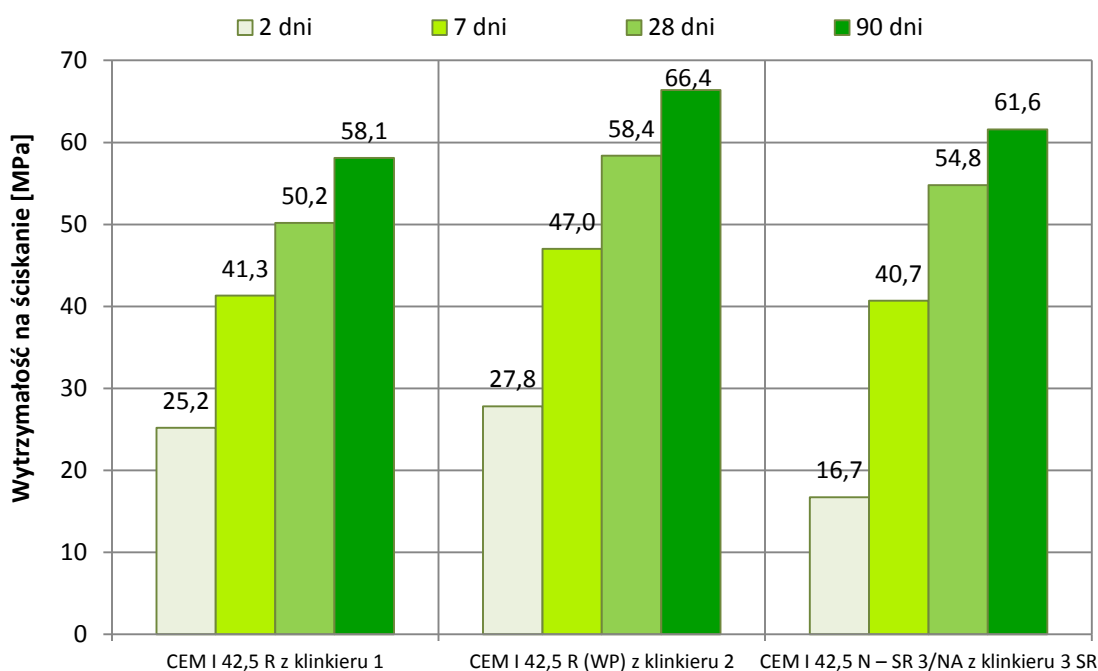


Rys. 34. Wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W z popiołem lotnym wapiennym z trzech partii W1, W2 lub W3.

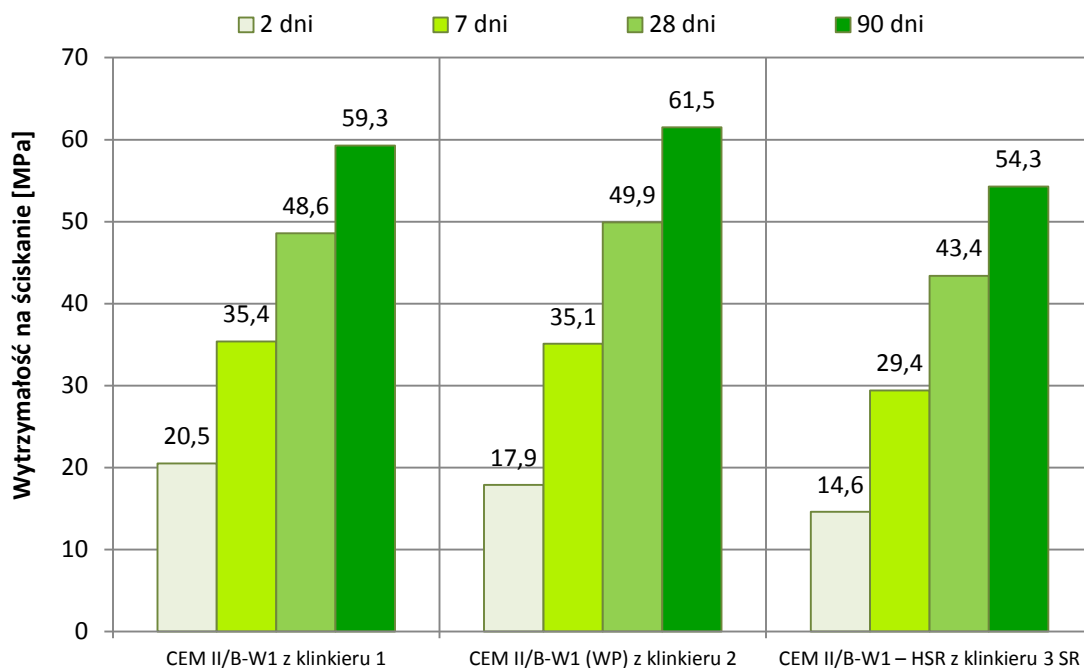


Rys. 35. Wpływ zawartości reaktywnego CaO na wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W.

Na Rys. 34 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W z popiołem lotnym wapiennym z trzech partii, natomiast na Rys. 35 pokazano zależność wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach od zawartości reaktywnego tlenku wapnia CaO_{reak} w tych popiołach. Najniższe wytrzymałości w każdym terminie badania uzyskał cement z popiołem W2, o najmniejszej zawartości CaO_{reak} , równej 19,2% (Tab. 4). Z kolei najwyższymi wytrzymałościami, we wszystkich terminach badania, charakteryzował się cement CEM II/B-W1 z popiołem o zawartości reaktywnego CaO równej 28,5% (Tab. 4). Analogiczne trendy można zaobserwować dla cementów CEM II/B-W+ ze zmielonym popiołem lotnym wapiennym (Tab. 22).



Rys. 36. Wytrzymałość cementów odniesienia CEM I z klinkierów 1, 2 lub 3.



Rys. 37. Wytrzymałość cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W z klinkierów 1, 2 lub 3.

W przypadku cementów przygotowanych z klinkieru 2 lub z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3, żaden cement nie osiągnął wytrzymałości na ściskanie takiej, jak cementy odniesienia: CEM I 42,5 R (WP) i CEM I 42,5 N – SR 3/NA (w Tab. 22 wyróżnione pogrubioną czcionką). Na Rys. 36 przedstawiono porównanie wytrzymałości na ściskanie cementów portlandzkich (odniesienia) wyprodukowanych z różnych klinkierów, natomiast na Rys. 37 – cementów portlandzkich popiołowych EM II/B-W wykonanych z różnych klinkierów.

5. Przepuszczalność jonów chlorkowych przez zaprawy z cementów zawierających popiół lotny wapienny

W Tab. 23 przedstawiono wyniki przepuszczalności jonów chlorkowych przez badane zaprawy normowe. Poszczególne zaprawy porównywano z odpowiadającymi im zaprawami z cementów odniesienia (dla cementów wykonanych z klinkieru 1, cementem odniesienia był cement portlandzki CEM I 42,5 R, dla cementów wykonanych z klinkieru 2 – cement portlandzki CEM I 42,5 R (WP), a dla cementu przygotowanego z klinkieru 3 SR – cement portlandzki CEM I 42,5 N – SR 3/NA). W Tab. 23 kolorami zaznaczono klasy przepuszczalności jonów chlorkowych, jakie uzyskały badane zaprawy zgodnie z kryteriami zawartymi w normie ASTM C 1202 [10] (Tab. 24).

Tab. 23. Przepuszczalność jonów chlorkowych przez zaprawy normowe badana wg ASTM C 1202 [10].

Rodzaj cementu	Przepuszczalność jonów chlorkowych [kulomb] ¹⁾			
	7 dni	28 dni	90 dni	180 dni
CEM I 42,5 R	7110	6050	6120	5780
CEM II/A-W1	8690	5590	4600	3350
CEM II/B-W1	8730	4260	2410	1600
CEM IV/B-W1	7460	3130	1560	1140
CEM II/B-W1+	9280	4410	1930	1110
CEM II/B-W2	Nb. ²⁾	3970	1760	1380
CEM II/B-W2+	Nb.	2020	1110	840
CEM II/B-M (V-W1)	8620	4480	2380	1160
CEM IV/B (V-W1)	9550	2980	1210	720
CEM II/B-M (LL-W1)	9410	6050	4890	2900
CEM II/B-M (LL-W1+)	8450	5730	4220	2890
CEM II/B-M (S-W1)	4810	4450	3020	1790
CEM II/B-M (S-W1+)	6960	4190	2820	1550
CEM I 42,5 R (WP)	Nb.	8950	8160	8210
CEM II/B-W1 (WP)	Przebiecie ³⁾	6880	4820	3670
CEM IV/B-W1 (WP)	Przebiecie	5400	3360	2560
CEM I 42,5 N – SR 3/NA	Nb.	8760	7880	6770
CEM II/B-W1 – HSR	9160	6400	3160	2580

¹⁾ – kolorami zaznaczono klasy przepuszczalności jonów chlorkowych, jakie uzyskały badane zaprawy zgodnie z kryteriami zawartymi w normie ASTM C 1202 [10] (Tab. 24)

²⁾ – nie badano przenikalności jonów chlorkowych po 7 dniach

³⁾ – przepływający ładunek był tak duży, że nie było możliwości jego zmierzenia

Pomiar przepuszczalności jonów chlorkowych przez zaprawy wykonano zgodnie z amerykańską normą ASTM C 1202 [10], która jest najczęściej stosowaną procedurą do oceny odporności betonu na potencjalną korozję chlorkową. Pozwala na wyznaczenie wielkości ładunku elektrycznego, jaki przepłynie przez próbkę w czasie badania. Na tej podstawie ustala się klasę odporności betonu na przenikanie jonów Cl⁻. Przyjęte w normie ASTM C 1202 [10] klasy odporności na przenikanie chlorków zaprezentowano w Tab. 24.

Tab. 24. Klasy przepuszczalności jonów chlorkowych przez beton wg ASTM C 1202 [10].

Zmierzony ładunek [kulomb]	Klasa przepuszczalności jonów chlorkowych
> 4000	Wysoka
2000–4000	Średnia
1000–2000	Niska
100–1000	Bardzo niska
< 100	Pomijalna

Pomiar przenikalności jonów chlorkowych wykonano po 7 (dla większości cementów), 28, 90 i 180 dniach twardnienia zapraw w wodzie. W tym celu wykonano 4 cylindry o średnicy 100 mm i wysokości 200 mm (1 walec na każdy termin). Do zaformowania każdego walca zużyto 2 porcje zaprawy normowej (450 g ce-

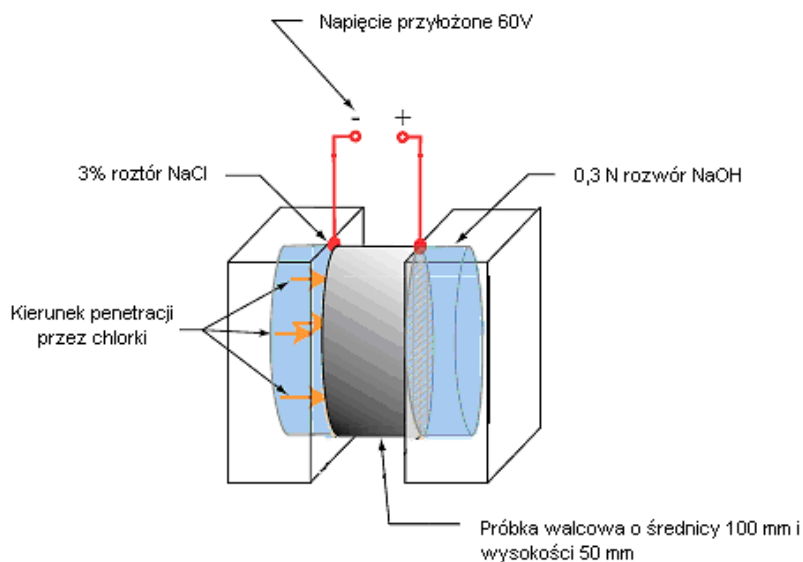
mentu, 1 350 g piasku normowego i 225 g wody, gdzie stosunek $w/c = 0,5$). Zaprawy mieszano zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 196-1:2006 [101]. Formy wypełniono w dwóch warstwach, zagęszczanych przez wibrowanie. Zaprawa przez 24 h przebywała w formach w laboratorium, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności powyżej 60%. Następnie walce zostały rozformowane i umieszczone w wodzie, aż do osiągnięcia odpowiedniego wieku: 7, 28, 90 lub 180 dni. W każdym terminie pomiar przenikalności chlorków wykonano na 2 próbkach o średnicy 100 mm i wysokości 50 mm, wyciętych na mokro za pomocą piły z walców o wysokości 200 mm.

Przed właściwym pomiarem powierzchnię boczną walców pokryto żywicą, w celu zapewnienia szczelności. Następnie próbki nasycane były próżniowo wodą. Procedura ta polega na suszeniu próżniowym w eksykatorze przez 3 h, gdzie ciśnienie nie przekracza 50 mm Hg ($< 6\,650\text{ Pa}$). Następnie do eksykatora wprowadza się wodę tak, aby całkowicie przykryła próbki i dalej utrzymuje się próżnię przez 1 h. Po wyłączeniu pompy próżniowej walce przebywają w wodzie, pod ciśnieniem atmosferycznym przez kolejne 18 h.

Pomiar przepuszczalności jonów chlorkowych przeprowadzono na automatycznym urządzeniu do oceny przepuszczalności jonów chlorkowych – PROOVE'it firmy GERMANN INSTRUMENTS (Rys. 38).



Rys. 38. Aparat do pomiaru przepuszczalności jonów Cl^- .



Rys. 39. Schemat urządzenia pomiarowego [57].

Próbki zaprawy, po nasycaniu próżniowym, umieszczono pomiędzy elektrodami, za którymi znajdowały się komory z roztworami NaCl i NaOH . Roztwór NaCl posiadał stężenie 3%, natomiast stężenie roztworu NaOH wynosiło 0,3 M. Temperatura początkowa próbek i użytych roztworów wynosiła $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Na Rys. 39 przedstawiono schemat urządzenia pomiarowego. Elektrody połączone z urządzeniem PROOVE'it, które utrzymywało stałe napięcie o wartości $60 \pm 0,1\text{ V}$ przez okres 6 h. Pomiar odbywał się w stanie nieustalonego przepływu jonów Cl^- , ponieważ w czasie badania temperatura wzrastała. Przez ten czas co 30 min mierzono wielkość natężenia prądu. Na tej podstawie wylicza się ilość ładunku elektrycznego, jaka przepływa przez

badaną próbkę zgodnie ze wzorem (52). Ładunek wyraża się w kulombach. Na tej podstawie oceniono przepuszczalność chlorków przez badane zaprawy zgodnie z kryteriami przedstawionymi w Tab. 24.

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (52)$$

gdzie:

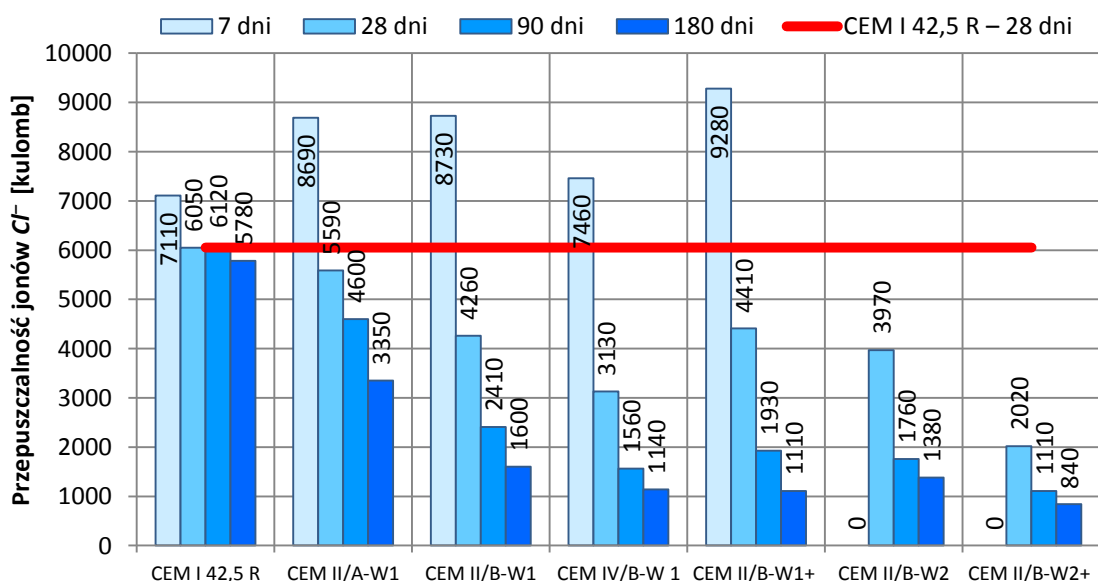
Q – ładunek, który przepłynął przez próbkę [kulomb],

I_0 – początkowe natężenie prądu [A],

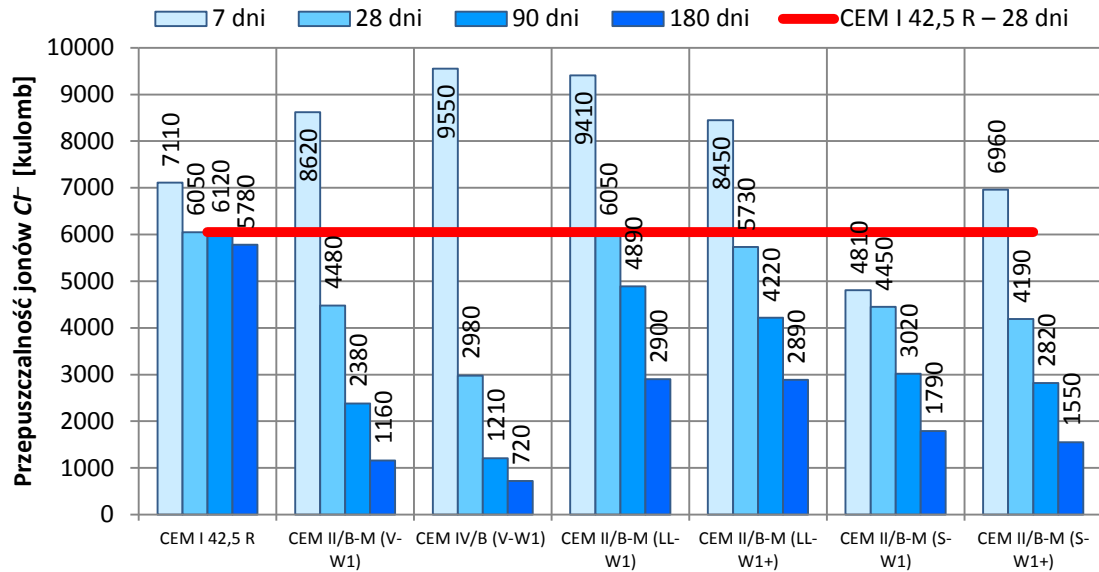
I_t – natężenie prądu po czasie t (w min) [A].

Spośród wszystkich zapraw badanych po 28 dniach twardnienia, 4 zaprawy można było zakwalifikować do klasy o średniej przepuszczalności jonów chlorkowych. Po 90 dniach wszystkie zaprawy z popiołem lotnym wapiennym osiągnęły niższą przenikalność jonów Cl^- niż odpowiadające im zaprawy odniesienia, a większość z nich uzyskała średnią klasę przepuszczalności dla chlorków. Wyjątek stanowiły 4 zaprawy z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/A-W i CEM II/B-W (WP) oraz portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (LL-W) i CEM II/B-M (LL-W+). Natomiast po 180 dniach wszystkie zaprawy z cementów z popiołem lotnym wapiennym charakteryzowały się niską lub średnią klasą przepuszczalności, a dwa cementy: portlandzki popiołowy CEM II/B-W2+ i pucolanowy CEM IV/B (V-W1) posiadały bardzo niską klasę przepuszczalności chlorków. Należy także zauważyć, że wszystkie zaprawy odniesienia z cementów portlandzkich CEM I (w Tab. 23 zaznaczono je wytłuszczonym drukiem) posiadały wysoką klasę przepuszczalności jonów chlorkowych po 7, 28, 90 i 180 dniach dojrzewania. Należy pamiętać, że **kryteria przenikalności chlorków, zawarte w normie ASTM C 1202-05 [10] (Tab. 24), zostały ustalone dla betonów**, natomiast badanie wykonano na zaprawie normowej, która charakteryzuje się wysokim stosunkiem w/c , równym 0,5 oraz dużą zawartością spoiwa w przeliczeniu na 1 m^3 zaprawy. W przypadku badań na betonach przepuszczalność Cl^- powinna ulec znacznemu zmniejszeniu.

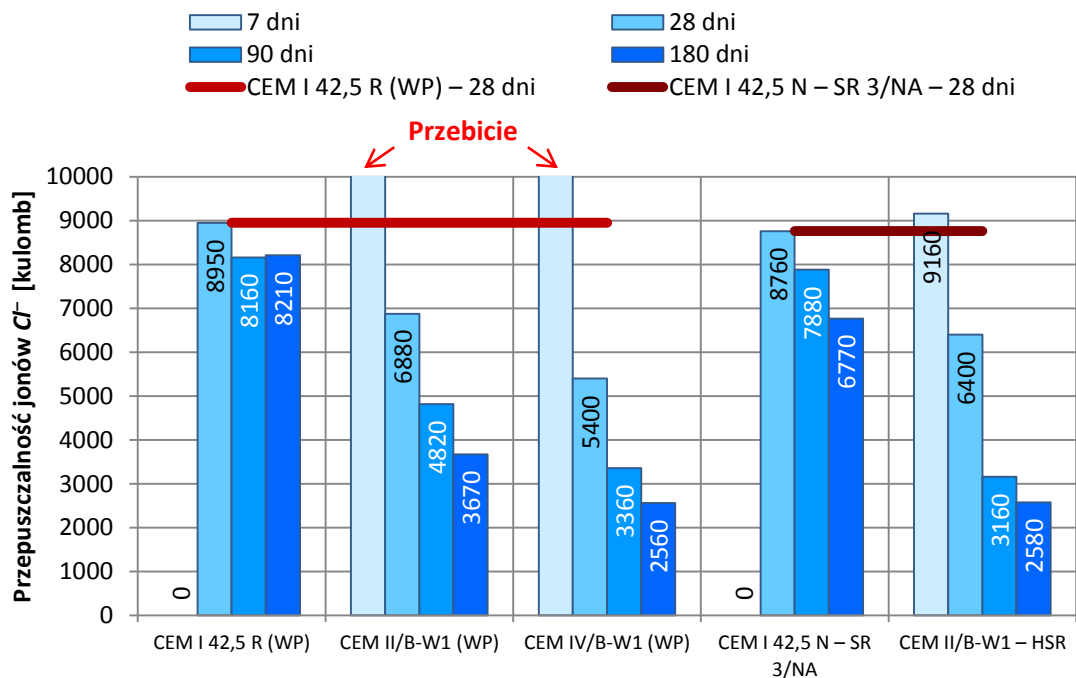
Na Rys. 40 i 41 porównano przepuszczalność zapraw z cementów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1, natomiast na Rys. 42 – zapraw z cementów wykonanych z klinkieru 2 lub cementu CEM I 42,5 N – SR 3/NA z klinkieru 3.



Rys. 40. Przenikalność jonów Cl^- przez zaprawy z cementów z klinkieru 1 i z popiołem W1 lub W2.



Rys. 41. Przenikalność jonów Cl^- przez zaprawy z cementów z klinkieru 1, z popiołem lotnym wapiennym W1 oraz innym nieklinkierowym składnikiem głównym cementu.



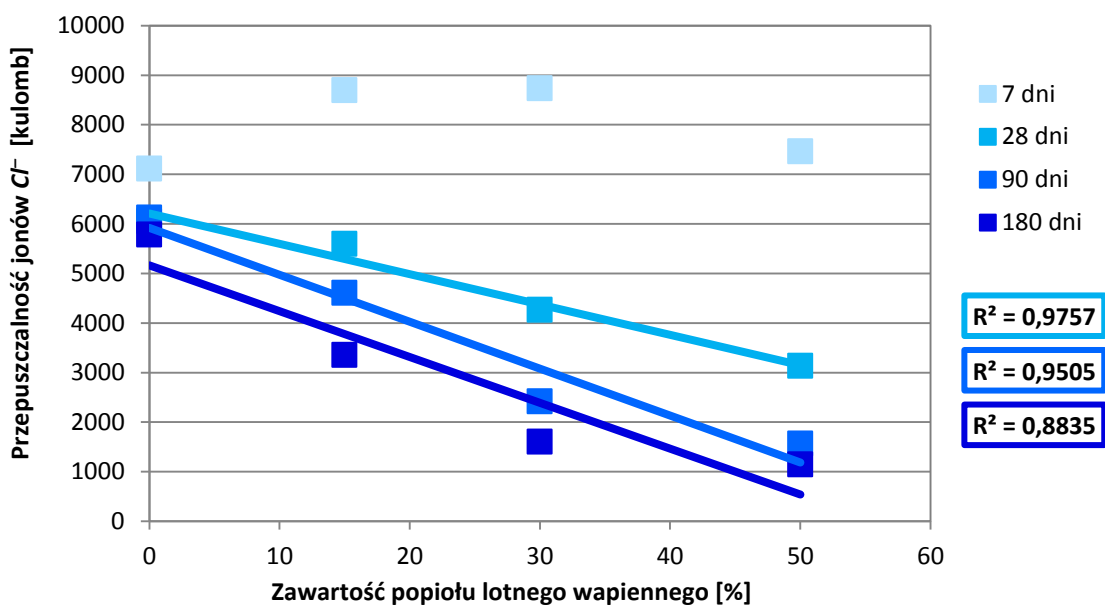
Rys. 42. Przenikalność jonów Cl^- przez zaprawy z cementów z klinkieru 2 lub 3 i z popiołem lotnym wapiennym W1.

Na każdym rysunku czerwoną linią zaznaczono poziom przepuszczalności jonów Cl^- przez zaprawy odniesienia z cementów portlandzkich CEM I po 28 dniach dojrzewania. Dodatek popiołu lotnego wapiennego utrudnił przepuszczalność jonów Cl^- przez zaprawy w stosunku do zapraw odniesienia, za wyjątkiem zapraw badanych po 7 dniach twardnienia. Proces hydratacji cementów, zawierających składniki pucolanowo-hydrauliczne, jest wolniejszy w pierwszym okresie twardnienia [75], co skutkowało większą porowatością, a tym samym większą przepuszczalnością testowanych zapraw po 7 dniach. Wydłużenie czasu dojrzewania zmniejszyło przenikalność jonów chlorkowych. Po 90 i 180 dniach dojrzewania zaprawy wykazały mniejszą przepuszczalność, odpowiednio o: 1000–2000 i 2000–3500 kulombów, w stosunku do próbek po 28 dniach twardnienia.

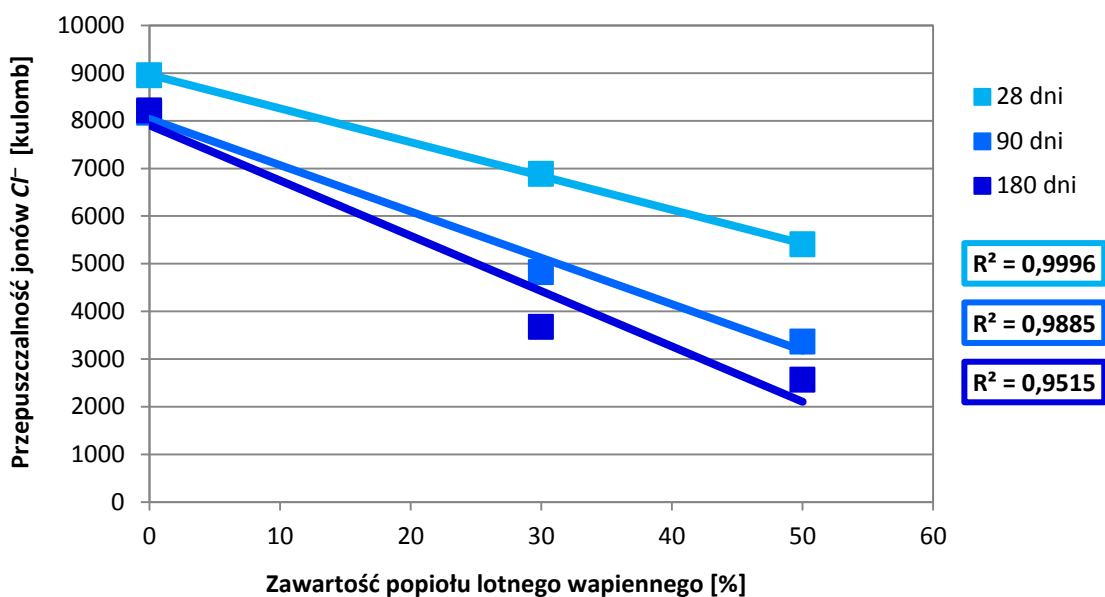
Nie zaobserwowano liniowej zależności pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a przepuszczalnością zapraw, mimo to zaprawa z cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W) o najniższej wytrzymałości (45,1 MPa), charakteryzowała się najwyższą przenikalnością chlorków po 28 dniach, wynoszącą 6050 kulombów, natomiast zaprawa z cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1+) o najwyższej wytrzymałości (60,2 MPa), wykazała najniższą przenikalność po 28 dniach, wynoszącą 4190 kulombów.

Porównując przenikalność chlorków przez zaprawy z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W1 i CEM II/B-W2 oraz CEM II/B-W1+ i CEM II/B-W2+ zauważono, że dodatek popiołu W2 bardziej korzystnie wpłynął na ograniczenie przenikalności jonów Cl^- (Rys. 40). Analizując skład chemiczny popiołów lotnych wapiennych W1 i W2 (Tab. 4) stwierdzono, że przepuszczalność jonów chlorkowych zależała od zawartości reaktywnej krzemionki SiO_2_{reak} . Dla popiołu W2 w stanie dostawy o zawartości SiO_2_{reak} równej 34,6%, przepuszczalność Cl^- przez zaprawy była niższa o około 300 kulombów w każdym terminie badania, natomiast dla popiołu W2+ po aktywacji mechanicznej przepuszczalność zmniejszyła się o ponad 2000 kulombów po 28 i 90 dniach i 300 kulombów po 180 dniach, w stosunku do zapraw wykonanych z cementów z popiołem W1 lub W1+. Warto zauważyć, że po 90 dniach zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W2+ osiągnęła najniższą przenikalność spośród wszystkich badanych zapraw, natomiast po 180 dniach przepuszczalność tej zaprawy osiągnęła drugi wynik. Lepszy wynik osiągnęła zaprawa z cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W1).

Analizując skład fazowy popiołów lotnych wapiennych (Tab. 6 i Tab. 7) stwierdzono, że popiół W2 charakteryzował się zdecydowanie wyższą zawartością fazy szklistej, wynoszącą 48,6% w porównaniu do popiołu W1 (30,6%, Tab. 6). Popiół z 2 partii W2 zawierał także więcej mullitu w porównaniu do popiołu z 1 partii W1, dlatego przepuszczalność Cl^- przez zaprawy z popiołem W2 była bardzo zbliżona do przepuszczalności zapraw z cementów zawierających mieszaninę popiołów lotnych wapiennego i krzemionkowego: cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W1) i cementu pucolanowego CEM IV/B-M (V-W1) (Rys. 40 i 41).

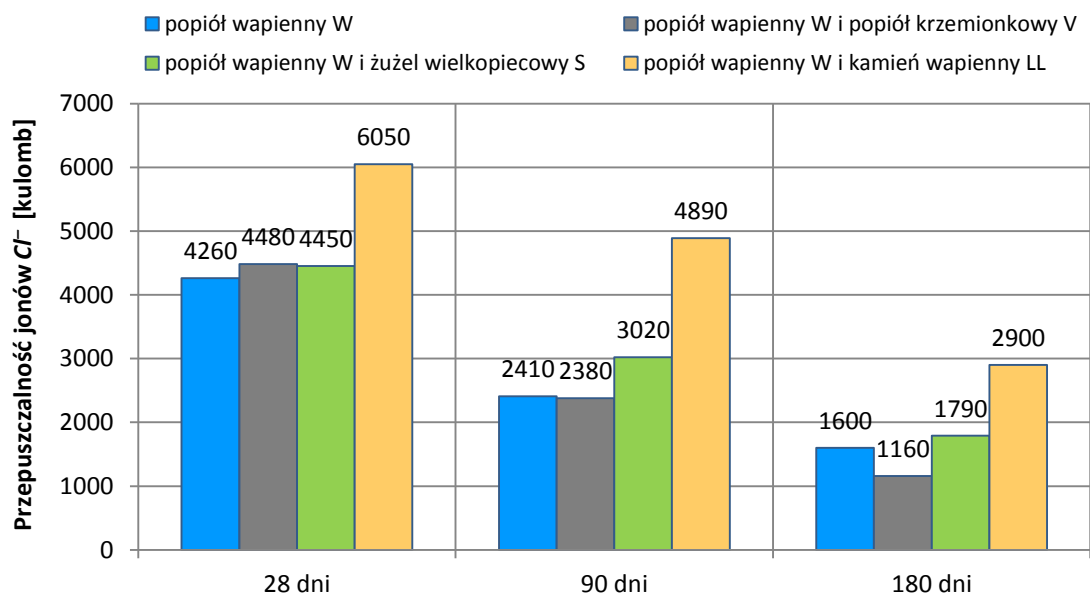


Rys. 43. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na przenikalność Cl^- zapraw z cementów z klinkieru 1.



Rys. 44. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na przenikalność Cl^- zapraw z cementów z klinkieru 2.

Zauważono także wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na przepuszczalność jonów chlorkowych. Wraz ze wzrostem zawartości tego popiołu w składzie cementu przepuszczalność jonów Cl^- zmniejszyła się. Na Rys. 43 i 44 przedstawiono zależność pomiędzy zawartością popiołu lotnego wapiennego a przenikalnością jonów chlorkowych. Zarówno w przypadku zapraw z cementów wykonanych z klinkieru 1 (Rys. 43), jak i klinkieru 2 (Rys. 44), zaobserwowano te same trendy. Korzystny wpływ popiołu lotnego wapiennego był najbardziej widoczny po dłuższym okresie dojrzewania – po 90 i 180 dniach.

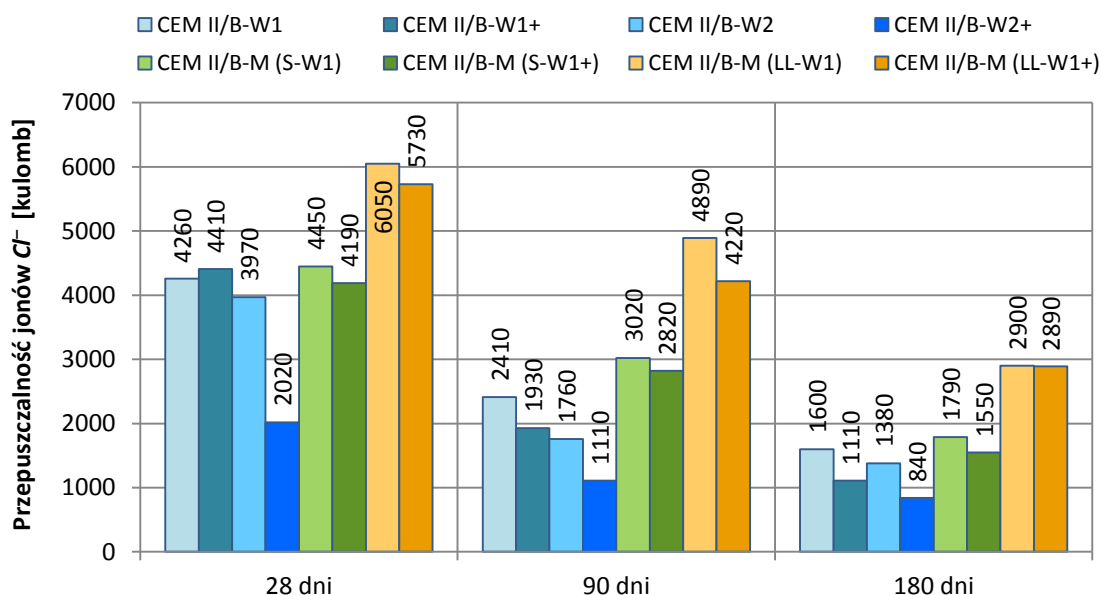


Rys. 45. Wpływ rodzaju innego nieklinkierowego składnika głównego cementu na przenikalność Cl^- zapraw z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W i portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M.

Wprowadzenie innego niż popiół lotny wapienny składnika mineralnego miało na celu sprawdzenie, jak ewentualny efekt synergii stosowanych dodatków wpływa na odporność na przenikalność chlorków. Na Rys. 45 pokazano przepuszczalność jonów Cl^- przez zaprawy z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M, w zależności od

zastosowanego w cemencie innego składnika nieklinkierowego, w porównaniu do zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W. Wprowadzenie kamienia wapiennego pogorszyło odporność zapraw na przenikanie jonów chlorkowych, natomiast w przypadku zastosowania granulowanego żużla wielkopieczowego przenikalność zapraw była porównywalna do przenikalności zapraw, zawierających tylko popiół lotny wapienny w każdym terminie badania.

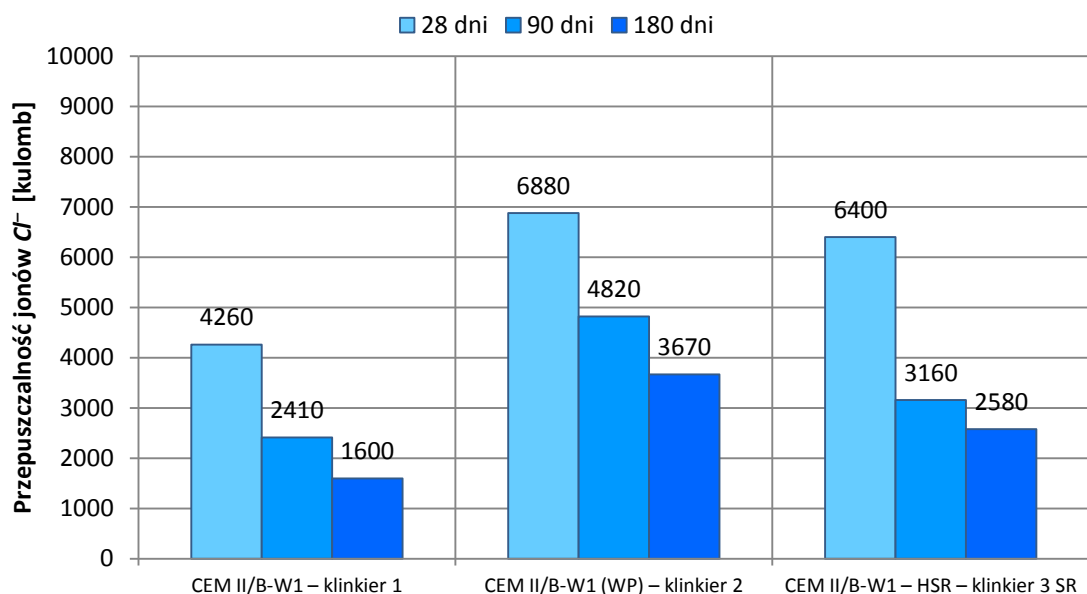
Zastąpienie połowy popiołu lotnego wapiennego przez popiół lotny krzemionkowy pozwoliło na zmniejszenie przepuszczalności jonów Cl^- , ale dopiero w dłuższym okresie czasu (po 180 dniach). Korzystny wpływ popiołu lotnego krzemionkowego znacznie bardziej zaznaczył się w przypadku cementu pucolanowego CEM IV/B-M (V-W) (Tab. 23). Po 28 i 90 dniach zaprawa z tego cementu charakteryzowała się przepuszczalnością jonów Cl^- wynoszącą, odpowiednio: tylko 2980 i 1210 kulombów (drugi najlepszy wynik). Natomiast po 180 dniach zaprawa z tego cementu wykazała najmniejszą przepuszczalność jonów Cl^- spośród wszystkich analizowanych cementów, co zgadza się z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy [85–87, 96, 142]. Wang i in. [142] wykazali, że betony zawierające popiół lotny wapienny (klasy C wg ASTM C 618 [8]), charakteryzują się większą przenikalnością jonów Cl^- w stosunku do betonów z popiołem lotnym krzemionkowym (klasy F wg ASTM C 618 [8]). Natomiast beton zawierający mieszaninę obu popiołów lotnych charakteryzował się najmniejszą przenikalnością. Można zatem stwierdzić, że produkty hydratacji cementów z dodatkiem mieszaniny popiołów lotnych krzemionkowego i wapiennego bardziej doszczelniają mikrostrukturę stwardniałego zaczynu i utrudniają migrację jonów chlorkowych niż cementy z dodatkiem tylko popiołu wapiennego.



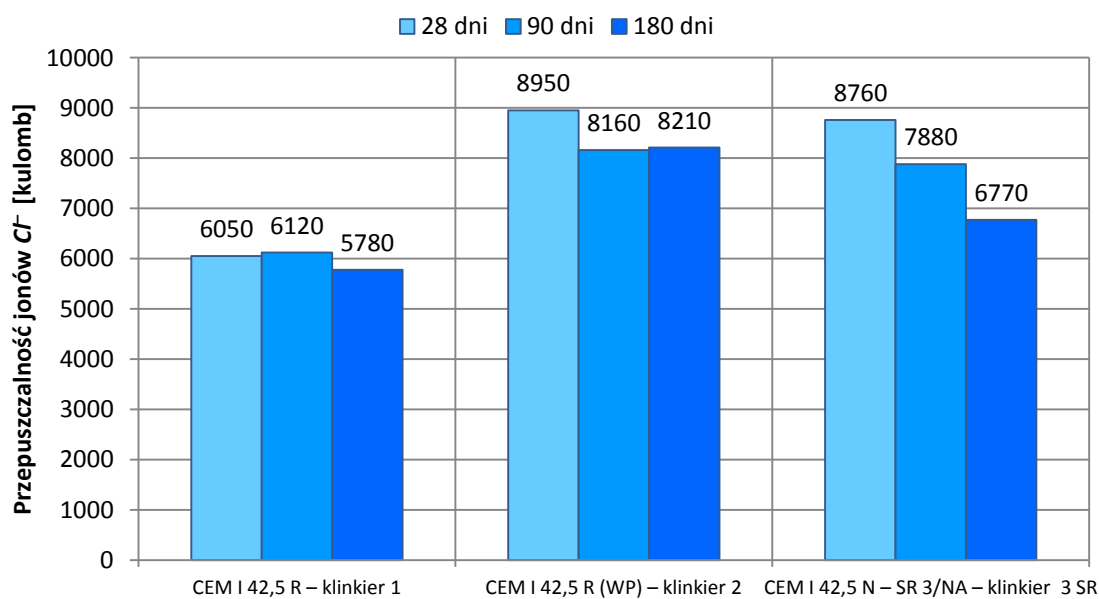
Rys. 46. Wpływ aktywacji mechanicznej popiołu lotnego wapiennego na przenikalność Cl^- przez zaprawy.

Zastosowanie aktywowanego mechanicznie (zmielonego) popiołu lotnego wapiennego również pozwoliło na obniżenie przenikalności jonów chlorkowych, w stosunku do zapraw z popiołem lotnym wapiennym w stanie dostawy (Rys. 46). Widoczne jest, że mechaniczna aktywacja korzystniej wpłynęła na popiół z 2 partii. Po 28 dniach przenikalność zaprawy, zawierającej popiół W2+, była dwa razy mniejsza niż dla zaprawy z popiołem W2, co należy wiązać w większą aktywnością pucolanową popiołu z 2 partii (Tab. 5).

W czasie prowadzenia badań zaobserwowano także, że rodzaj zastosowanego klinkieru miał wpływ na przenikalność jonów Cl^- . Rys. 47 przedstawia przenikalność chlorków dla zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W, wytworzonych z różnych klinkierów. Zaprawa z cementu z klinkieru 1 wykazała najmniejszą przepuszczalność dla jonów chlorkowych. Wyniki te były silnie skorelowane rezultatami uzyskanymi dla cementów odniesienia, czyli dla cementów portlandzkich CEM I (Rys. 48). Nie zaobserwowano zależności pomiędzy składem chemicznym i fazowym klinkierów portlandzkich, a przenikalnością jonów chlorkowych przez badane zaprawy.



Rys. 47. Wpływ rodzaju klinkieru na przenikalność Cl^- zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W.



Rys. 48. Wpływ rodzaju klinkieru na przenikalność Cl^- zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I.

6. Karbonatyzacja zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny

W Tab. 25 i na Rys. 49–51 pokazano wyniki głębokości karbonatyzacji badanej wg projektu normy europejskiej prEN 12390-12:2010 [114], natomiast w Tab. 26 i na Rys. 52–54 – wg procedury własnej, zmodyfikowanej w stosunku do metodyki zawartej w projekcie normy europejskiej prEN 12390-12:2010 [114]. Modyfikacja polegała na skróceniu czasu pielęgnacji próbek w wodzie do 7 dni. Po tym okresie próbki zapraw do momentu włożenia do komory z 4% stężeniem CO_2 przebywały w laboratorium w temperaturze 20°C i wilgotności 50%.

Karbonatyzację poszczególnych zapraw porównywano do odpowiadających im zapraw z cementów odniesienia (cement portlandzki CEM I 42,5 R – dla cementów wykonanych z klinkieru 1, cement portlandzki CEM I 42,5 R (WP) – dla cementów z klinkieru 2 i cement portlandzki CEM I 42,5 N – SR 3/NA – dla cementu z klinkieru 3 SR), które Tab. 25 i 26 zaznaczono wytłuszczonym drukiem. Na każdym rysunku niebieską linią zaznaczono głębokość karbonatyzacji po 28 dniach dojrzewania, dla odpowiednich zapraw odniesienia. W przypadku obu metodyk badawczych po 28 dniach dojrzewania **wszystkie zaprawy charakteryzowały się większą głębokością karbonatyzacji** niż odpowiadające im zaprawy odniesienia z cementów portlandzkich CEM I. Zatem wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do składu cementu przyspieszyło karbonatyzację zapraw.

W przypadku zapraw, które były badane zgodnie z projektem normy europejskiej prEN 12390-12:2010 [114], wydłużenie czasu dojrzewania w wodzie zmniejszyło głębokość karbonatyzacji. Po 90 dniach dojrzewania zaprawy wykazały mniejszą karbonatyzację o 2–4 mm w stosunku do zapraw po 28 dniach dojrzewania, natomiast po 180 dniach – o 3–5 mm (Rys. 49–51). Wyniki te potwierdzają rezultaty uzyskiwane przez innych badaczy [11, 20, 70].

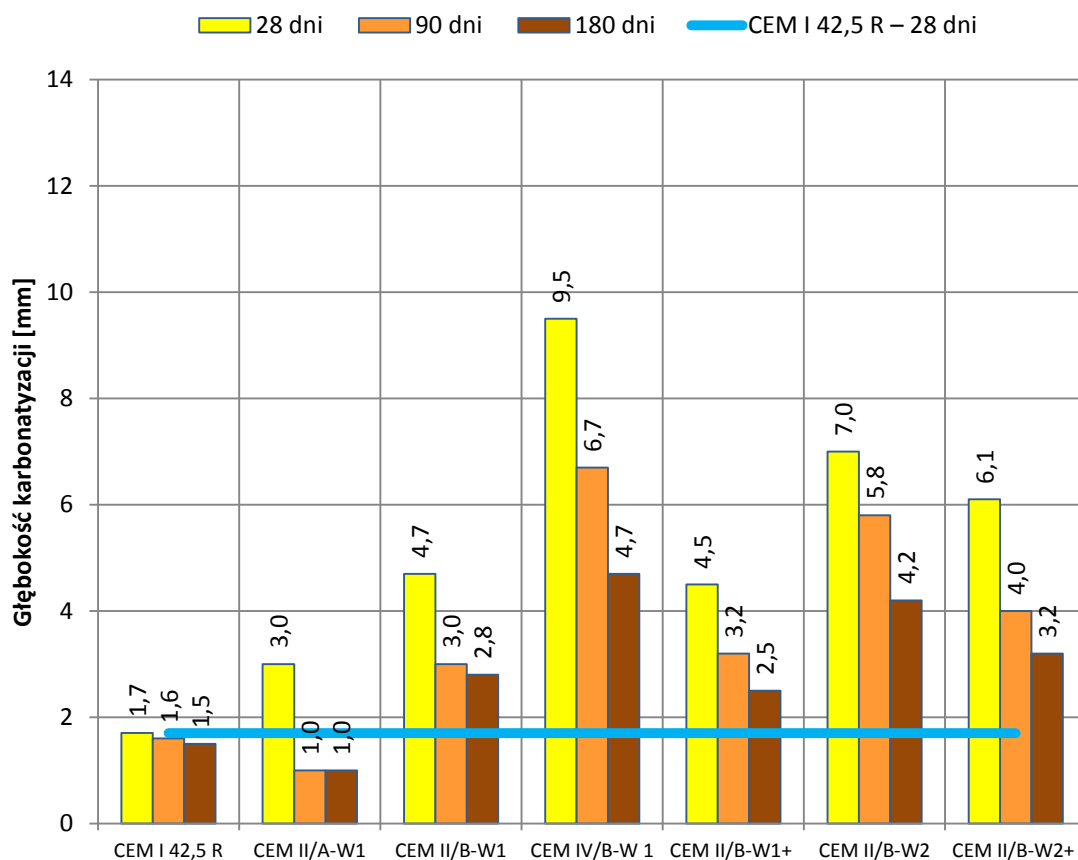
Z kolei dla zapraw badanych wg zmodyfikowanej procedury, głębokość karbonatyzacji wzrosła wraz z wiekiem zapraw (Rys. 52–54). Po 90 dniach karbonatyzacja zwiększyła się o 4–8 mm w stosunku do wyników uzyskanych po 28 dniach twardnienia, a po 180 dniach – o 6–14 mm. W zmodyfikowanej metodzie badawczej próbki zapraw dojrzewały w wodzie tylko przez pierwsze 7 dni twardnienia, a następnie do dnia umieszczenia w komorze z 4% CO_2 przebywały w laboratorium w temperaturze 20°C i wilgotności powyżej 50%. Prawdopodobnie charakteryzowały się mniejszą szczelnością niż próbki w tym samym wieku, dojrzewające cały czas w wodzie (badane wg prEN 12390-12:2010 [114]). Zatem **pielęgnacja w wodzie w pierwszym okresie twardnienia miała decydujące znaczenie dla szybkości procesu karbonatyzacji badanych zapraw**. Cementy, zawierające popiół lotny wapienny, popiół lotny krzemionkowy lub granulowany żużel wielkopiecowy, są bardziej wrażliwe na brak pielęgnacji w początkowym okresie hydratacji (twardnienia) w stosunku do zapraw z cementu portlandzkiego CEM I. Podobne rezultaty otrzymał w swoich badaniach Atiş [11], który badał karbonatyzację zapraw z cementów, zawierających popiół lotny wapienny, popiół lotny krzemionkowy lub granulowany żużel wielkopiecowy. Warto zaznaczyć, że **wyniki badań głębokości karbonatyzacji uzyskano na zaprawach normowych** (które charakteryzują się wysokim stosunkiem w/c równym 0,5 i wysoką zawartością spoiwa w przeliczeniu na 1 m³), a nie na betonach.

Tab. 25. Głębokość karbonatyzacji zapraw normowych badana wg prEN 12390-12:2010 [114].

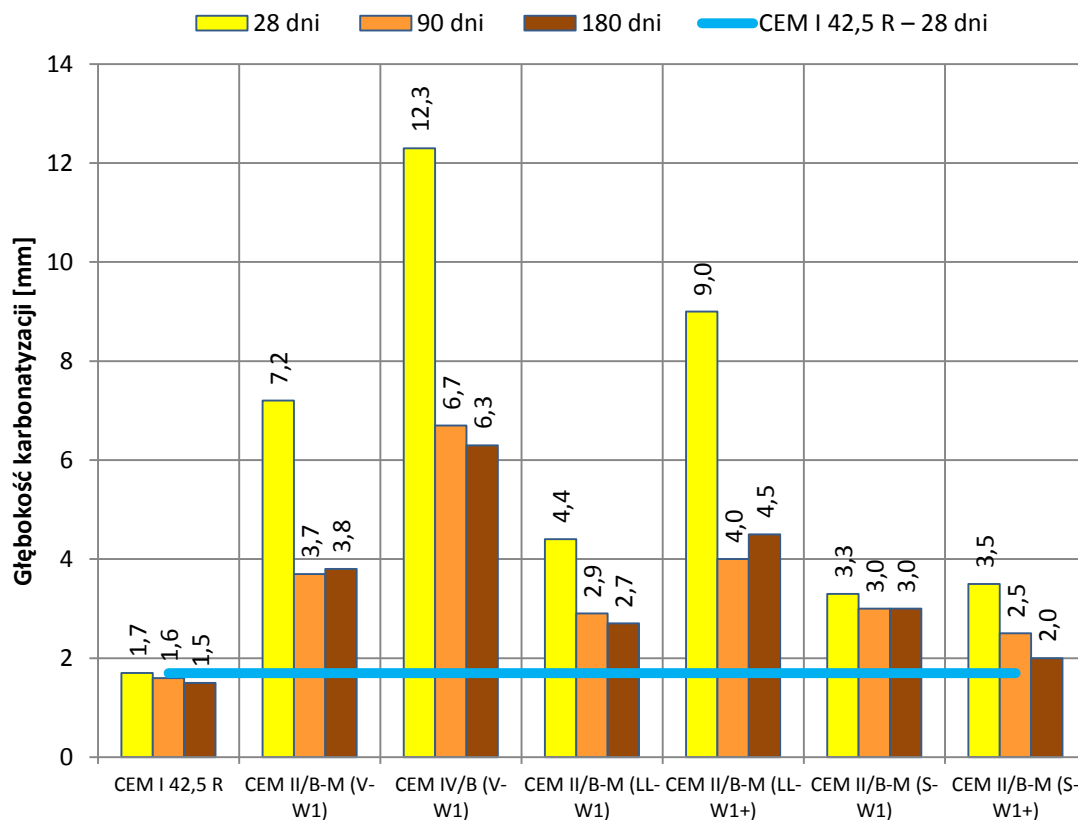
Rodzaj cementu	Głębokość karbonatyzacji [mm]					
	28 dni		90 dni		180 dni	
	K ¹⁾	Św ²⁾	K	Św	K	Św
CEM I 42,5 R	1,7	0,5	1,6	1,0	1,5	1,0
CEM II/A-W1	3,0	1,0	1,0	0,0	1,0	0,0
CEM II/B-W1	4,7	0,5	3,0	0,0	2,8	0,0
CEM IV/B-W1	9,5	2,0	6,7	0,5	4,7	0,5
CEM II/B-W1+	4,5	1,0	3,2	0,5	2,5	0,5
CEM II/B-W2	7,0	0,8	5,8	0,7	4,2	0,5
CEM II/B-W2+	6,1	2,0	4,0	1,1	3,2	0,7
CEM II/B-M (V-W1)	7,2	0,9	3,7	0,8	3,8	1,5
CEM IV/B (V-W1)	12,3	1,3	6,7	1,6	6,3	2,3
CEM II/B-M (LL-W1)	4,4	0,2	2,9	0,5	2,7	0,5
CEM II/B-M (LL-W1+)	9,0	1,0	4,0	1,3	4,5	1,3
CEM II/B-M (S-W1)	3,3	0,7	3,0	1,5	3,0	1,5
CEM II/B-M (S-W1+)	3,5	0,5	2,5	0,5	2,0	0,9
CEM I 42,5 R (WP)	1,5	0,8	1,3	0,8	1,0	0,7
CEM II/B-W1 (WP)	2,0	0,5	1,5	0,5	1,0	0,5
CEM IV/B-W1 (WP)	6,2	1,8	5,5	0,7	4,0	1,5
CEM I 42,5 N – SR 3/NA	3,5	0,8	2,5	0,8	1,5	0,8
CEM II/B-W1 – HSR	7,5	0,8	3,5	1,3	3,0	1,5

¹⁾ – K – próbki przechowywane w komorze, gdzie stężenie CO₂ = 4,0 ± 0,5%

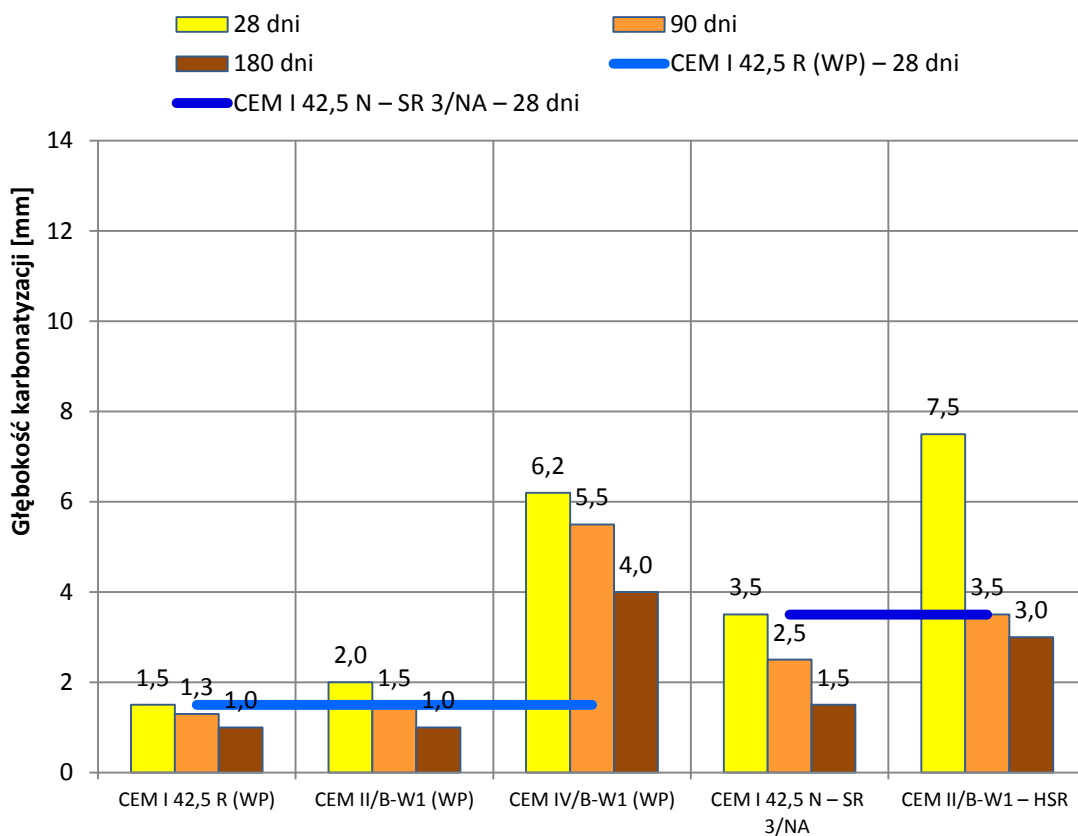
²⁾ – Św – próbki świadki przechowywane w laboratorium, w warunkach powietrzno-suchych, w temperaturze 20°C i wilgotności 50%



Rys. 49. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru I i z popiołem W1 lub W2 badana wg prEN 12390-12:2010 [114].



Rys. 50. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 1, z popiołem W1 i innym nieklinkierowym składnikiem głównym cementu badana wg prEN 12390-12:2010 [120].



Rys. 51. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 2 lub 3 i z popiołem W1 badana wg prEN 12390-12:2010 [120].

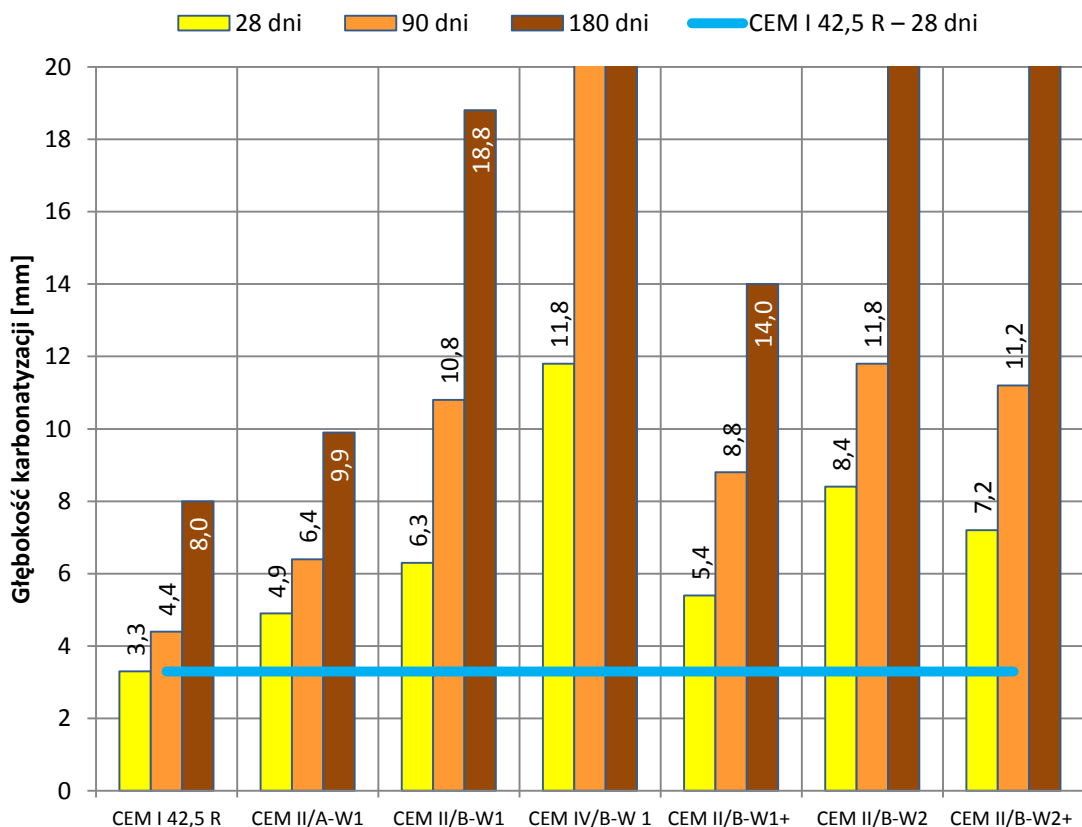
Tab. 26. Głębokość karbonatyzacji zapraw normowych badana wg zmodyfikowanej procedury badawczej.

Rodzaj cementu	Głębokość karbonatyzacji [mm]					
	28 dni		90 dni		180 dni	
	K ¹⁾	Św ²⁾	K	Św	K	Św
CEM I 42,5 R	3,3	1,4	4,4	1,8	8,0	2,4
CEM II/A-W1	4,9	1,6	6,4	1,4	9,9	2,6
CEM II/B-W1	6,3	1,9	10,8	2,0	18,8	4,0
CEM IV/B-W1	11,8	3,2	CK ³⁾	4,3	CK	5,0
CEM II/B-W1+	5,4	1,4	8,8	1,6	14,0	3,1
CEM II/B-W2	8,4	1,3	11,8	3,3	CK	4,5
CEM II/B-W2+	7,2	0,8	11,2	3,0	CK	4,7
CEM II/B-M (V-W1)	7,4	2,3	10,8	2,8	17,4	3,6
CEM IV/B (V-W1)	13,0	3,0	CK	3,8	CK	6,0
CEM II/B-M (LL-W1)	7,9	1,8	13,0	2,0	CK	3,4
CEM II/B-M (LL-W1+)	7,6	1,9	12,4	2,4	CK	4,3
CEM II/B-M (S-W1)	4,6	2,0	6,0	1,8	11,6	3,3
CEM II/B-M (S-W1+)	4,1	1,5	5,6	1,9	9,8	3,4
CEM I 42,5 R (WP)	3,1	1,0	3,5	1,3	5,9	1,8
CEM II/B-W1 (WP)	2,6	0,8	4,9	1,3	9,1	2,6
CEM IV/B-W1 (WP)	8,8	2,3	12,9	2,5	CK	4,3
CEM I 42,5 N – SR 3/NA	4,8	1,3	6,5	1,7	10,2	2,8
CEM II/B-W1 – HSR	6,1	2,4	10,4	2,6	CK	4,0

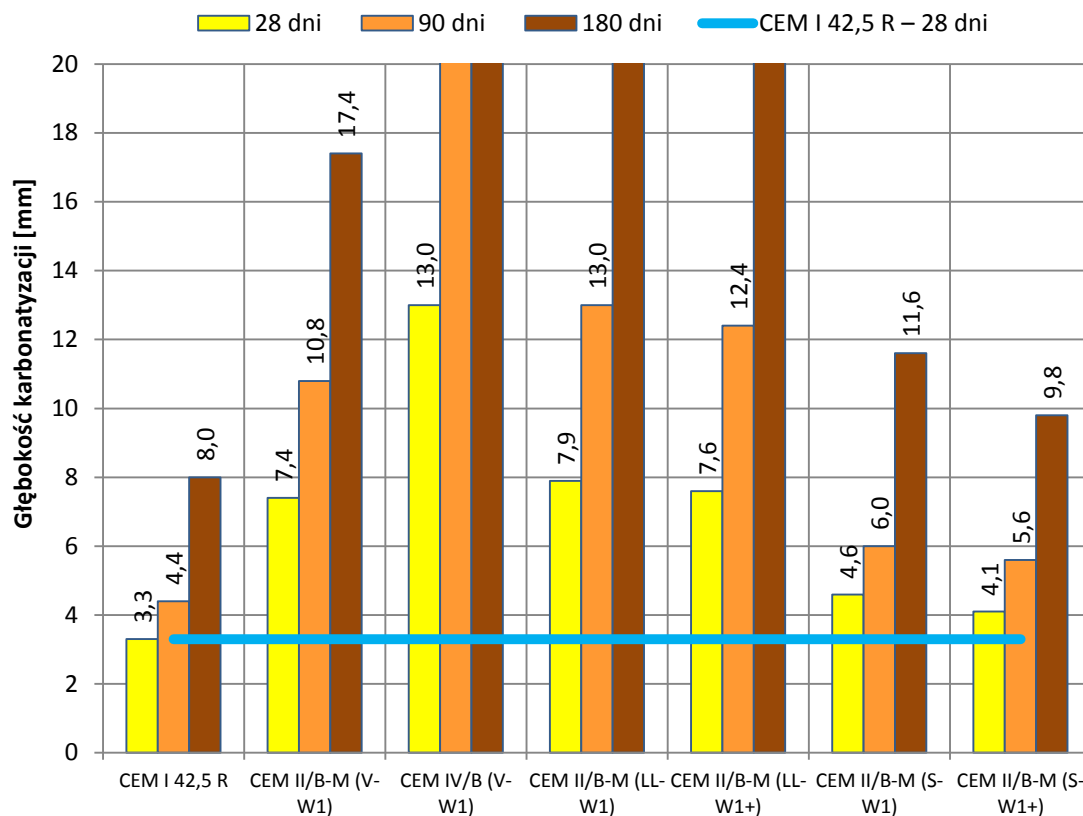
¹⁾ – K – próbki przechowywane w komorze, gdzie stężenie CO₂ = 4,0 ± 0,5%

²⁾ – Św – próbki świadki przechowywane w laboratorium, w warunkach powietrzno-suchych, w temperaturze 20°C i wilgotności 50%

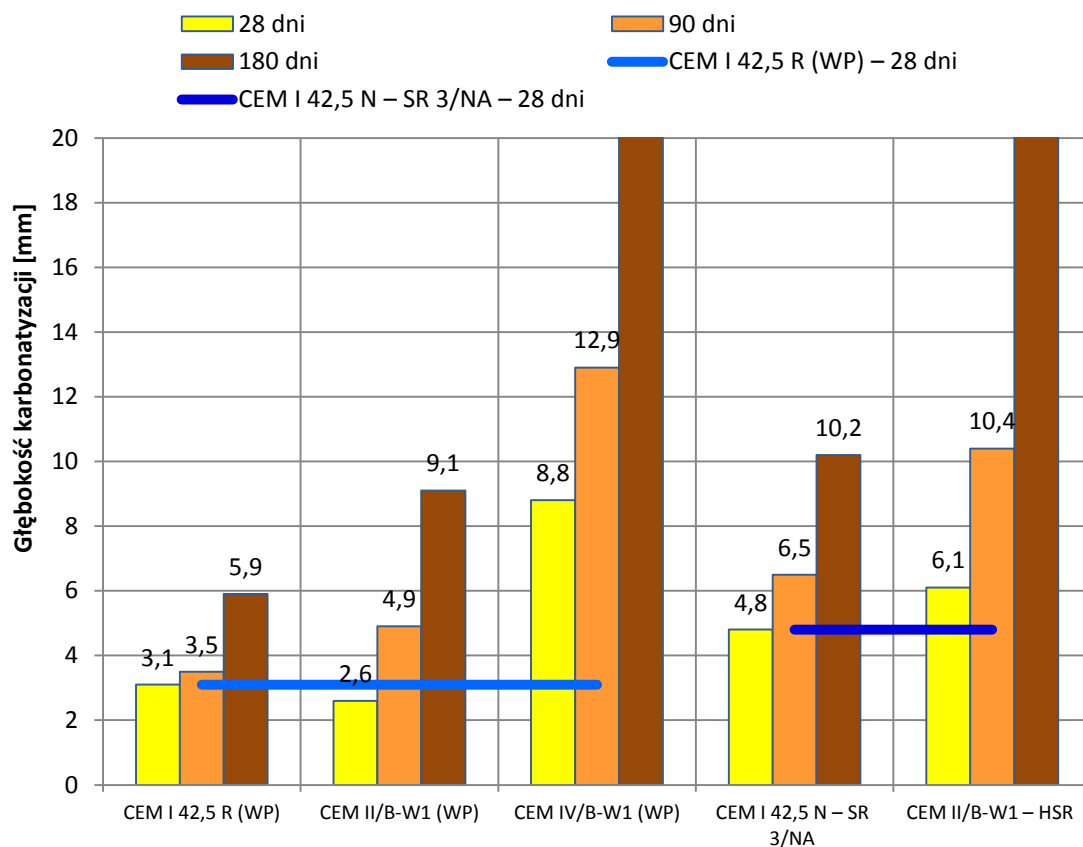
³⁾ – CK – próbki, w których nastąpiła całkowita karbonatyzacja, tzn. cała powierzchnia świeżego przelomu nie odbarwiła fenoloftaleiny na fioletowo



Rys. 52. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem W1 lub W2 badana wg zmodyfikowanej procedury.



Rys. 53. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 1, z popiołem W1 i innym nieklinkierowym składnikiem głównym cementu badana wg zmodyfikowanej procedury.



Rys. 54. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 2 lub 3 i z popiołem W1 badana wg zmodyfikowanej procedury.

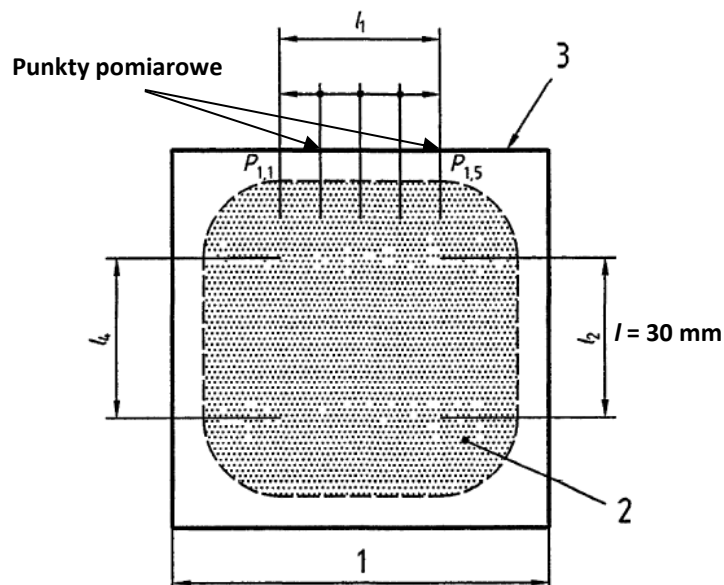
Badanie karbonatyzacji wykonano w oparciu o projekt normy europejskiej prEN 12390-12:2010 [114]. Ponieważ test prowadzono na zaprawach (a nie na betonach), użyto próbek o innych wymiarach w stosunku do opisanych w projekcie. Zamiast kostek sześciennych o boku 100 mm, zastosowano typowe dla zapraw beleczone o wymiarach 40×40×160 mm.

Badanie przeprowadzono po 28, 90 i 180 dniach twardnienia w wodzie. W każdym terminie zbadano po 1 beleczone. Próbkę formowano z zaprawy normowej składającej się z 450 g cementu, 225 g wody i 1 350 g piasku zgodnie z PN-EN 196-1:2006 [101]. Formę wypełniono w dwóch warstwach zagęszczanych poprzez wstrząsanie. Próbkę przez 24 h przebywały w szafie klimatycznej, w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ i wilgotności $95 \pm 5\%$, a następnie zostały rozformowane i umieszczone w wodzie do dnia włożenia do komory z CO_2 .

Po osiągnięciu odpowiedniego wieku beleczone przelamywano na pół na prasie hydraulicznej, w celu otrzymania dwóch połówek. Były one przetrzymywane przez 14 dni w warunkach powietrzno-suchych, tj. w temperaturze $18\text{--}25^\circ\text{C}$ i wilgotności 50–65%. Następnie jedną z połówek umieszczono w komorze (Rys. 55), w której stężenie CO_2 wynosiło $4 \pm 0,5\%$, temperatura – $20 \pm 2^\circ\text{C}$ a wilgotności – $55 \pm 5\%$. Czas ekspozycji na działanie dwutlenku węgla wynosił 56 dni. Druga połówka dalej przebywała w warunkach powietrzno-suchych jako próbka świadek.



Rys. 55. Komora do wykonywania badań przyspieszonej karbonatyzacji.



Rys. 56. Pomiar głębokości karbonatyzacji wg prEN 12390-12:2010 [114].

Po zakończeniu badania obie połówki przelamywano jeszcze raz na pół, aby uzyskać świeży przelom. Następnie powierzchnie te spryskiwano 1% roztworem fenoloftaleiny. Roztwór fenoloftaleiny jest to wskaźnik pH, który w środowisku silnie zasadowym przybiera kolor fioletowy, natomiast w środowisku słabo zasadowym i obojętnym jest bezbarwną cieczą. Zmiana koloru fenoloftaleiny zachodzi przy pH około 8,2. Tę właściwość fenoloftaleiny wykorzystuje się przy badaniu głębokości karbonatyzacji. W wyniku działania dwutlenku węgla CO_2 , dochodzi do zobojętnienia matrycy cementowej i jej pH wyraźnie spada. W momencie gdy świeży przelom spryska się roztworem fenoloftaleiny, to w miejscach gdzie nie doszło do karbonatyzacji, przybiera kolor fioletowy, natomiast obszary skarbonatyzowane pozostaną niezabarwione. Głębokość karbonatyzacji mierzono w 5 punktach na wszystkich 4 bokach, za pomocą suwmiarki z dokładnością do 0,1 mm (Rys. 56). Odczyt głębokości następował po 60 ± 5 minut od rozpylenia fenoloftaleiny. Następnie obliczono średnią głębokość z jednego boku, a później średnią głębokość karbonatyzacji ze wszystkich boków wg wzorów (53) i (54).

$$d_{k1} = \frac{\sum(d_{1-5})}{5} \quad (53)$$

$$d_k = \frac{\sum(d_{k1-4})}{4} \quad (54)$$

gdzie:

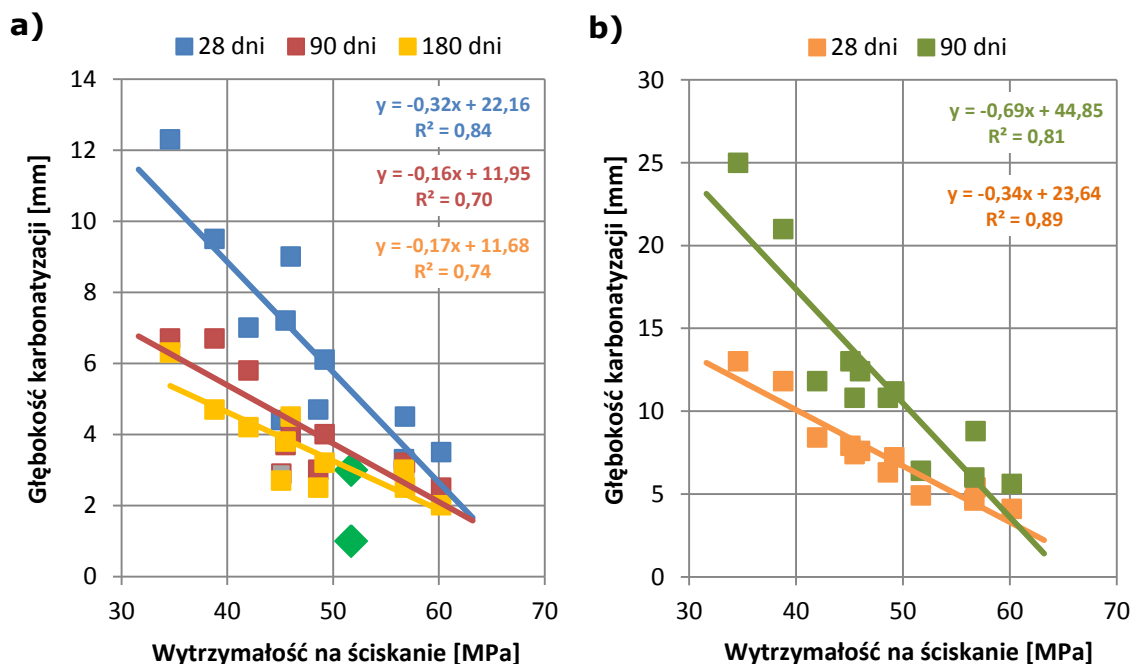
d_{kl} – średnia głębokość karbonatyzacji na danym boku [mm],

d_{1-5} – pojedynczy pomiar głębokości karbonatyzacji [mm],

d_k – średnia głębokość karbonatyzacji [mm],

d_{k1-4} – średnia głębokość karbonatyzacji na poszczególnych bokach [mm].

Drugie badanie głębokości karbonatyzacji wykonano wg procedury zmodyfikowanej w stosunku do metodyki zawartej w prEN 12390-12:2010 [114]. Modyfikacja polegała na tym, że próbki po 7 dniach twardnienia wyciągnięto z wody i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych (w temperaturze $20^\circ C$ i wilgotności powyżej 50%) do dnia włożenia do komory z CO_2 . Pozostała część metodyki badawczej nie uległa zmianie. Zdecydowano się na powyższe zmiany w stosunku do normowej procedury badawczej, gdyż zdaniem autorki, ten sposób pielęgnacji w większym stopniu odzwierciedla rzeczywiste warunki dojrzewania betonu w konstrukcji.



Rys. 57. Wpływ wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach na głębokość karbonatyzacji badaną: a) wg prEN 12390-12:2010 [120], b) wg zmodyfikowanej metody.

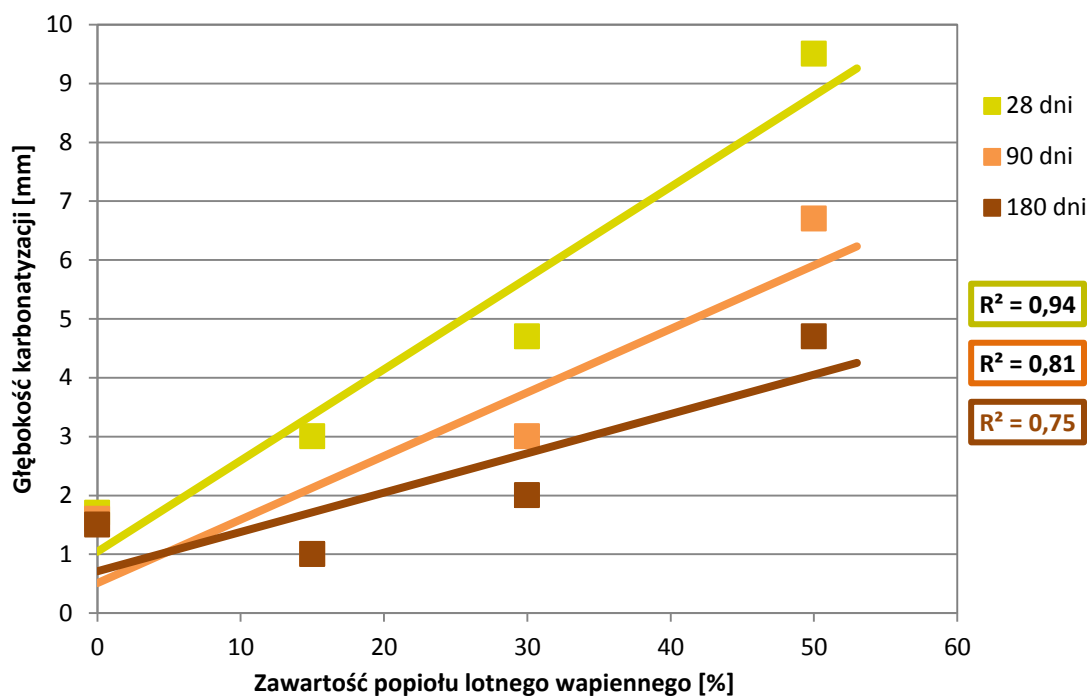
Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach a głębokością karbonatyzacji zapraw. Zależność tę przedstawiono na wykresach na Rys. 57. Zaprawa z cementu pucolanowego CEM IV/B-M (V-W1), o najniższej wytrzymałości na ściskanie równej 34,6 MPa, charakteryzowała się największą głębokością karbonatyzacji, natomiast zaprawa z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego żużlo-

wo-popiołowego CEM II/B-M (S-W1+), o najwyższej wytrzymałości na ściskanie równej 60,2 MPa, wykazała najmniejszą głębokość karbonatyzacji. Otrzymane rezultaty zgadzają się z wynikami uzyskiwanymi przez Moriokę i in. [84].

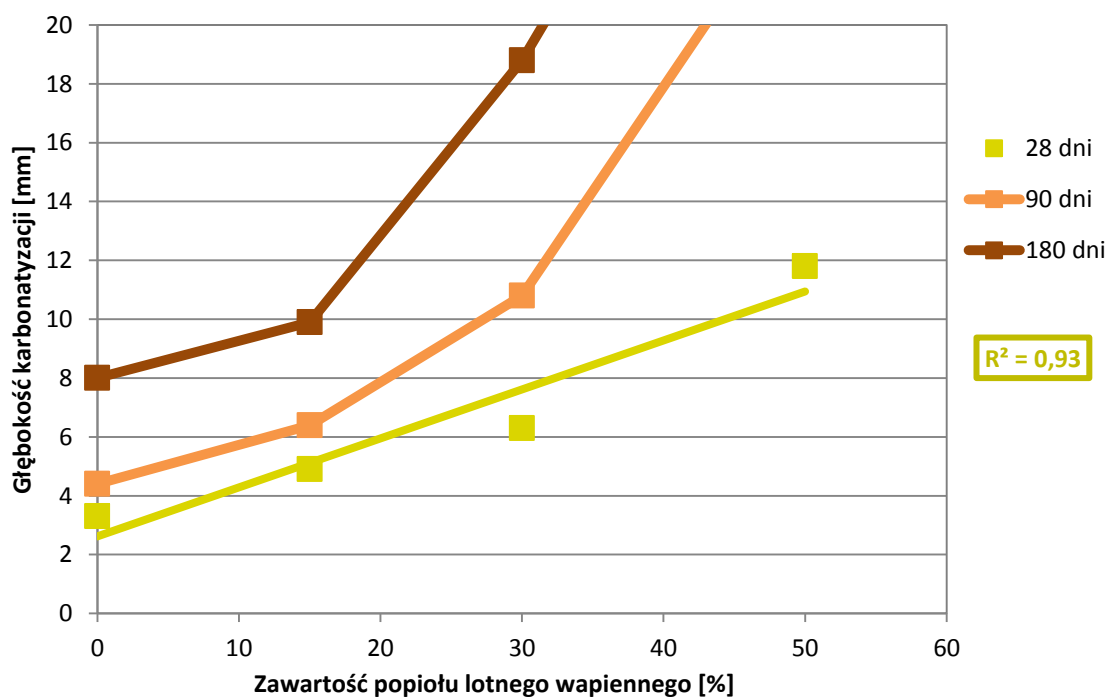
Jedynie w przypadku badania wg prEN 12390-12:2010 [114], karbonatyzacja jednej zaprawy wyraźnie odstawała od linii trendu. Była to zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/A-W1 (zielony romb na Rys. 57a). Nie wzięto jej pod uwagę przy wyznaczaniu korelacji liniowej pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a głębokością karbonatyzacji. Prawdopodobnie cement CEM II/A-W1, z racji że posiadał w swoim składzie tylko 15% popiołu lotnego wapiennego, wykazał głębokość karbonatyzacji zbliżoną do zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1 (Rys. 49). Zależność pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a głębokością karbonatyzacji osiągnęła wyższy współczynnik korelacji, w przypadku badań wg zmodyfikowanej metody, gdzie sposób dojrzewania próbek bardziej odzwierciedlał rzeczywiste warunki dojrzewania betonu w konstrukcji, co zgadza się z wynikami uzyskanymi przez Ho i in. [65]. Stwierdzili oni, że szybkość karbonatyzacji jest funkcją wytrzymałości dla betonów przechowywanych przez 7 dni w wodzie.

W przypadku obu metod badawczych zauważono, że dodatek popiołu lotnego wapiennego z 2 partii w stanie dostawy W2, lub zmielonego W2+, w większym stopniu przyspieszył karbonatyzację badanych zapraw w porównaniu do zapraw, zawierających popiół z 1 partii W1 lub W1+ (Rys. 49 i 52). Porównując skład chemiczny (Tab. 4) i fazowy (Tab. 6) obu popiołów W1 i W2 stwierdzono, że dla popiołu z partii 2, o wyższej zawartości $SiO_{2\text{ reak}}$ równej 34,6%, głębokość karbonatyzacji wzrosła o 2–6 mm w każdym terminie badania, w obu metodach badawczych (wg prEN 12390-12: 2010 [114] i wg zmodyfikowanej procedury). Wysoka zawartość reaktywnej krzemionki $SiO_{2\text{ reak}}$ świadczy o większej aktywności pucolanowej niż hydraulicznej popiołu W2 i pod względem właściwości był on bliższy popiołom lotnym krzemionkowym niż popiół W1. Z tego powodu karbonatyzacja zapraw z popiołem W2 była bardzo zbliżona do karbonatyzacji zapraw z cementów zawierających mieszaninę popiołów lotnych wapiennego i krzemionkowego: cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W1) i cementu pucolanowego CEM IV/B-M (V-W1).

W przypadku obu metod badawczych wprowadzenie większej ilości popiołu lotnego wapiennego do składu cementu wpłynęło niekorzystnie na głębokość karbonatyzacji (Rys. 58 i 59). Prowadząc badania wg prEN 12390-12:2010 [114], znaleziono korelację liniową pomiędzy zawartością popiołu lotnego wapiennego w cemencie, a głębokością karbonatyzacji. Linie trendów oraz ich równania i współczynniki korelacji zaznaczono na wykresie na Rys. 58. Negatywny wpływ dużych zawartości popiołu lotnego wapiennego na głębokość karbonatyzacji bardziej zaznaczył się dla zapraw badanych wg zmodyfikowanej procedury badawczej (Rys. 59). W tym przypadku zależność pomiędzy głębokością karbonatyzacji a ilością popiołu lotnego wapiennego udało się określić tylko po 28 dniach. Ustalenie korelacji w dalszych terminach było niemożliwe, ponieważ próbki całkowicie skarbonatyzowały (Tab. 26 i Rys. 52). Jednak dla cementów z 30% udziałem popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy W1, głębokość karbonatyzacji była około 1,5 razy większa niż dla cementów z 15% zawartością popiołu oraz ponad 2 razy większa niż dla zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1.



Rys. 58. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na głębokość karbonatyzacji zapraw z klinkieru 1 badaną wg prEN 12390-12:2010 [120].



Rys. 59. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na głębokość karbonatyzacji zapraw z klinkieru 1 badaną wg zmodyfikowanej procedury.

Stosowanie w składzie cementu zmielonego popiołu lotnego wapiennego W+ przyczyniło się do nieznacznego ograniczenia głębokości karbonatyzacji – o 0,5–2 mm (Tab. 27 i 28 oraz Rys. 60 i 61). Wyjątek stanowiły próbki z cementu CEM II/B-M (LL-W), zawierającego zmielony wapień, badane wg prEN 12390-12:2010. W tym przypadku karbonatyzacja wzrosła o 2–5 mm, czyli prawie dwukrotnie!

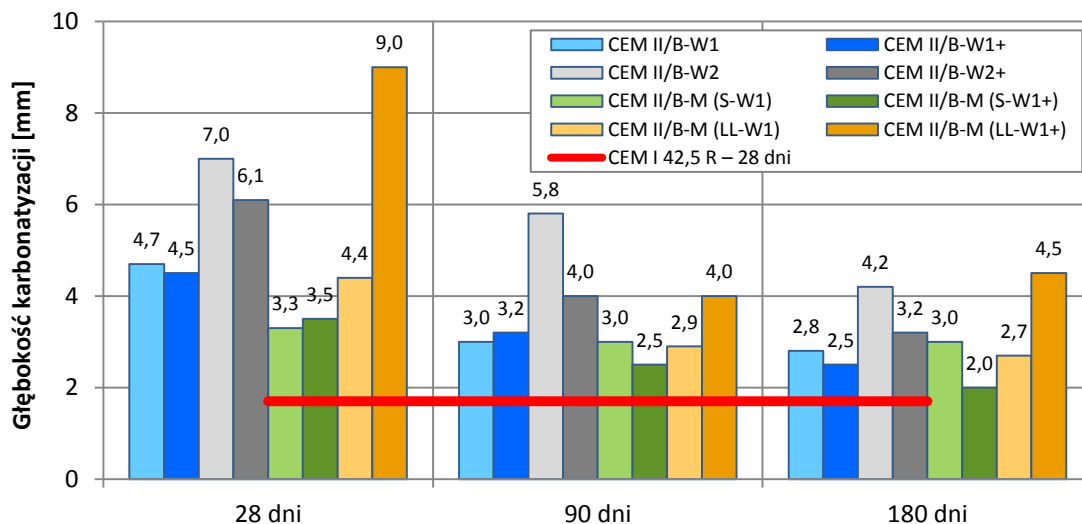
Tab. 27. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem w stanie dostawy W lub po zmieleniu W+ badana wg prEN 12390-12:2010 [114].

Rodzaj cementu	Głębokość karbonatyzacji [mm]					
	28 dni		90 dni		180 dni	
	Popiół W	Popiół W+	Popiół W	Popiół W+	Popiół W	Popiół W+
CEM II/B-W1	4,7	4,5	3,0	3,2	2,8	2,5
CEM II/B-W2	7,0	6,1	5,8	4,0	4,2	3,2
CEM II/B-M (LL-W1)	4,4	9,0	2,9	4,0	2,7	4,5
CEM II/B-M (S-W1)	3,3	3,5	3,0	2,5	3,0	2,0

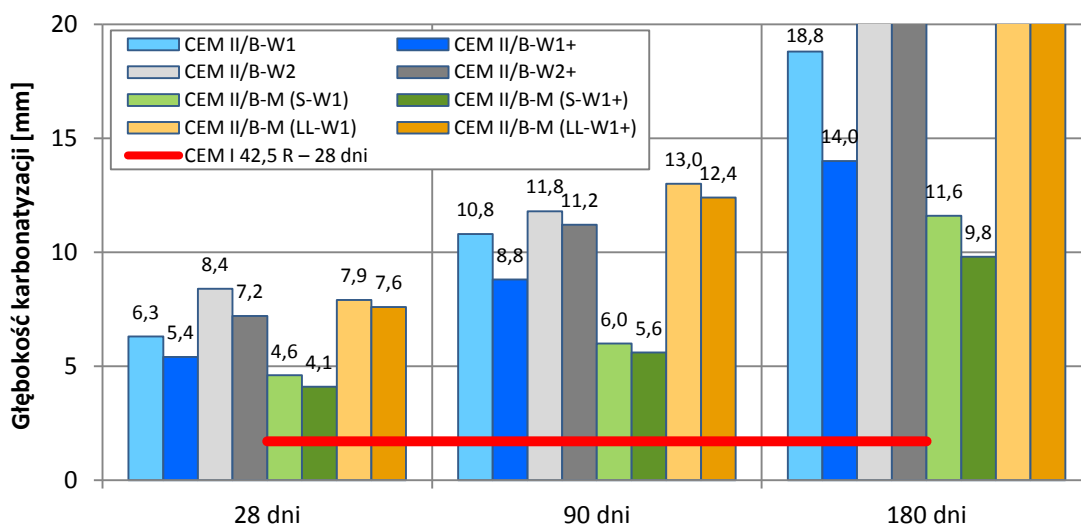
Tab. 28. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem w stanie dostawy W lub po zmieleniu W+ badana wg zmodyfikowanej procedury.

Rodzaj cementu	Głębokość karbonatyzacji [mm]					
	28 dni		90 dni		180 dni	
	Popiół W	Popiół W+	Popiół W	Popiół W+	Popiół W	Popiół W+
CEM II/B-W1	6,3	5,4	10,8	8,8	18,8	14,0
CEM II/B-W2	8,4	7,2	11,8	11,2	CK ¹⁾	CK
CEM II/B-M (LL-W1)	7,9	7,6	13,0	12,4	CK	CK
CEM II/B-M (S-W1)	4,6	4,1	6,0	5,6	11,6	9,8

¹⁾ – CK – próbki, w których nastąpiła całkowita karbonatyzacja



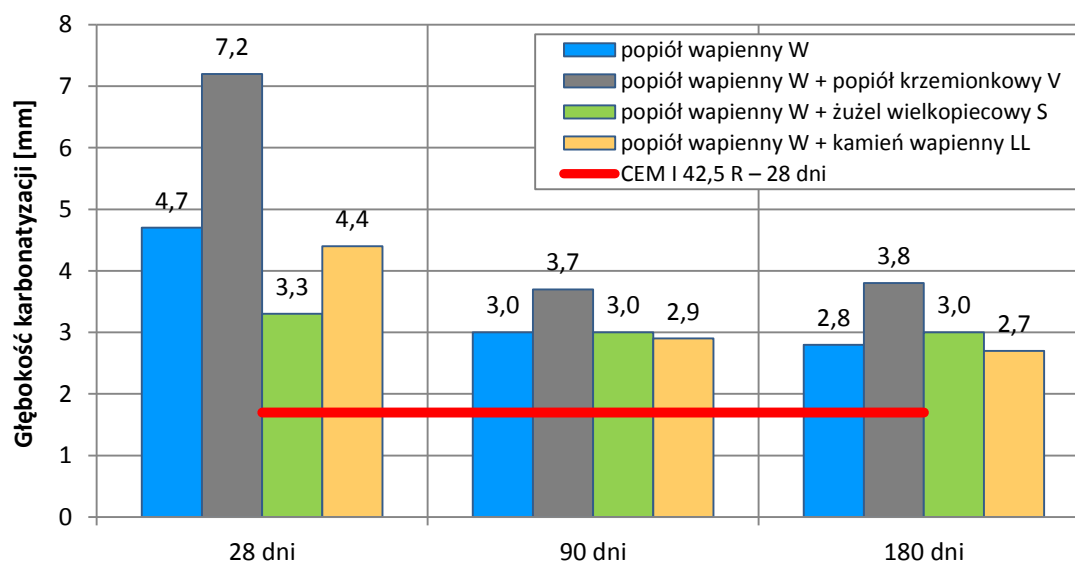
Rys. 60. Wpływ aktywacji mechanicznej popiołu lotnego wapiennego na głębokość karbonatyzacji badaną wg prEN 12390-12:2010 [120].



Rys. 61. Wpływ aktywacji mechanicznej popiołu lotnego wapiennego na głębokość karbonatyzacji badaną wg zmodyfikowanej procedury.

Ważniejszym czynnikiem, wpływającym na szybkość karbonatyzacji, był rodzaj użytego drugiego nieklinkierowego składnika, wprowadzonego do składu cementu. Wpływ zastosowanego składnika mineralnego dla badań wg prEN 12390-12:2010 [114] przedstawiono na Rys. 62. Największe różnice w głębokości karbonatyzacji widoczne były po 28 dniach twardnienia. Zastąpienie w składzie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego części popiołu lotnego wapiennego popiołem lotnym krzemionkowym przyspieszyło karbonatyzację. Cementy zawierające oba rodzaje popiołu charakteryzowały się największą głębokością karbonatyzacji we wszystkich terminach, przy czym po 28 dniach wynosiła ona: dla cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W1) – 7,2 mm (Rys. 62), a dla cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W1) – 12,5 mm (Rys. 63 i Tab. 25).

Popiół lotny krzemionkowy w większym stopniu zwiększa głębokość karbonatyzacji, co jest związane z jego mniejszą aktywnością w stosunku do popiołów lotnych wapiennych czy granulowanego żużla wielkopiecowego [11, 65, 69, 74]. Korzystne zmiany w porowatości (a więc i przepuszczalności) matrycy cementowej zachodzą dopiero po dłuższym okresie dojrzewania [75].

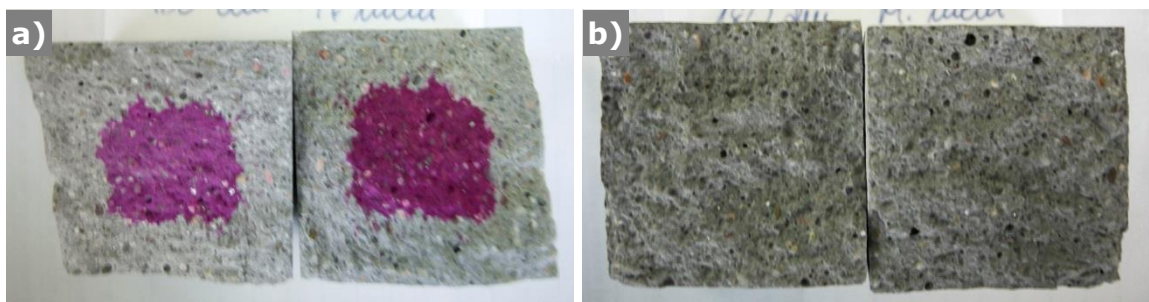


Rys. 62. Wpływ rodzaju drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu na głębokość karbonatyzacji badaną wg prEN 12390-12:2010 [120], na przykładzie cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W i portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M.

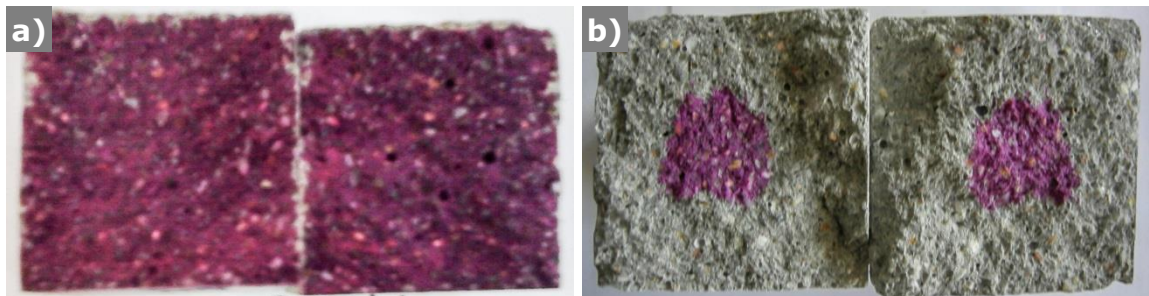
Zaprawy z cementów wieloskładnikowych CEM II/B-W1 i CEM II/B-M (LL-W1) charakteryzowały się podobną głębokością karbonatyzacji (Rys. 62). Zmielony kamień wapienny jest inertnym składnikiem cementu. Składa się w 70–80% z węglanu wapnia $CaCO_3$, więc nie może ulegać karbonatyzacji. Ze względu na małą twardość, wapień zazwyczaj jest rozmielany do wyższej powierzchni właściwej niż inne składniki cementu i doszczelnia mikrostrukturę twardniejących kompozytów cementowych, co jest korzystne z punktu widzenia podatności na karbonatyzację.

Po 28 dniach twardnienia najmniejszą głębokością karbonatyzacji charakteryzowały się zaprawy z cementów portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1), zawierających mieszaninę granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy W1 lub aktywowanego mechanicznie W1+ (Rys. 62 i Tab. 25), jednak była ona większa niż dla zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I

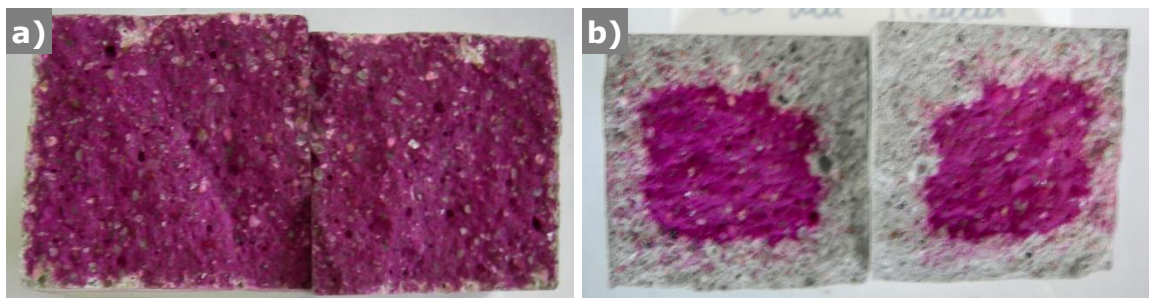
42,5 R z klinkieru 1. Granulowany żużel wielkopiecowy także pogarsza odporność cementów na działanie CO_2 , jednak jego niekorzystny wpływ nie jest tak duży jak popiołu krzemionkowego. Aktywność granulowanego żużla wielkopiecowego pozwoliła na efektywniejsze doszczelnienie mikrostruktury, dlatego zaprawy już po 28 dniach pielęgnacji odznaczały się większą odpornością na karbonatyzację niż zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1. W dalszym okresie czasu karbonatyzacja zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1) kształtowała się na tym samym poziomie, co pozostałych zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M, za wyjątkiem cementu z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego. Na Rys. 63 i 64 przedstawiono zdjęcia świeżych przełomów próbek zapraw o największej i najmniejszej głębokości karbonatyzacji, a na Rys. 65 pokazano, dla porównania, zdjęcia świeżych przełomów z zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1.



Rys. 63. Głębokość karbonatyzacji zaprawy z cementu pucolanowego CEM IV/B-M (V-W1) badana:
 a) wg prEN 12390-12:2010 [120] równa 12,3 mm po 28 dniach,
 b) wg zmodyfikowanej metody większa niż 20 mm już po 90 dniach.

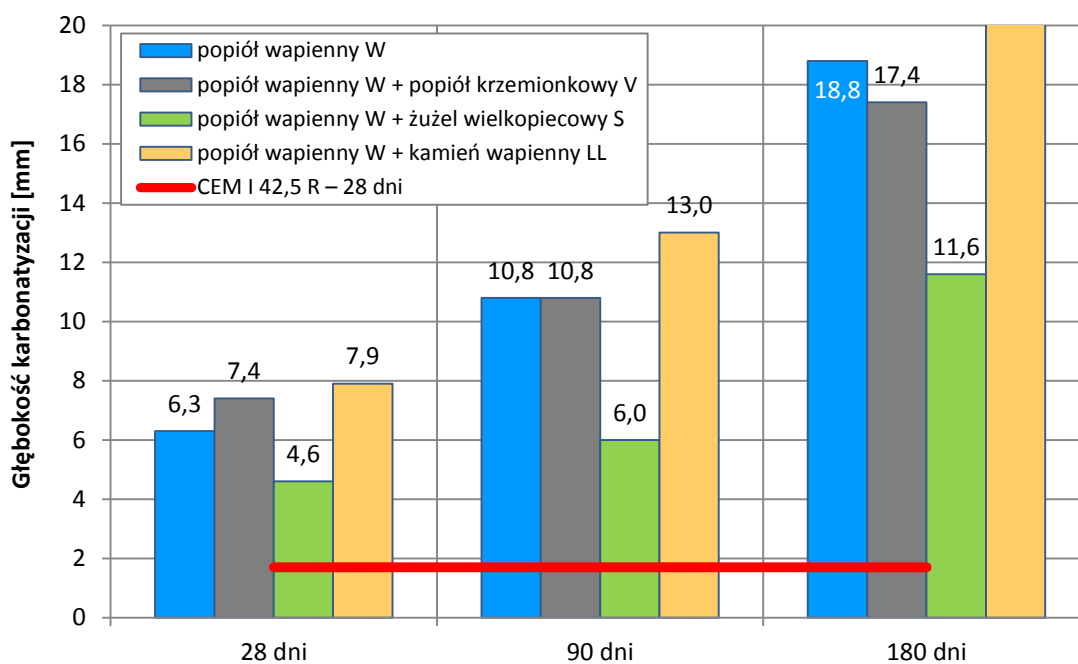


Rys. 64. Głębokość karbonatyzacji zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1+) badana:
 a) wg prEN 12390-12:2010 [120] równa 3,5 mm po 28 dniach,
 b) wg zmodyfikowanej metody równa 9,8 mm po 180 dniach.



Rys. 65. Głębokość karbonatyzacji zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1 badana:
 a) wg prEN 12390-12:2010 [120] równa 1,7 mm po 28 dniach,
 b) wg zmodyfikowanej metody równa 8,0 mm po 180 dniach.

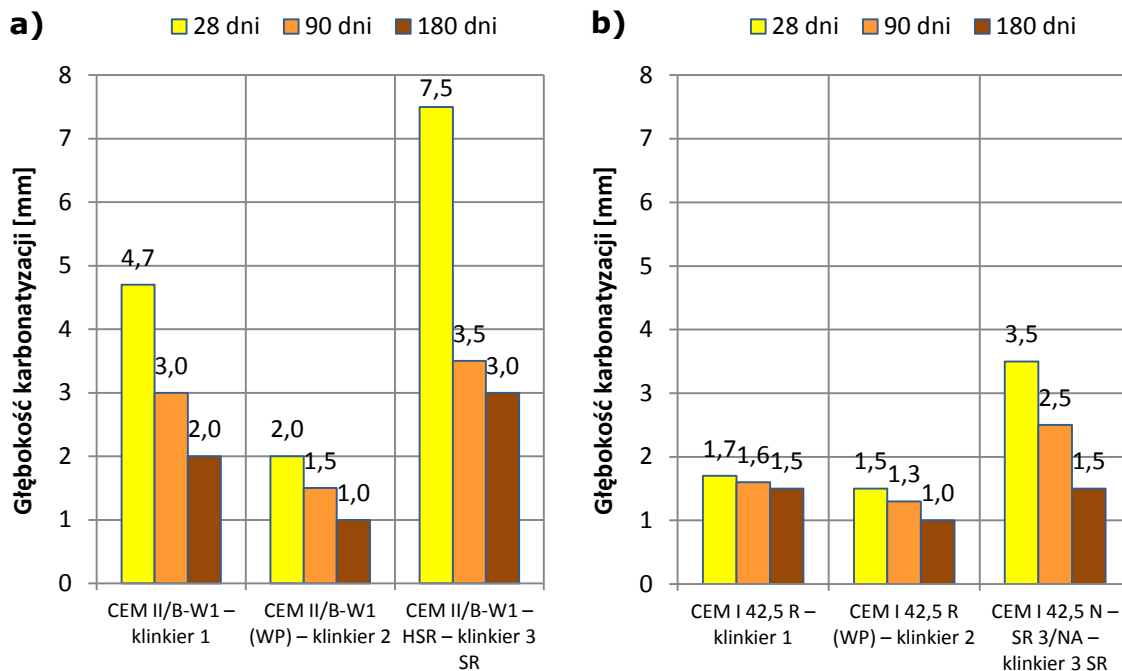
Nieco odmiennie zaznaczył się wpływ dodatku drugiego nieklinkierowego składnika, gdy próbki badano wg zmodyfikowanej procedury (Rys. 66). W tym przypadku, jak opisano wcześniej, wraz z wiekiem zapraw wzrosła głębokość karbonatyzacji. Użycie zmielonego kamienia wapiennego skutkowało największym wzrostem głębokości karbonatyzacji we wszystkich terminach badania, jednak szybkość karbonatyzacji była porównywalna do karbonatyzacji zapraw z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 i portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W1). Najlepszą odporność na działanie CO_2 wykazała zaprawa z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1), zawierającego mieszaninę popiołu lotnego wapiennego i granulowanego żużla wielkopiecowego. Popioły lotne wapienne i krzemionkowe (a zwłaszcza krzemionkowe), ze względu na aktywność pucolanową, potrzebują dłuższego czasu, aby produkty ich hydratacji doszczelnily mikrostrukturę stwardniałej matrycy. Wyniki uzyskane wg zmodyfikowanej metody badawczej odbiegają od rezultatów otrzymanych wg prEN 12390-12: 2010 [114], gdyż w metodzie normowej próbki zapraw do dnia umieszczenia w komorze z CO_2 przebywały w wodzie. Zatem były warunki, aby produkty hydratacji popiołów lotnych wapiennych doszczelnily matrycę cementową.



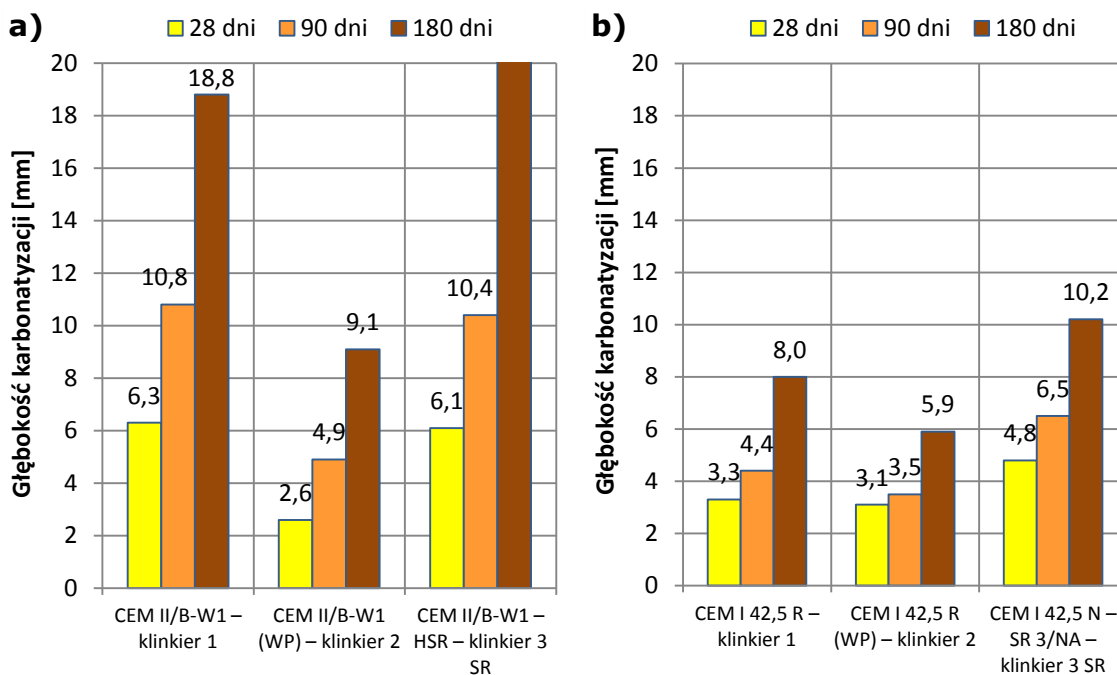
Rys. 66. Wpływ rodzaju drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu na głębokość karbonatyzacji badaną wg zmodyfikowanej procedury, na przykładzie cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W i portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M.

Głębokość karbonatyzacji zapraw zależała także od rodzaju klinkieru, z którego wykonano cementy. Na Rys. 67 i 68 porównano głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W1 oraz odpowiadających im zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I, wykonanych z różnych klinkierów. Spośród cementów portlandzkich popiołowych, cement CEM II/B-W1 otrzymany z klinkieru 2, wykazał najmniejszą głębokość karbonatyzacji, mimo podobnego składu fazowego do klinkieru 1 (Tab. 17). Natomiast największą głębokość karbonatyzacji wykazał cement CEM II/B-W1 – HSR wykonany z klinkieru 3 (który spełniał wymagania dla klinkieru do produkcji cementu siarczanoodpornego zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [105]). Wy-

niki te były silnie skorelowane z rezultatami uzyskanymi dla zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I (Rys. 67b i 68b). Nie udało się zaobserwować zależności pomiędzy składem chemicznym lub mineralnym stosowanych klinkierów a podatnością zapraw na karbonatację.



Rys. 67. Wpływ rodzaju klinkieru na głębokość karbonatacji badaną wg prEN 12390-12:2010 [120] zapraw z: a) cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W, b) cementów portlandzkich CEM I.



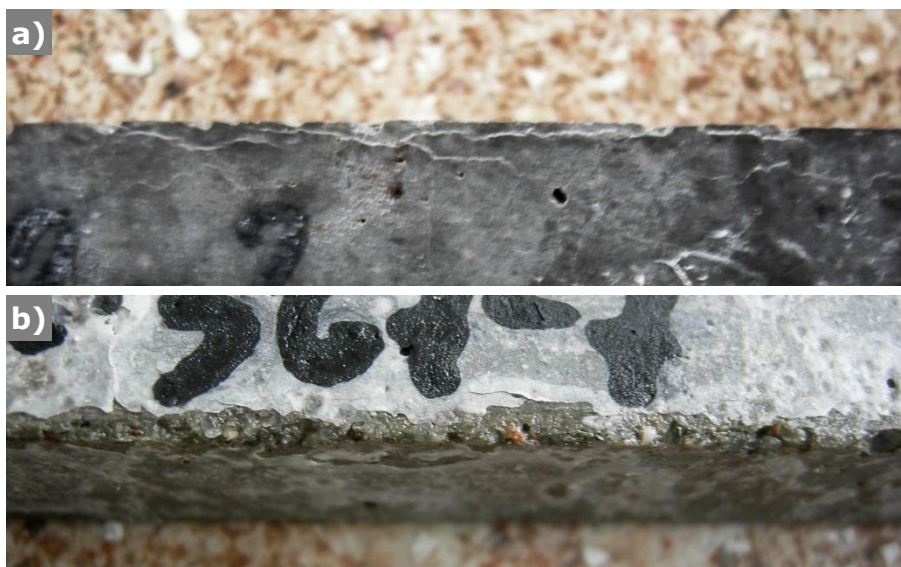
Rys. 68. Wpływ rodzaju klinkieru na głębokość karbonatacji badaną wg zmodyfikowanej procedury badawczej zapraw z: a) cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W, b) cementów portlandzkich CEM I.

7. Odporność zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny na korozję siarczanową i spowodowaną przez sztuczną wodę morską

7.1. Ekspansja liniowa

7.1.1. Badanie prowadzone w temperaturze 20°C

Badanie odporności na korozję siarczanową jako pomiar ekspansji zapraw przeprowadzono w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej dla 18 cementów, natomiast w roztworze $(NH_4)_2SO_4$ oraz mieszaninie roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$ – tylko dla siedmiu cementów: CEM I 42,5 R, CEM II/B-W1, CEM II/B-W1+, CEM II/B-M (V-W1), CEM II/B-M (S-W1), CEM I 42,5 N – SR 3/NA i CEM II/B-W1 – HSR. Na Rys. 70–74 przedstawiono ekspansję próbek zaprawy przetrzymywanych w temperaturze 20°C, w różnych roztworach siarczanowych i w sztucznej wodzie morskiej. Na wszystkich rysunkach w rozdziale 7.1 linią kropkowaną oznaczono cementy, które uległy destrukcji przed zakończeniem badania, linią przerywaną zaznaczono cementy, których nie można uznać za odporne na działanie jonów siarczanowych, pomimo że ich ekspansja nie przekroczyła wartości 0,5% (określonej jako kryterium w normie PN-B-19707:2013-10 [100]), gdyż na powierzchni próbek pojawiły się spękania, złuszczenia, lub beleczki spęczniały (Rys. 69). Natomiast linią ciągłą oznaczono cementy, które pomyślnie przeszły badanie i można je zakwalifikować jako siarczanoodporne.



Rys. 69. Wygląd beleczek po roku przebywania w roztworach siarczanowych o ekspansji mniejszej niż 0,5%, ale posiadające rysy lub złuszczenia: a) z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 – HSR, z siarczanoodpornego klinkieru 3 w roztworze Na_2SO_4 , b) z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1) w roztworze $MgSO_4$.

Badanie odporności na korozję siarczanową i w sztucznej wodzie morskiej wykonano zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-B-19707:2013-10 [100], która została napisana na podstawie procedury zawartej w projekcie normy europejskiej prENV 196-X:1995 [113]. Metodyka badawcza w obu normach jest identyczna, przy czym projekt normy europejskiej dopuszcza, oprócz roztworu siarczanu sodu, inne roztwory siarczanowe lub sztuczną wodę morską jako medium agresywne.

Odporność na korozję siarczanową ocenia się na podstawie ekspansji beleczek przetrzymywanych w roztworach agresywnych oraz obserwacji zmian makroskopowych (pęknięć, rys, złuszczeń, wykwitów, zmian barwy i odprysków itp.) na powierzchni beleczek. Ekspansja to wydłużenie liniowe próbek przetrzymywanych w roztworze korozyjnym, w stosunku do próbek przechowywanych w wodzie i podawana jest w procentach w stosunku do długości nominalnej beleczki. Cement uznaje się za odporny na działanie siarczanów/wody mor-

skiej, jeśli ekspansja po roku jest mniejsza niż 0,5% i nie stwierdzono występowania rys, pęknięć, złuszczeń, zmian barwy, wykwitów itp. na powierzchni próbek.

Badanie wykonano w dwóch temperaturach. W temperaturze 20°C badanie przeprowadzono w roztworach NaSO₄, MgSO₄ i w sztucznej wodzie morskiej, a także dla niektórych cementów – w mieszaninie roztworów NaSO₄ i MgSO₄ oraz w roztworze (NH₄)₂SO₄. W temperaturze 8°C badanie prowadzono tylko w roztworze NaSO₄. W każdym medium korozyjnym i wodzie przechowywano po 3 beleczki o wymiarach 20×20×160 mm, które na krańcach posiadały metalowe bolczyki, pozwalające na pomiar długości beleczki. Próbki zapraw zarabiano w sześciokątnych formach metalowych z 450 g cementu, 225 g wody i 1 350 g piasku zgodnie z PN-EN 196-1:2006 [101], z dwiema różnicami: zaprawę zagęszczano poprzez 10 wstrząsów (a nie 60) i układano w jednej warstwie (a nie w dwu).

Próbki przez 24 lub 48 h przebywały w formach w szafie klimatycznej, w temperaturze 20 ± 1°C i wilgotności 95 ± 5%. Czas przebywania w szafie klimatycznej zależał od stopnia stwardnienia zapraw. Niektóre zaprawy z cementów, z dużą zawartością składników mineralnych, po 24 h były kruche, dlatego pozostawiano je w szafie klimatycznej na kolejne 24 h. Następnie beleczki zostały rozformowane, pogrupowane po 3 sztuki i umieszczone w plastikowych pojemnikach. Podziału próbek dokonano w taki sposób, aby do jednego pojemnika trafiły 3 beleczki z naprzemiennych przegród jednej formy (np. beleczki z 1, 3 i 5 przegrody).

Próbki zapraw zalano wodą zdemineralizowaną, w której przebywały aż do osiągnięcia 28 dni. Po tym czasie zmierzono na aparacie Graff-Kaufmanna długość początkową wszystkich próbek (oznaczoną jako l₀), a następnie umieszczono po trzy beleczki w wodzie zdemineralizowanej i odpowiednich roztworach siarczanów lub w sztucznej wodzie morskiej. Stężenie wszystkich roztworów siarczanowych, w przeliczeniu na stężenie jonów SO₄²⁻, było stałe i wynosiło 16 ± 0,5 g/dm³. Z tego względu należało przeliczyć stężenie SO₄²⁻ na ilości poszczególnych związków (Tab. 29). Natomiast skład wody morskiej odzwierciedlał skład chemiczny Oceanu Atlantydzkiego (Tab. 30). Pojemniki przez cały okres badania przechowywano w laboratorium, w temperaturze 20 ± 1°C. Z kolei dla badania prowadzonego w temperaturze 8°C pojemniki (z wodą i roztworem Na₂SO₄) umieszczono w szafie klimatycznej, która utrzymywała temperaturę 8 ± 1°C przez cały okres badania.

Tab. 29. Skład roztworów siarczanowych.

Rodzaj związku chemicznego	Wzór chemiczny	Ilość substancji na 1000 dm ³ roztworu [g]
Siarczan sodu	Na ₂ SO ₄	23,7
Siarczan magnezu	MgSO ₄ · 7H ₂ O	41,0
Siarczan amonu	(NH ₄) ₂ SO ₄	22,0
Mieszanina siarczanu sodu i magnezu	Na ₂ SO ₄	11,8
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	20,5

Tab. 30. Skład chemiczny sztucznej wody morskiej wg normy prENV 196-X:1995 [113].

Rodzaj związku chemicznego	Wzór chemiczny	Ilość substancji na 1000 g wody [g]
Chlorek sodu	NaCl	30,0
Chlorek magnezu	MgCl ₂ · 6H ₂ O	6,0
Siarczan magnezu	MgSO ₄ · 7H ₂ O	5,0
Siarczan wapnia (gips)	CaSO ₄ · 2H ₂ O	1,5
Kwaśny węglan wapnia	KHCO ₃	0,2

Co 4 tygodnie wykonywano pomiar długości beleczek (oznaczony jako l_t) i obserwowano zmiany wyglądu zewnętrznego (pęknięcia, rysy, złuszczenia, wykwit, zmiany barwy, odpryski itp.) przez 12 miesięcy. Przez cały okres badania nie zmieniano wody zdemineralizowanej, w której zanurzone były próbki kontrolne, najwyżej uzupełniano jej brak, aby poziom był stały. Natomiast roztwory siarczanów i sztuczną wodę morską wymieniano co 4 tygodnie – po każdym pomiarze. Po czasie t obliczano zmiany liniowe Δl_t każdej beleczki. Na tej podstawie wyznaczono średnie zmiany długości dla próbek przetrzymywanych w wodzie Δl_{tH₂O} i w roztworach korozyjnych Δl_{t_{rozt. kor.}}, a następnie wyliczono wartość ekspansji X_t wg wzorów (55) i (56).

$$\Delta l_t = \frac{l_t - l_0}{160} \cdot 100\% \quad (55)$$

$$X_t = \Delta l_{t_{\text{rozt. kor.}}} - \Delta l_{t_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (56)$$

gdzie:

Δl_t – zmiana liniowa beleczki po czasie t [%],

l₀ – długość początkowa beleczki zmierzona przed umieszczeniem beleczki w roztworze korozyjnym [mm],

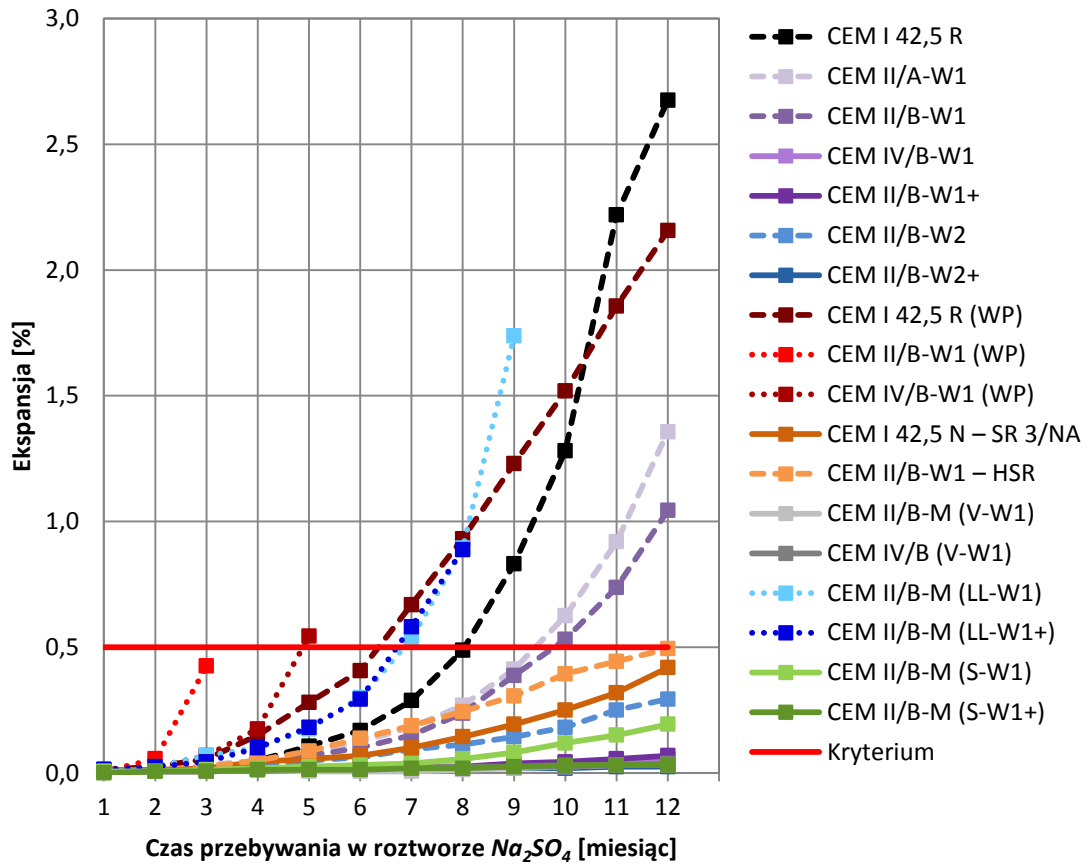
l_t – długość beleczki po czasie t [mm],

160 – długość nominalna beleczki [mm],

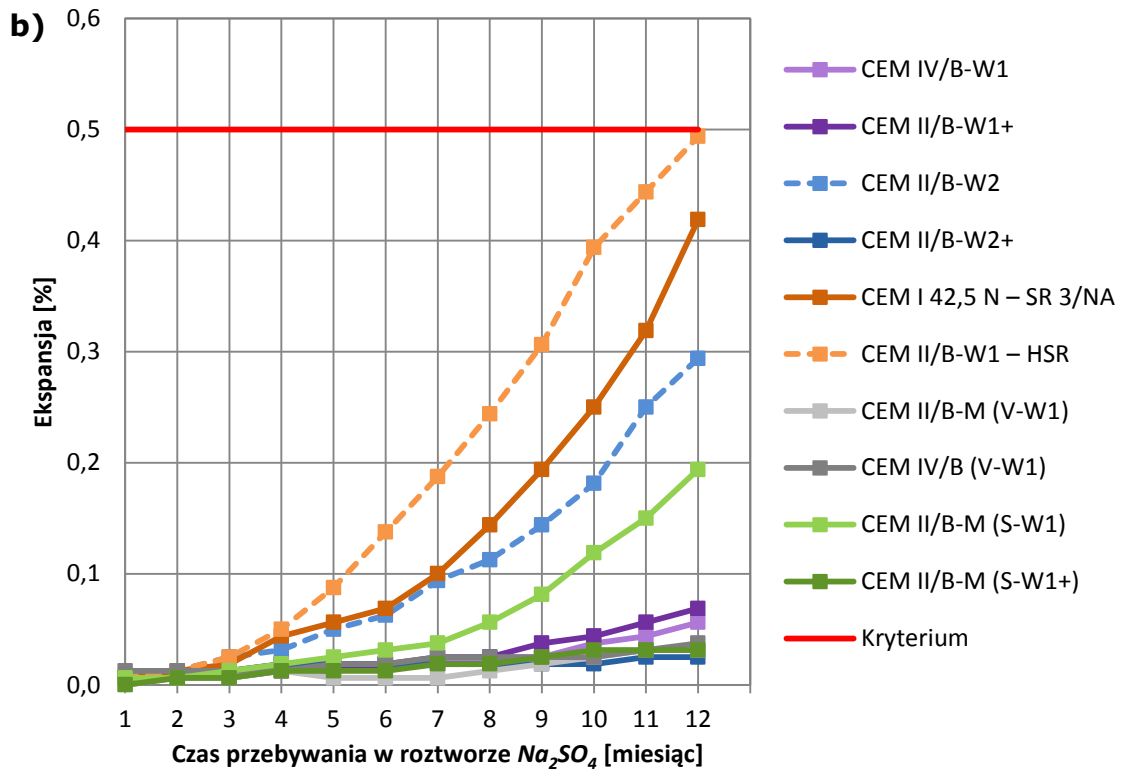
X_t – ekspansja po czasie t [%],

Δl_{t_{rozt. kor.}} – średnia zmiana liniowa beleczek po czasie t przechowywanych w roztworach korozyjnych [%],

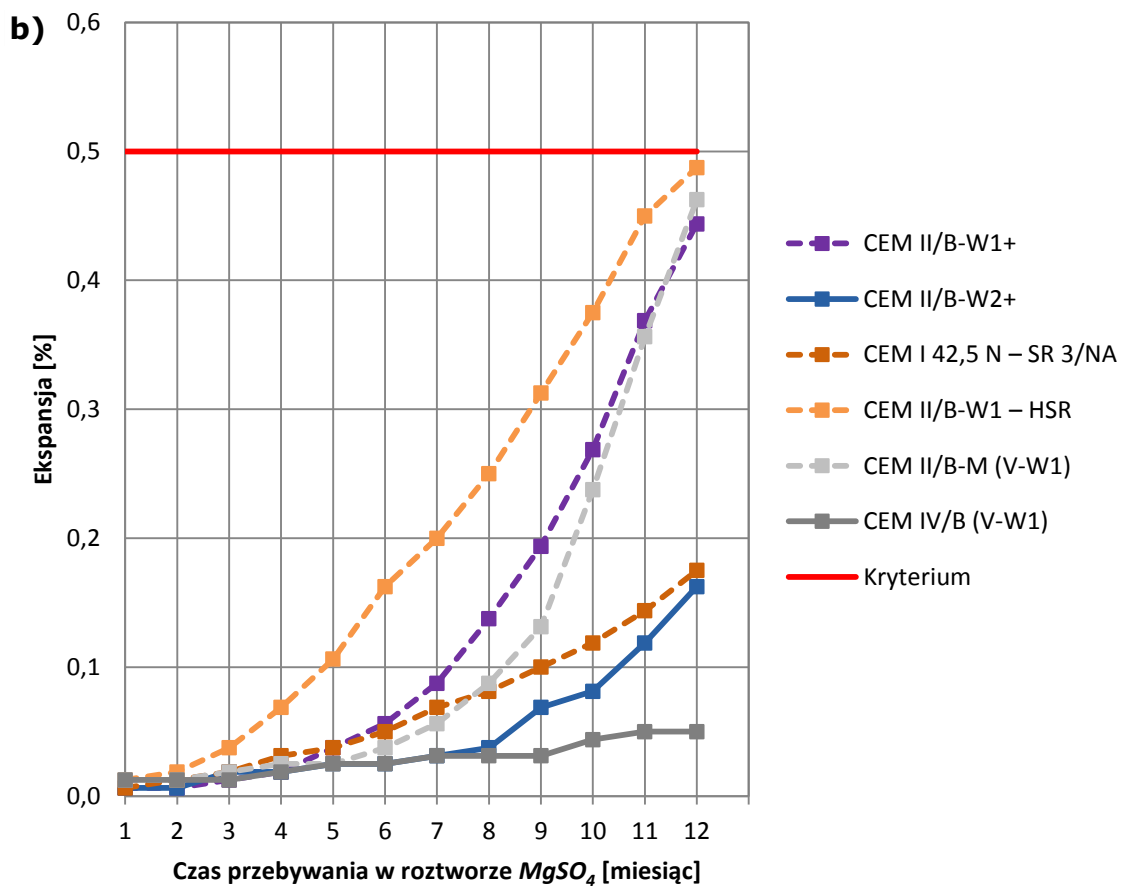
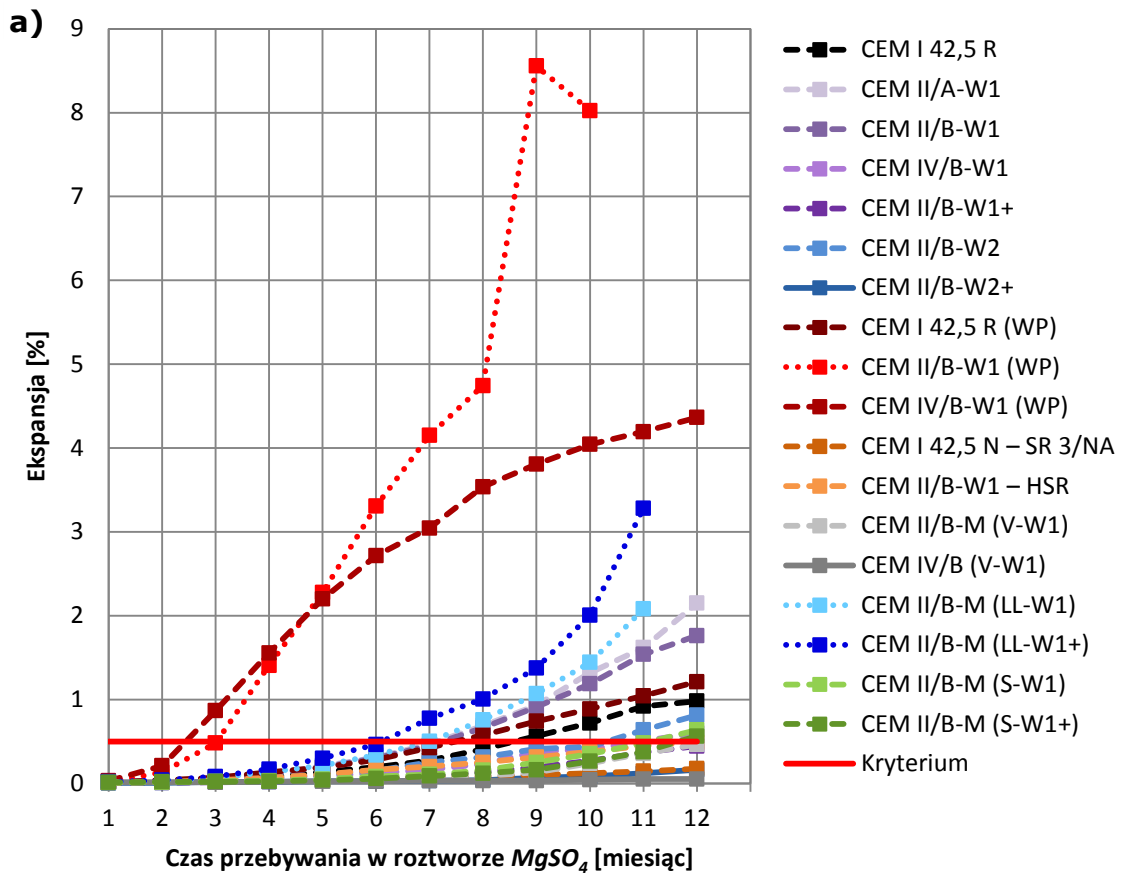
Δl_{tH₂O} – średnia zmiana liniowa beleczek po czasie t przechowywanych w wodzie [%].



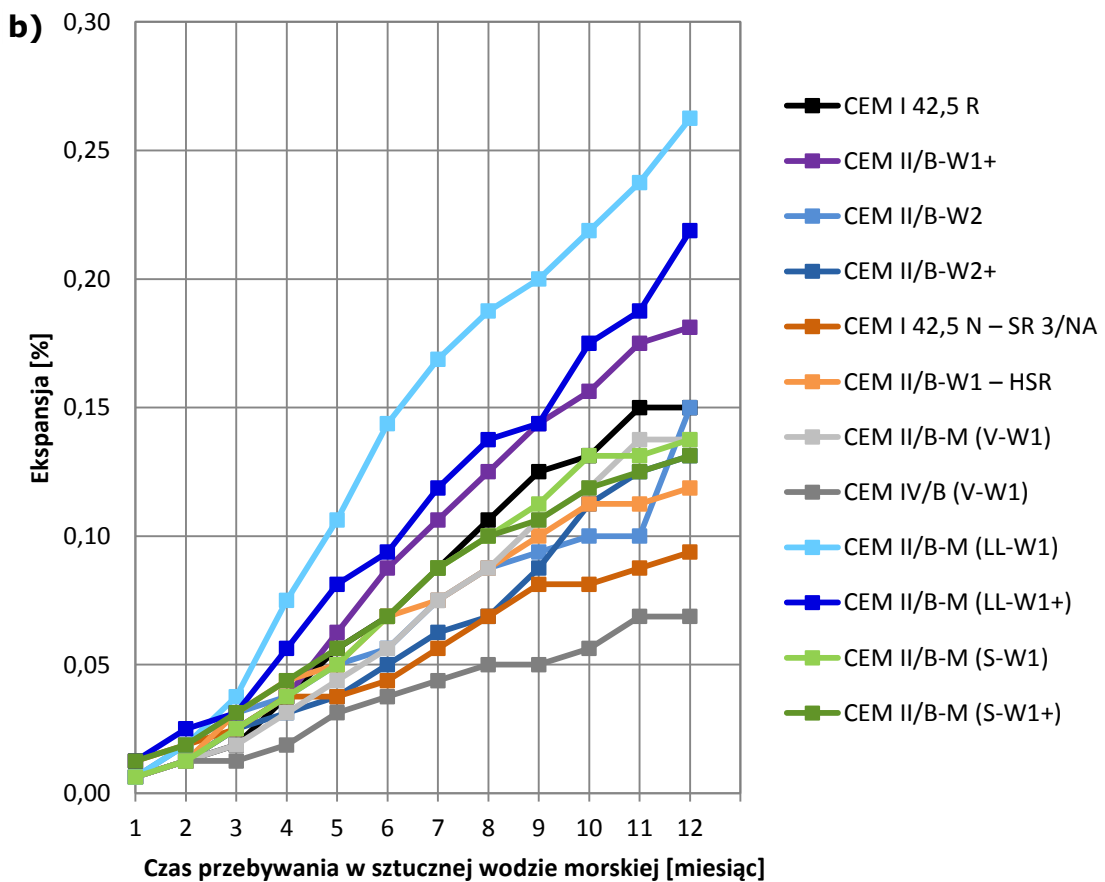
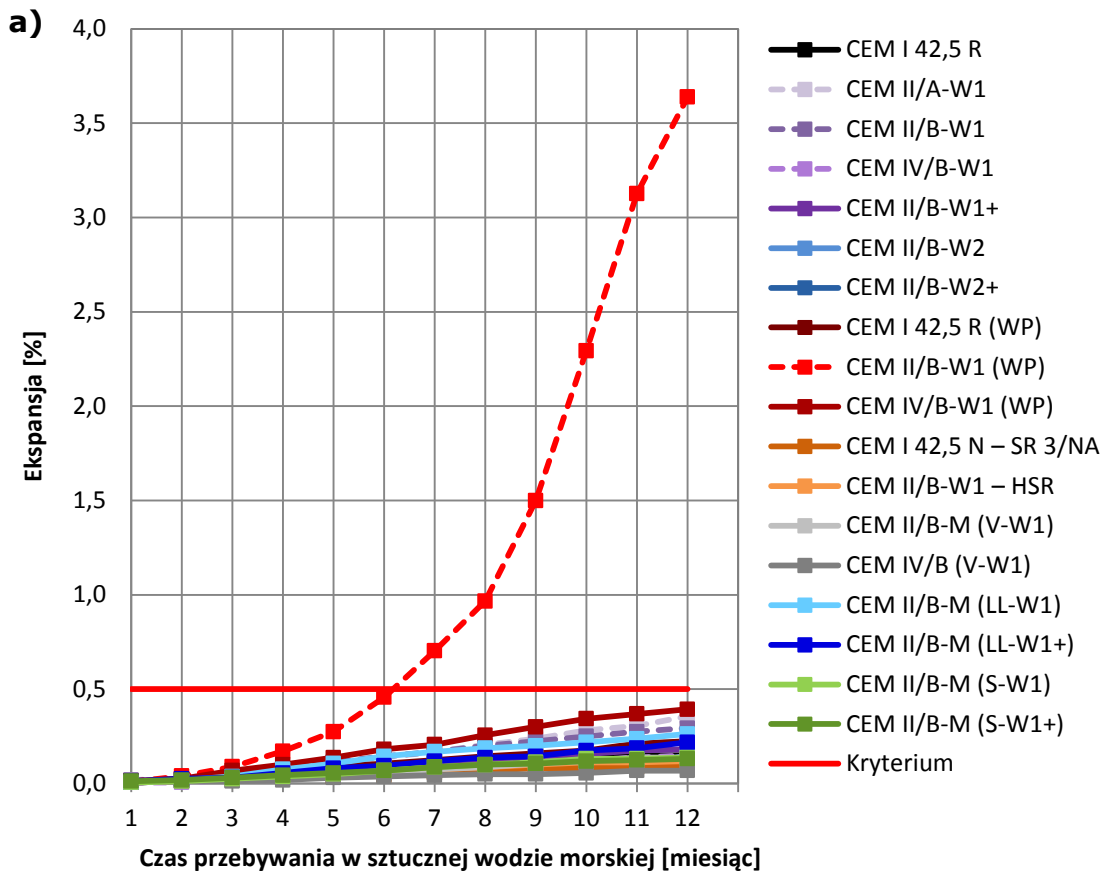
· · · · · — linia kropkowana – zaprawy z cementów, które uległy destrukcji przed zakończeniem badania
 - - - — linia przerywana – zaprawy z cementów o ekspansji $\leq 0,5\%$, które posiadały pęknięcia, złuszczenia lub spęcznienia
 — — — linia ciągła – zaprawy z cementów, które pomyślnie przeszły badanie



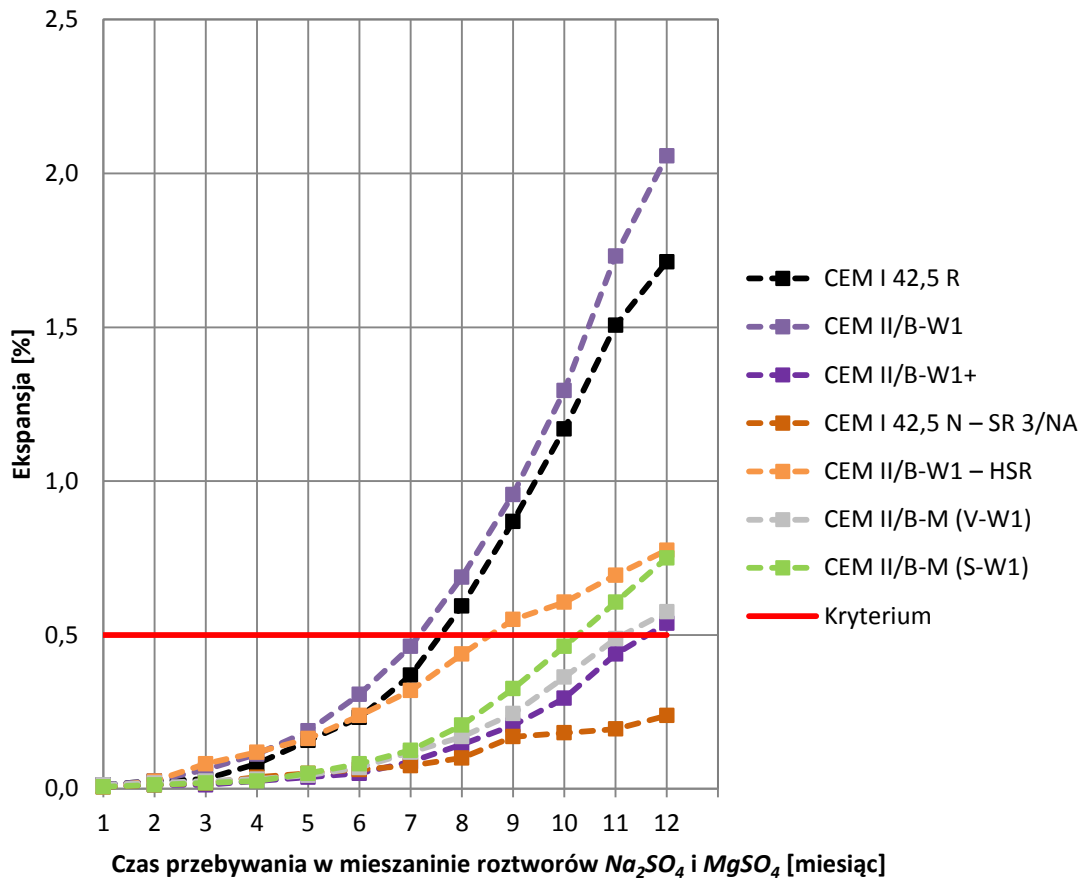
Rys. 70. Ekspansja w roztworze Na_2SO_4 zapraw:
 a) z wszystkich cementów, b) z cementów o ekspansji mniejszej niż 0,5%.



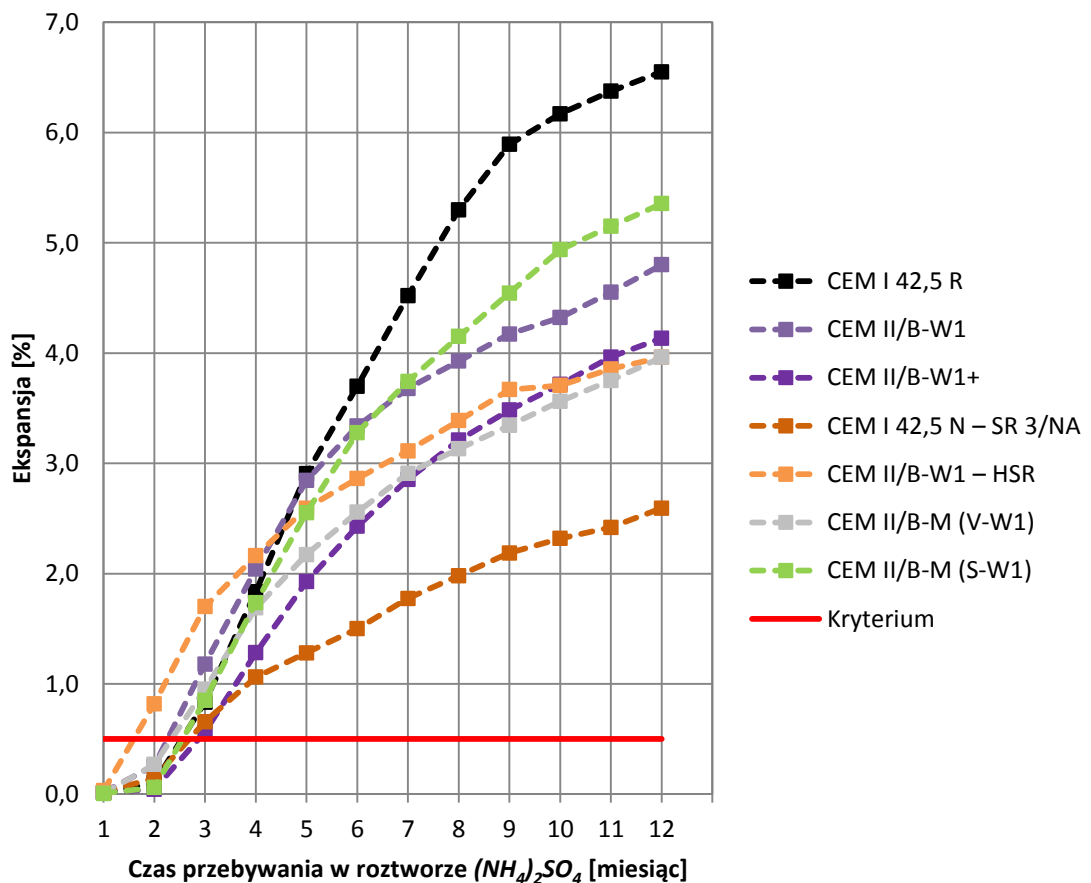
Rys. 71. Ekspansja w roztworze $MgSO_4$ zapraw:
 a) z wszystkich cementów, b) z cementów o ekspansji mniejszej niż 0,5%.



Rys. 72. Ekspansja w sztucznej wodzie morskiej zapraw:
 a) z wszystkich cementów, b) z cementów, które pomyślnie przeszły badanie.

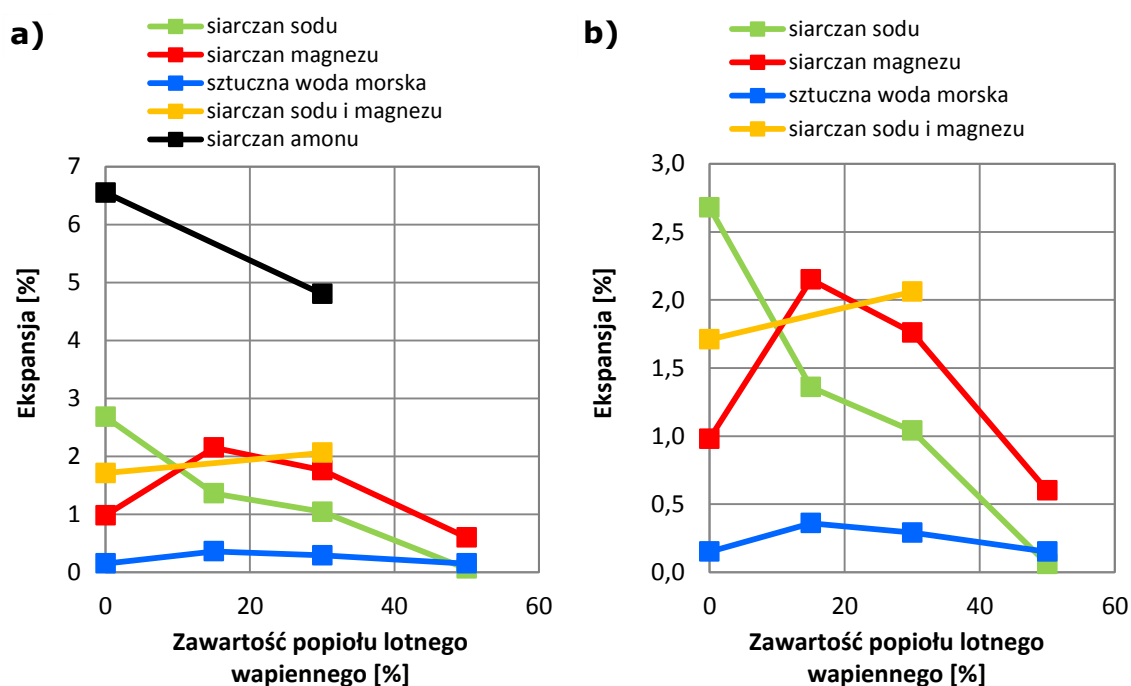


Rys. 73. Ekspansja zapraw w mieszaninie roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$.



Rys. 74. Ekspansja zapraw w roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

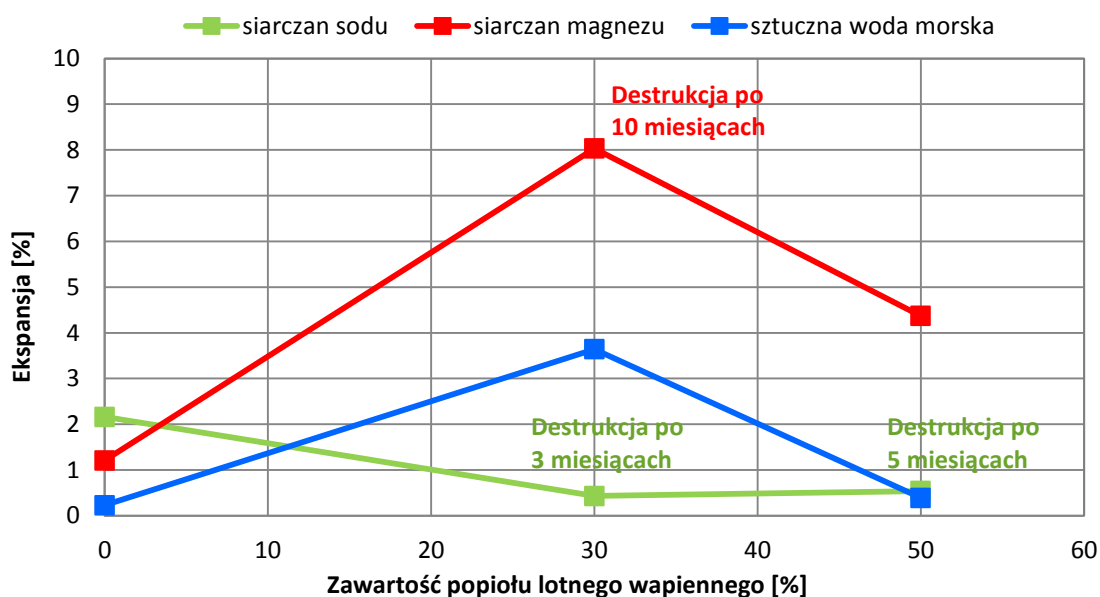
Analiza uzyskanych wyników badań pokazała, że wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na odporność na agresję siarczanową zależał od rodzaju roztworu agresywnego, rodzaju klinkieru z jakiego wykonano cement, rodzaju drugiego składnika nieklinkierowego wprowadzonego do składu cementu, odmiany oraz ilości stosowanego popiołu lotnego wapiennego. Gdy **popiół lotny wapienny w stanie dostawy W1 był jedynym składnikiem nieklinkierowym** w składzie cementu, to jego **wpływ na odporność na korozję siarczanową był niejednoznaczny**. Dla zapraw z cementów wykonanych z klinkieru 1, ekspansja po 12 miesiącach ekspozycji na roztwory Na_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$ (zielona i czarna linia na wykresie na Rys. 75) zmniejszyła się wraz ze wzrostem zawartości popiołu w składzie cementu. W pozostałych roztworach dopiero przy 50% zawartości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu, ekspansja zapraw była mniejsza niż dla zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1. Zaprawy z cementu, zawierającego 50% dodatków mineralnych: popiołu lotnego wapiennego lub popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego [CEM IV/B-W1 i CEM IV/B-M (V-W1)], charakteryzowały się od 2-krotnie do 10-krotnie mniejszą ekspansją niż zaprawy z cementów z 30% udziałem dodatku mineralnego [CEM II/B-W1 i CEM II/B-M (V-W1)].



Rys. 75. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na ekspansję po 12 miesiącach ekspozycji w różnych roztworach siarczanowych zapraw z cementów wykonanych z klinkieru 1 i z popiołem W1: a) we wszystkich roztworach, b) w roztworach, gdzie ekspansja < 3,0%.

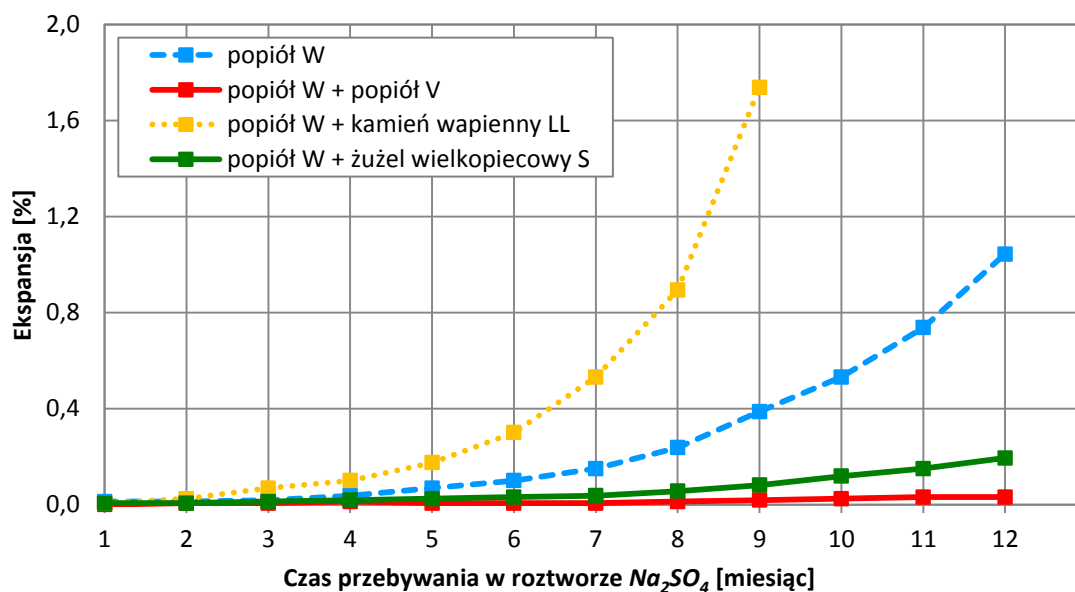
Natomiast dla zapraw z cementów wykonanych z klinkieru 2 ekspansja po 12 miesiącach, we wszystkich roztworach była zdecydowanie większa niż dla zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (WP) (Rys. 76). Warto jednak zauważyć, że wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego w ilości 50% pozwoliło na znaczne ograniczenie ekspansji zapraw, w stosunku do ekspansji zapraw z cementów zawierających, 30% popiołu lotnego wapiennego. Zaprawy z cementu zawierającego 30% popiołu lotnego wapiennego uległy destrukcji już po 3 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 (przy ekspansji równej 0,43%), natomiast w przypadku zastosowania cementu zawierającego 50% popiołu –

po 5 miesiącach (przy ekspansji równej 0,54%). Po 3 miesiącach zaprawa z cementu z 50% zawartością popiołu wykazała ekspansję równą 0,07%.

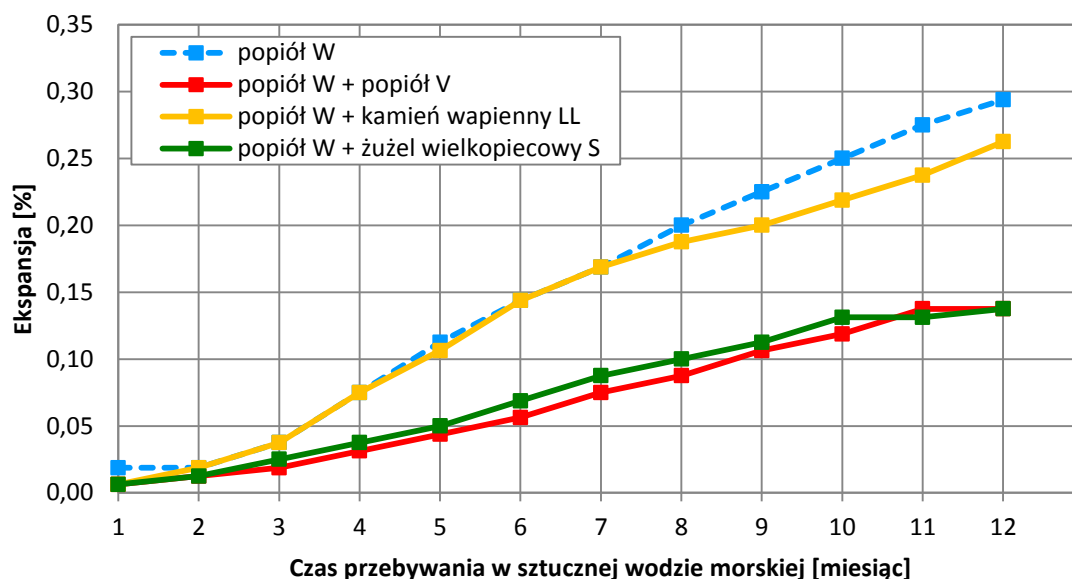


Rys. 76. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na ekspansję po 12 miesiącach ekspozycji, lub w momencie destrukcji w różnych roztworach siarczanowych zapraw z cementów z klinkieru 2 i z popiołem W1.

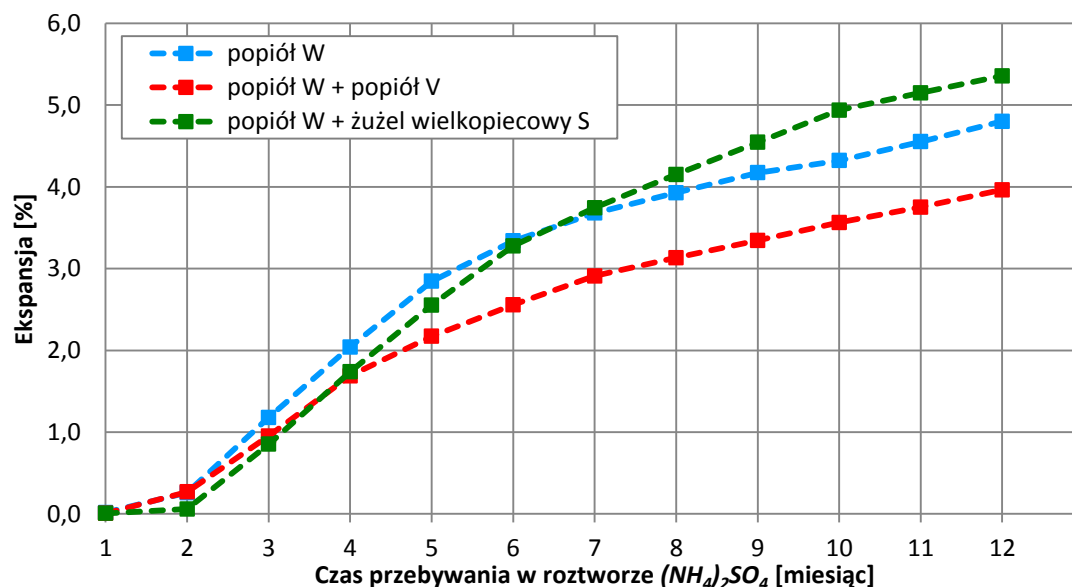
Z kolei **popiół lotny wapienny korzystnie wpłynął** na odporność na korozję siarczanową zapraw, gdy został **zastosowany w połączeniu z granulowanym żużlem wielkopieczowym lub popiołem lotnym krzemionkowym oraz po aktywacji mechanicznej**. Dla cementów wykonanych z jednego klinkieru (klinkieru 1), bardziej istotny wpływ na ekspansję zapraw niż ilość wprowadzonych składników mineralnych do składu cementu, miał rodzaju drugiego składnika nieklinkierowego. Na Rys. 77–79 przedstawiono ekspansję zapraw z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 i portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M, zawierających różne rodzaje drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu.



Rys. 77. Wpływ rodzaju drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu na ekspansję zapraw w roztworze Na_2SO_4 .



Rys. 78. Wpływ rodzaju drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu na ekspansję zapraw w sztucznej wodzie morskiej.



Rys. 79. Wpływ rodzaju drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu na ekspansję zapraw w roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

Dodatek zmielonego kamienia wapiennego nie poprawił odporności zapraw na korozję siarczanową w roztworach Na_2SO_4 i $MgSO_4$ (Rys. 77 i 71), natomiast w sztucznej wodzie morskiej zaprawy z cementów z jego dodatkiem wykazały nieznacznie mniejszą ekspansję niż zaprawy z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/A-W i CEM II/B-W (Rys. 78 i 72).

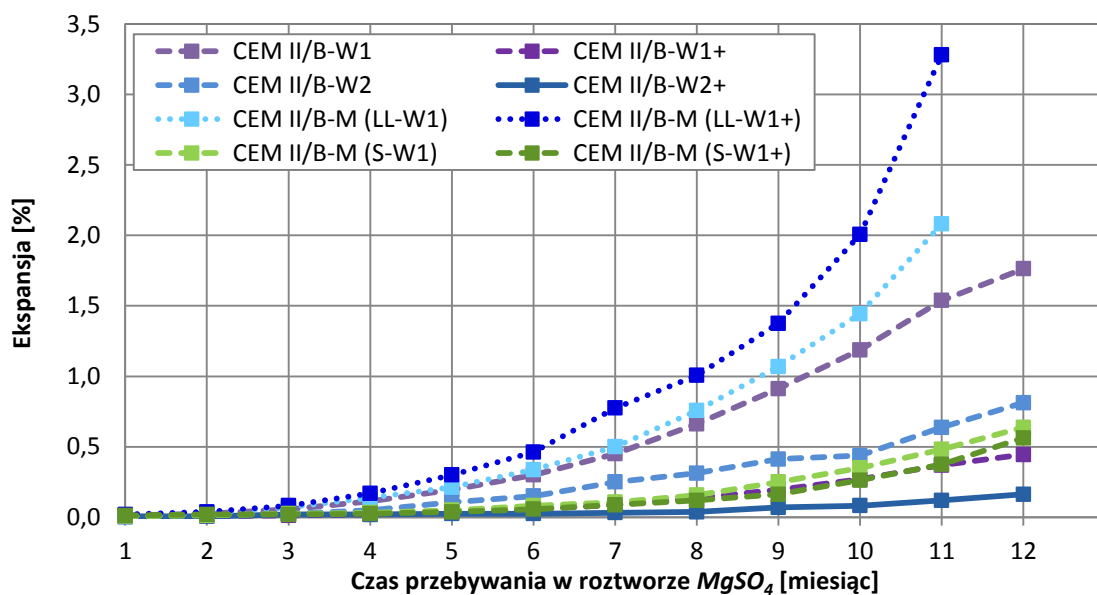
Zastąpienie w składzie cementu części popiołu lotnego wapiennego w stanie dostawy W1 granulowanym żużlem wielkopiecowym lub popiołem lotnym krzemionkowym pozwoliło na zwiększenie odporności zapraw na korozję siarczanową we wszystkich rodzajach roztworów agresywnych (Rys. 77–79 oraz Rys. 71 i 73). Spośród zapraw z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 i portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (przedstawionych na Rys. 77–79), najwyższą odporność na agresję siarcza-

nową uzyskały zaprawy wykonane z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B (V-W1), gdzie wprowadzono po 15% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego. Jej ekspansja wyniosła 0,03, 0,46 i 0,14% odpowiednio w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej, 0,58% – w mieszaninie roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$ (Rys. 73) oraz 3,96% – w roztworze $(NH_4)_2SO_4$ (Rys. 79).

Kurdowski [75] stwierdził, że gdy w zaczynie obecne są nieprzereagowane ziarna spoiwa, to hydratyzując w późniejszym czasie wypełniają one mikrospękania powstałe podczas procesów korozyjnych i dochodzi do zahamowania procesów niszczenia betonu. Taka sytuacja występuje w przypadku cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego, podobne procesy mogą zachodzić dla cementów z dodatkiem popiołów lotnych [53, 54, 59, 75].

Dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego również charakteryzował się korzystnym wpływem na odporność zapraw na agresję siarczanową, porównywalnym z popiołem lotnym krzemionkowym (Rys. 77–79 oraz Rys. 71 i 73). Jedynym wyjątkiem była zaprawa z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1), której ekspansja po 12 miesiącach przebywania w roztworze siarczanu amonu wzrosła o ponad 0,5% w stosunku do zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 i wyniosła 5,36% (Rys. 79).

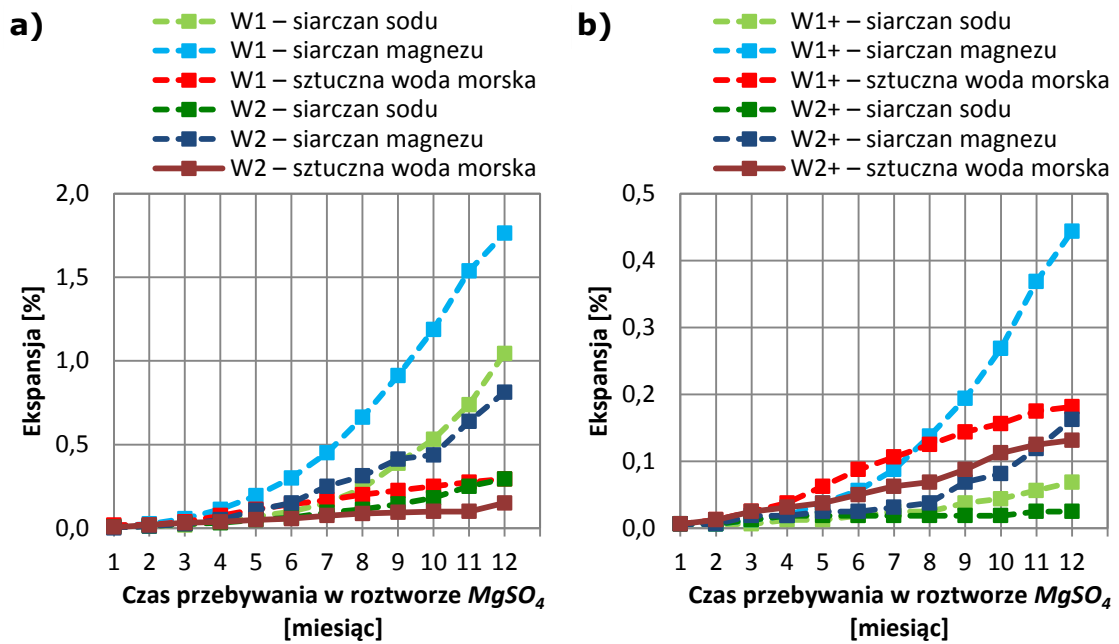
Spośród wszystkich badanych zapraw, najlepszą odpornością na agresję siarczanową charakteryzowała się zaprawa z cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W1), zawierającego po 25% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego. Jej ekspansja wyniosła 0,03, 0,05 i 0,07% odpowiednio w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ oraz w sztucznej wodzie morskiej (Rys. 70–72) i była zdecydowanie niższa od wartości 0,5%, którą w normie PN-B-19707:2013-10 [100] uznano za kryterium. Próbki zapraw nie spęczniały, a na ich powierzchni nie było żadnych pęknięć lub złuszczeń. Zatem cement pucolanowy CEM IV/B (V-W1) można uznać za w pełni odporny na siarczany w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ oraz w sztucznej wodzie morskiej. Przeprowadzone badania potwierdziły tezę zaproponowaną w raporcie American Concrete Institute [1], że popioły lotne krzemionkowe (klasy F wg ASTM C 618 [8]) w większym stopniu poprawiają odporność na korozję siarczanową niż popioły lotne wapienne (klasy C wg ASTM C 618 [8]).



Rys. 80. Wpływ zmielenia popiołu lotnego wapiennego na ekspansję zapraw w roztworze $MgSO_4$.

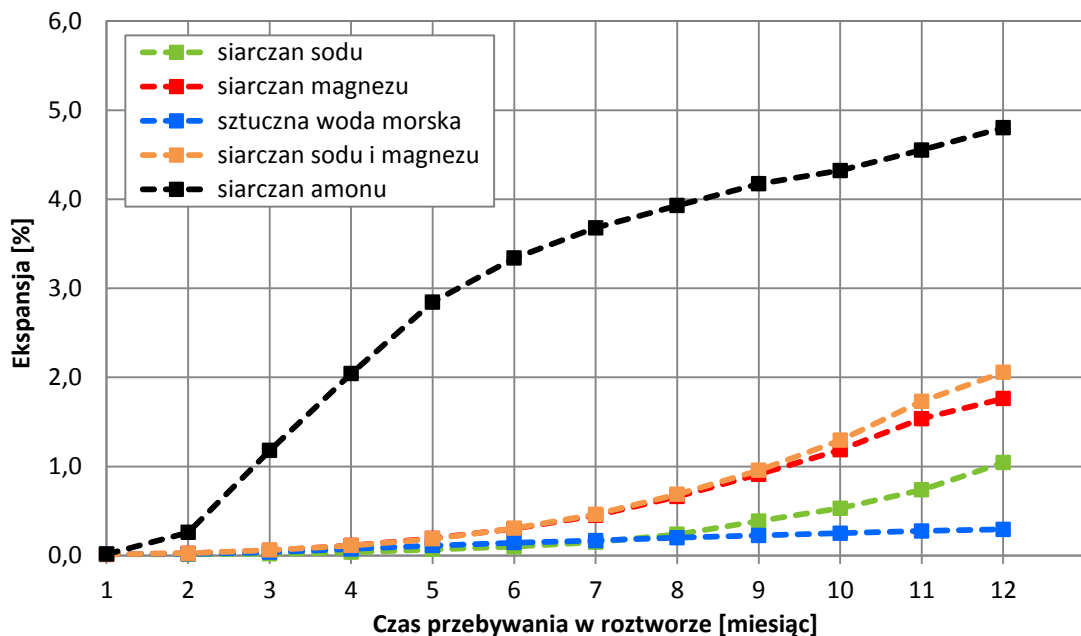
Aktywacja mechaniczna (zmielenie) popiołu lotnego wapiennego korzystnie wpłynęła na ograniczenie ekspansji badanych zapraw, co zgadza się z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [1, 28]. Tylko w przypadku zastosowania zmielonego popiołu lotnego wapiennego, w połączeniu ze zmielonym kamieniem wapiennym, ekspansja zapraw wzrosła w roztworze siarczanu magnezu (Rys. 80). Natomiast w roztworze siarczanu sodu ekspansja nie zwiększyła się, lecz próbki zaprawy o 4 tygodnie wcześniej uległy destrukcji (Rys. 70). Zaprawy z cementów portlandzkich wieloskładnikowych, zawierających zmielony popiół lotny wapienny: CEM II/B-W1+, CEM II/B-W2+ i CEM II/B-M (S-W1+), osiągnęły porównywalną ekspansję do zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W1) – drugiego, po cemencie pucolanowym CEM IV/B (V-W1), najbardziej odpornego na siarczany. Poprawę odporności na agresję siarczanową należy wiązać z wyższą aktywnością zmielonego popiołu lotnego wapiennego, która pozwoliła na lepsze doszczelnienie mikrostruktury stwardniałej matrycy cementowej [47, 49, 53, 54].

Porównując ekspansję próbek z cementów portlandzkich popiołowych z popiołem lotnym wapiennym w stanie dostawy CEM II/B-W1 i CEM II/B-W2 oraz aktywowanym mechanicznie CEM II/B-W1+ i CEM II/B-W2+, zauważono wzrost odporności na działanie siarczanów, gdy zastosowano popiół z 2 partii (Rys. 81). Analizując skład chemiczny (Tab. 4) i fazowy (Tab. 6) popiołów W1 i W2 stwierdzono, że popiół z partii 2 zawierał więcej reaktywnej krzemionki $SiO_{2\text{reak}}$ i fazy amorficznej w swoim składzie chemicznym. Wraz ze wzrostem tych składników w składzie popiołu, ekspansja zapraw zmniejszyła się w każdym z roztworów korozyjnych. Warto zauważyć, że zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W2+ osiągnęła porównywalną odporność na korozję siarczanową do cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W1), o najwyższej odporności na agresję jonów SO_4^{2-} . Wysoka zawartość reaktywnej krzemionki $SiO_{2\text{reak}}$ i zdecydowanie wyższa zawartość fazy szklistej w popiele W2 (równa 48,6%) w porównaniu do popiołu W1 (Tab. 6) powoduje, że popiół W2, pod względem właściwości, bliższy był popiołom lotnym krzemionkowym niż popiół W1.



Rys. 81. Ekspansja zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W i CEM II/B-W+ z popiołem W1 lub W2: a) w stanie dostawy, b) po zmieleniu.

W przypadku cementów wyprodukowanych z tego samego klinkieru (klinkieru 1), jednym z najważniejszych czynników wpływających na szybkość korozji siarczanowej był rodzaju kationu (rodzaju roztworu) towarzyszącego jonom SO_4^{2-} . Na Rys. 82 przedstawiono ekspansję zapraw z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 w różnych roztworach siarczanowych i w sztucznej wodzie morskiej.

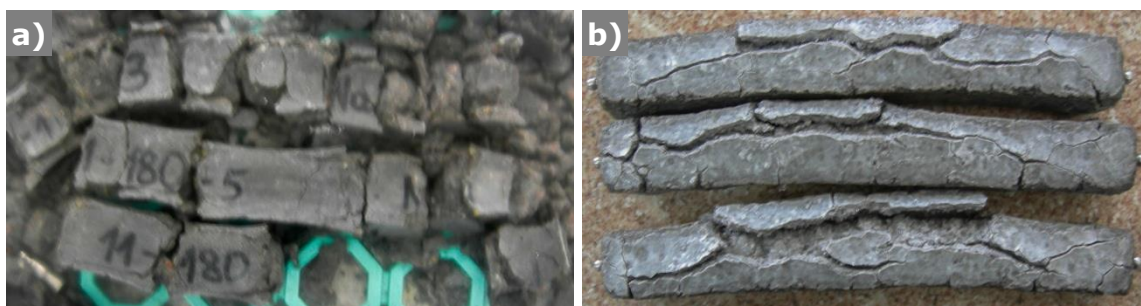


Rys. 82. Wpływ rodzaju roztworu na ekspansję zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1 i z popiołem W1.

Wszystkie badane zaprawy charakteryzowały się największą ekspansją w roztworze $(NH_4)_2SO_4$. Ekspansja malała wg szeregu: $NH_4^+ > \text{mieszanina } Mg^{2+} \text{ i } Na^+ > Mg^{2+} > Na^+ > \text{ sztuczna woda morska}$, co koreluje z danymi literaturowymi [39, 75, 88]. Duża ekspansja w roztworach siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$ spowodowana jest wydzielaniem się gazowego amoniaku NH_3 w trakcie reakcji korozyjnych. Z kolei korozja w mieszaninie roztwo-

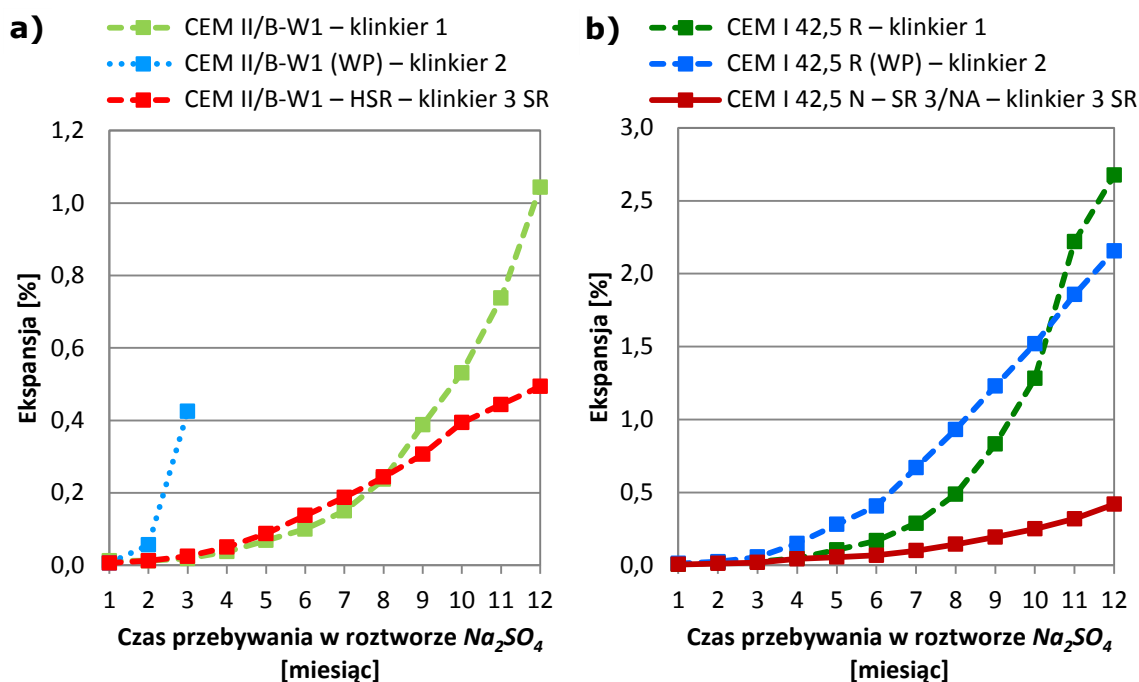
rów Na_2SO_4 i $MgSO_4$ przebiegała podobnie jak w roztworze $MgSO_4$, przy czym ekspansja była większa niż w roztworze tylko siarczanu magnezu. Ekspansja w sztucznej wodzie morskiej była zdecydowanie mniejsza niż w roztworach siarczanowych. Wg Neville'a [88] ekspansja w wodzie morskiej jest mniejsza z powodu obecności jonów chlorkowych. Mniejsza agresywność wody morskiej, o takim samym stężeniu SO_4^{2-} jak roztwór $MgSO_4$, spowodowana jest większą rozpuszczalnością ettringitu i gipsu w roztworach chlorkowych. Zatem powstający ettringit nie jest ekspansywny, lecz może być wypłukiwany przez wodę morską [46, 88]. Nie ma zgodności, co jest główną przyczyną niszczenia betonu narażonego na działanie wody morskiej. Regourd [123] uważa, że powstawanie ekspansywnego ettringitu jest decydujące, podczas gdy Mehta [83] przypisuje główną rolę jonom magnezowym i chlorkowym.

Wyjątek od tej prawidłowości zaobserwowano dla zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (LL-W1) i CEM II/B-M (LL-W1+), zawierających zmielony kamień wapienny lub cementów wykonanych z klinkieru 2: CEM II/B-W1 (WP) i CEM IV/B-W1 (WP). W tym przypadku najbardziej agresywnym roztworem okazał się roztwór siarczanu sodu. Próbkę z zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1+) uległy destrukcji po 8 miesiącach korozji, natomiast z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 – po 3 miesiącach. Dla tych samych zapraw w roztworze $MgSO_4$ destrukcja nastąpiła, odpowiednio po: 11 i 9 miesiącach. Rys. 83 przedstawia wygląd zniszczonych beleczek zaprawy z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) i portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1+).



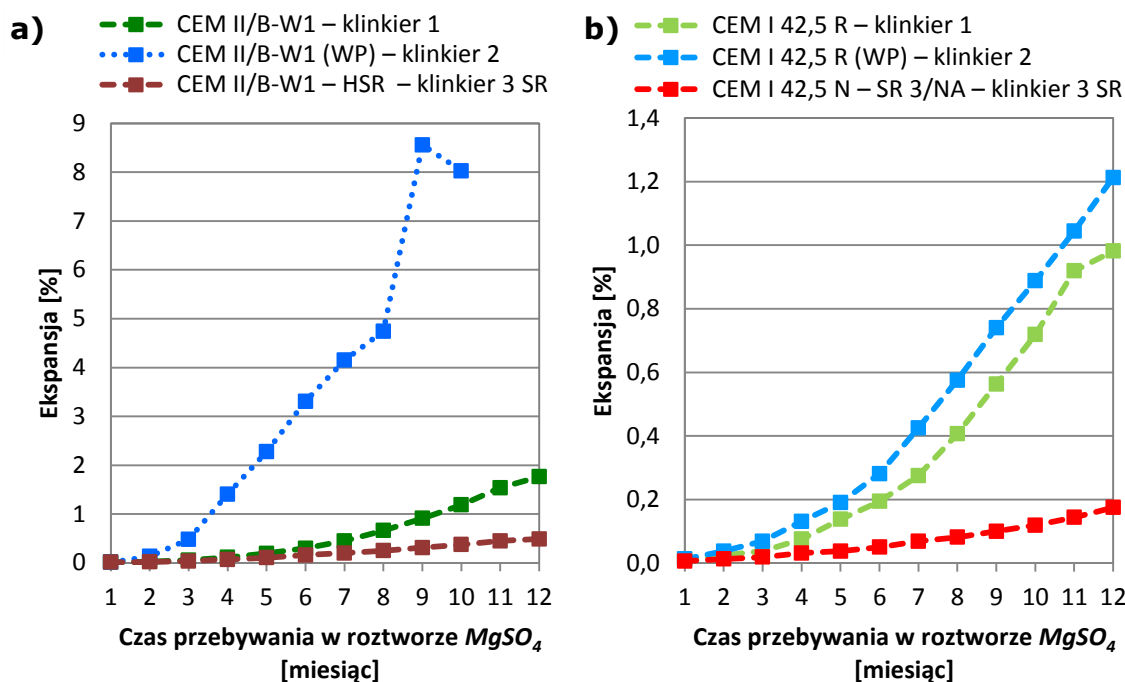
Rys. 83. Wygląd beleczek zaprawy z cementu:

- a) portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) po 3 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 ,
- b) portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1+) po 11 miesiącach w roztworze $MgSO_4$.



Rys. 84. Wpływ rodzaju klinkieru na odporność na agresję siarczanową w roztworze Na_2SO_4 zapraw z cementów: a) portlandzkich popiołowych CEM II/B-W z popiołem W1, b) portlandzkich CEM I.

Podobnie, jak to miało miejsce w badaniu przenikalności jonów chlorkowych i karbonatyzacji, zaobserwowano wpływ rodzaju klinkieru na odporność na agresję siarczanową. W przypadku korozji siarczanowej rodzaj użytego klinkieru był istotnym czynnikiem, wpływającym na odporność na ten rodzaj agresji. Na Rys. 84a i 85a przedstawiono ekspansję zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W1, wykonanych z różnych klinkierów portlandzkich i poddanych oddziaływaniu roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$, a na Rys. 84b i 85b – ekspansję zapraw odniesienia z odpowiadających im cementów portlandzkich CEM I. Zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP), wykonanego z klinkieru 2 (o zawartości C_3A równej 8,9%), najszybciej uległa destrukcji spośród wszystkich badanych zapraw, bo już po 3 miesiącach w roztworze siarczanu sodu i po 9 miesiącach w roztworze siarczanu magnezu. Po roku badania, spośród tych trzech zapraw, zaprawa z cementu z klinkieru 3 (spełniającego wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [105] dla klinkieru do produkcji cementów odpornych na siarczany SR) wykazała najmniejszą ekspansję we wszystkich roztworach korozyjnych. Zatem ograniczenie ilości fazy C_3A skutkuje otrzymaniem cementu odpornego na siarczany, jednak nie jest to jedyny czynnik wpływający na odporność zapraw na agresję siarczanową. Zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1 (o zawartości C_3A równej 10,1% – teoretycznie nieodpornego na działanie jonów siarczanowych) przez pierwsze 8 miesięcy w roztworze Na_2SO_4 charakteryzowała się mniejszą ekspansją niż zaprawa z cementu z siarczanoodpornego klinkieru 3 (Rys. 84a).



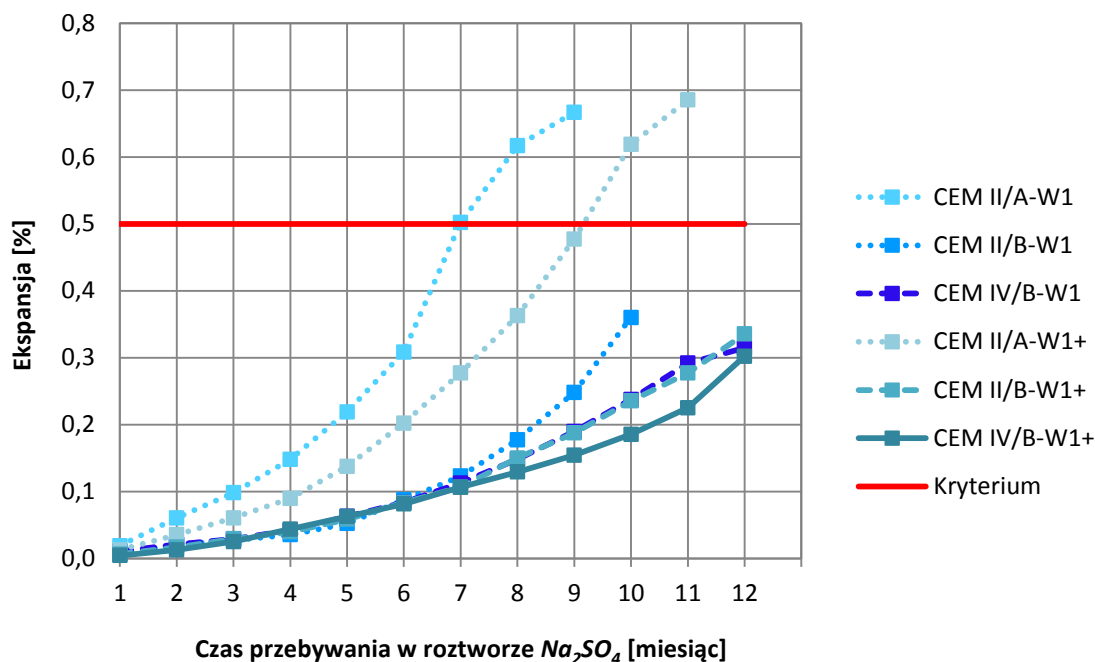
Rys. 85. Wpływ rodzaju klinkieru na odporność na agresję siarczanową w roztworze $MgSO_4$ zapraw z cementów: a) portlandzkich popiołowych CEM II/B-W z popiołem W1, b) portlandzkich CEM I.

Podobne trendy zaobserwowano dla zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I. Zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (WP) z klinkieru 2 charakteryzowała się największą ekspansją, natomiast dla cementu z klinkieru 3 (który spełniał wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [105] dla klinkieru do produkcji cementów siarczano-odpornych SR) ekspansja zaprawy nie przekroczyła wartości 0,5% (określonej jako kryterium w normie PN-B-19707:2013-10 [100]), a na powierzchni próbek nie było żadnych rys czy innych uszkodzeń. Nie zaobserwowano zależności pomiędzy składem chemicznym i mineralnym stosowanych klinkierów a podatnością zapraw na korozję siarczanową.

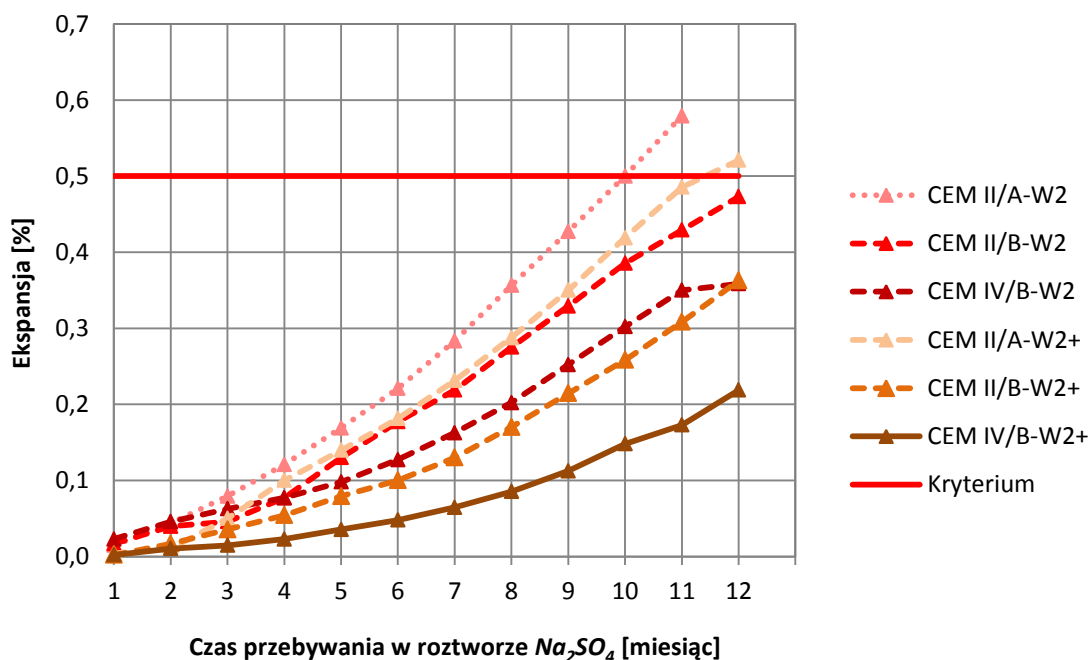
Mehta [83] uważa, że poprawa odporności na agresję siarczanową kompozytów cementowych zawierających popiół lotny zależy od zawartości i odmiany polimorficznej faz glinianowych obecnych w klinkierze oraz od czasu ekspozycji na medium agresywne. W klinkierze, zawierającym odmianę regularną C_3A , tworzy się więcej ettringitu wtórnego (odpowiadającego za zniszczenie kompozytu) niż w klinkierze, zawierającym odmianę jednoskośną lub rombowa.

7.1.2. Badanie prowadzone w temperaturze 8°C

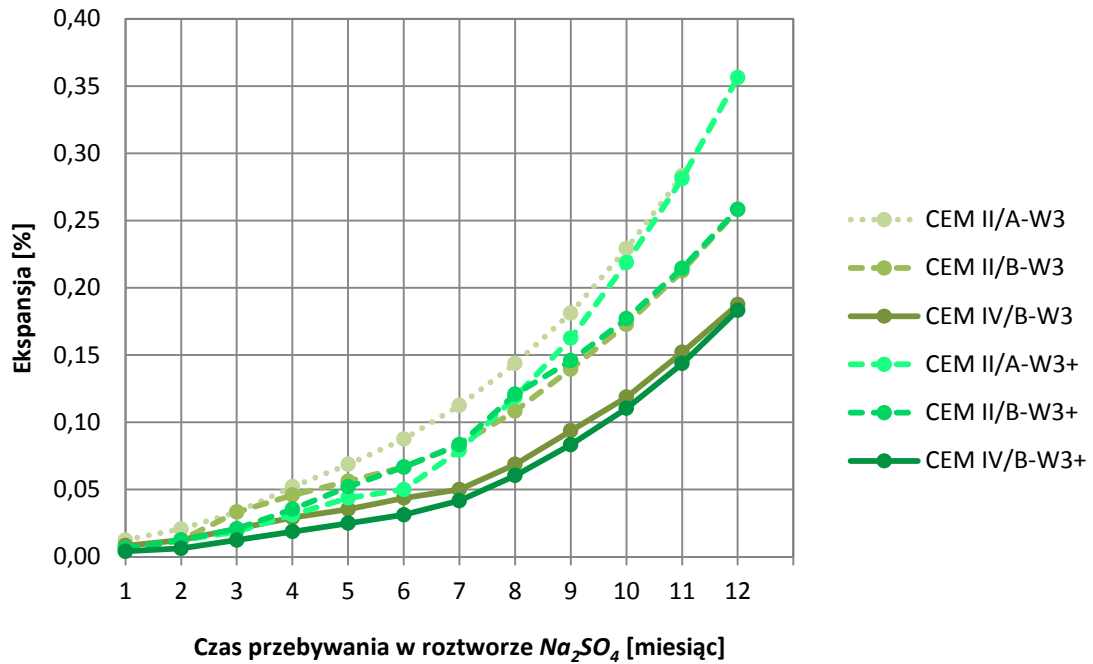
Na Rys. 86–88 porównano ekspansję zapraw, przebywających w roztworach siarczanowych w temperaturze 8°C, wykonanych z cementów portlandzkich popiołowych i pucolanowych CEM II/A-W, CEM II/B-W i CEM IV/B-W oraz CEM II/A-W+, CEM II/B-W+ i CEM IV/B-W+, zawierających popioły lotne wapienne z trzech partii o różnym składzie chemicznym (Tab. 4) i fazowym (Tab. 6). Próbkę w badaniu prowadzonym w temperaturze 8°C poddano działaniu jedynie roztworu siarczanu sodu Na_2SO_4 . Wszystkie badane cementy wykonano z klinkieru 1 (Tab. 19).



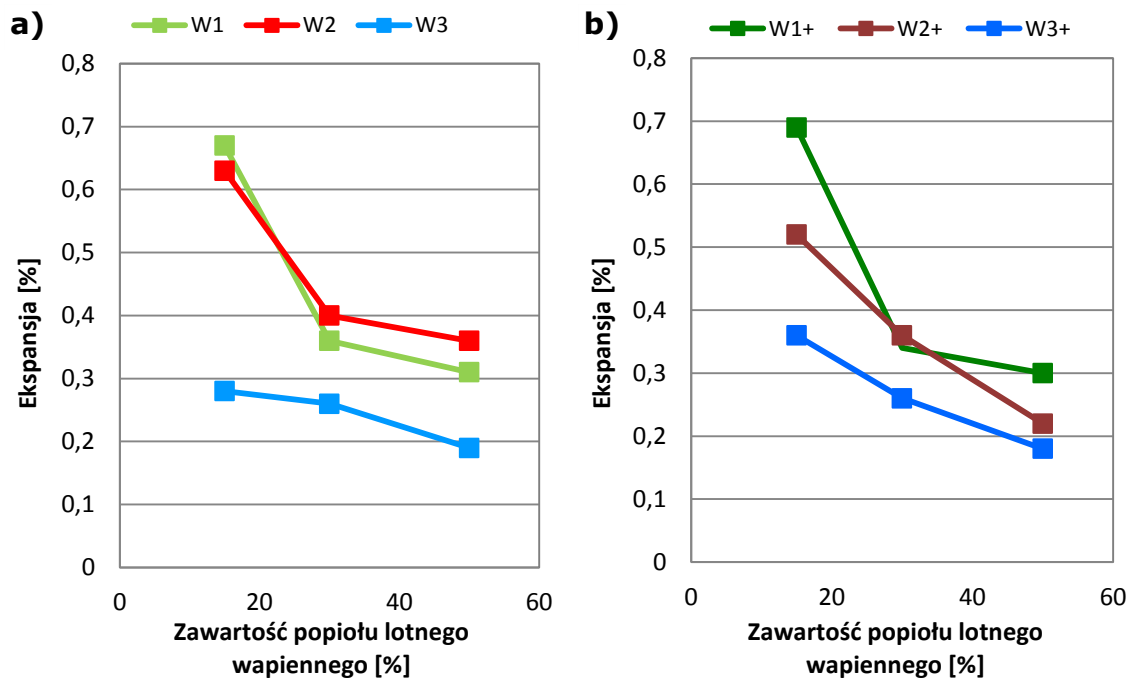
Rys. 86. Ekspansja zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem W1 badana w temperaturze 8°C.



Rys. 87. Ekspansja zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem W2 badana w temperaturze 8°C.



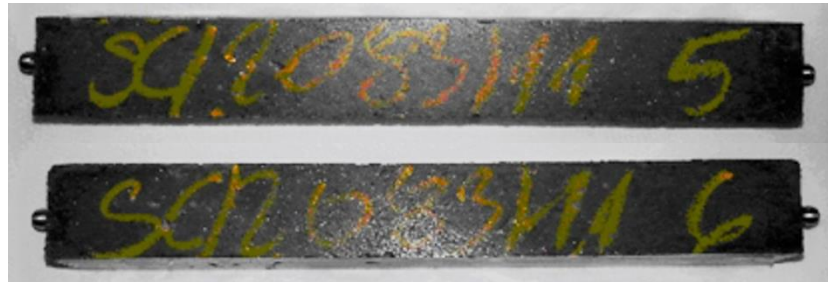
Rys. 88. Ekspansja zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem W3 badana w temperaturze 8°C.



Rys. 89. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na ekspansję po 12 miesiącach ekspozycji w temperaturze 8°C, w roztworze Na_2SO_4 zapraw z cementów z klinkieru 1 i popiołów z trzech partii: a) w stanie dostawy, b) po aktywacji mechanicznej.

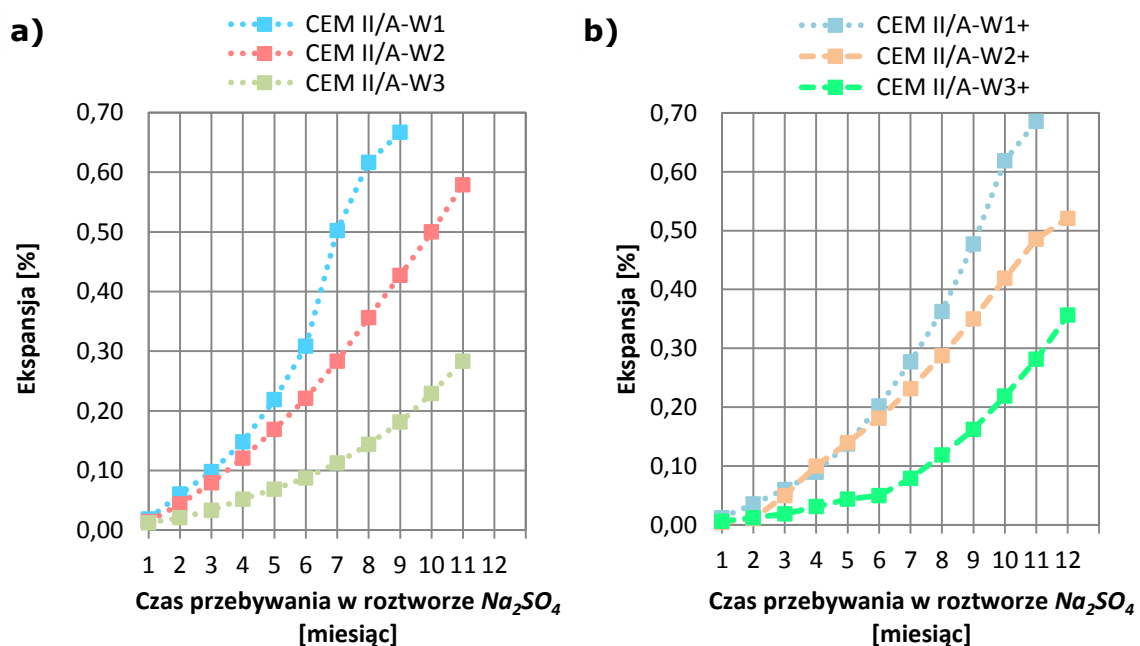
Zaobserwowano, że **wzrost ilości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu przyczynił się do ograniczenia ekspansji zapraw** (Rys. 89). Zaprawy z cementów pułcanowych CEM IV/B-W i CEM IV/B-W+, zawierających 50% popiołu lotnego wapiennego, charakteryzowały się około 2-krotnie mniejszą ekspansją niż zaprawy z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W i CEM II/B-W+, z 30% udziałem popiołu w składzie cementu. Zastosowanie aktywowanego mechanicznie (zmielonego) popiołu lotnego wapiennego W+ pozwoliło na dalsze podniesienie odporności na korozję siarcza-

nową. Cztery cementy pucolanowe: CEM IV/B-W1+, CEM IV/B-W2+, CEM IV/B-W3 i CEM IV/B-W3+ można zaliczyć do grupy cementów siarczanoodpornych w temperaturze 8°C. Spośród wszystkich badanych zapraw najlepszą odporność na agresję siarczanową charakteryzowała się zaprawa z cementu pucolanowego CEM IV/B-W3+, zawierającego 50% zmielonego popiołu lotnego wapiennego z partii 3. Jej ekspansja wyniosła 0,18% w roztworze Na_2SO_4 i była zdecydowanie niższa od wartości 0,5%, którą w normie PN-B-19707:2013-10 [100] uznano za kryterium (Rys. 89b). Próbkki z tej zaprawy nie spęcały, a na ich powierzchni nie było żadnych pęknięć ani złuszczeń (Rys. 90).



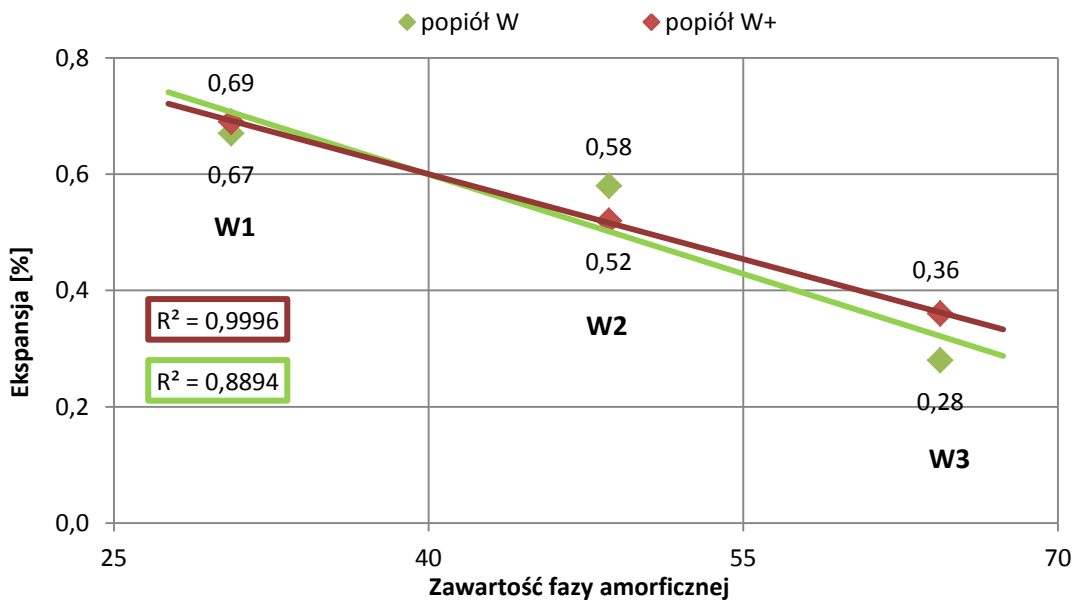
Rys. 90. Wygląd beleczek z cementu pucolanowego CEM IV/B-W3+ po zakończeniu badania w temperaturze 8°C.

Porównując ekspansję zapraw z cementów portlandzkich popiołowych, z popiołem lotnym wapiennym w stanie dostawy CEM II/B-W1, CEM II/B-W2 i CEM II/B-W3 oraz po aktywacji mechanicznej CEM II/B-W1+, CEM II/B-W2+ i CEM II/B-W3+, zauważono wzrost odporności na działanie siarczanów w następującym szeregu: W1 < W2 < W3 (Rys. 91). Najmniejszą odporność na korozję siarczanową wykazały zaprawy z cementów zawierających popiół lotny wapienny z 1 partii W1, natomiast ekspansja zapraw z cementów z popiołem z 3 partii W3 była około 2 razy mniejsza niż dla popiołu W1. Należy zaznaczyć, że zaprawy z cementów z popiołem w stanie dostawy W1, W2 i W3 uległy destrukcji przed zakończeniem badania (Rys. 91a).

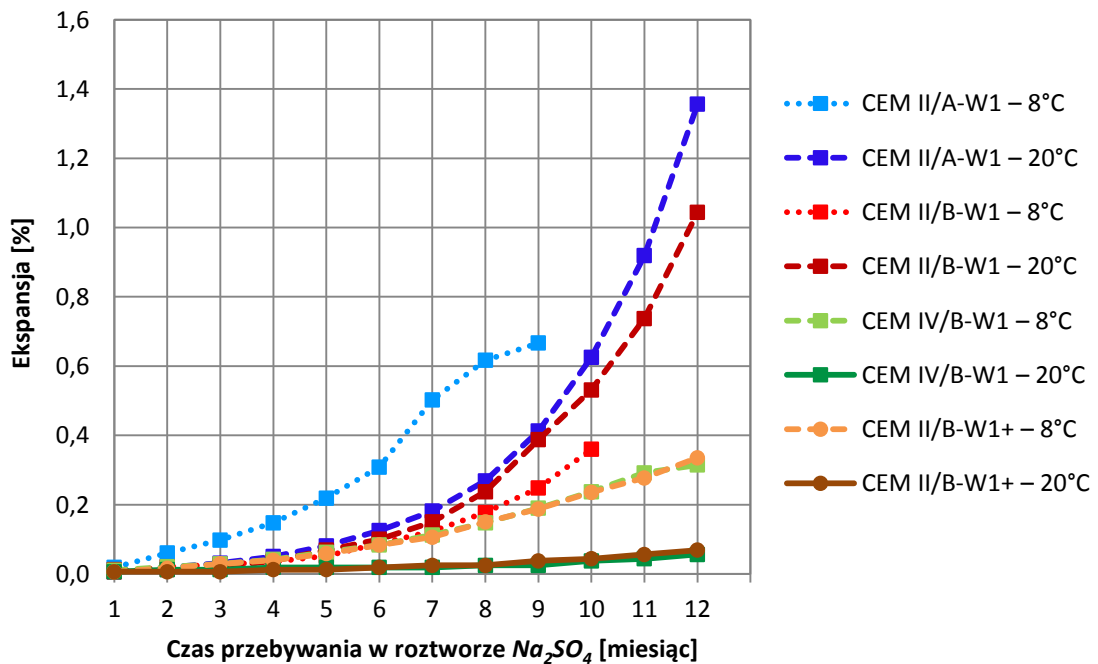


Rys. 91. Ekspansja w temperaturze 8°C zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/A-W z popiołem lotnym wapienny z różnych partii: a) w stanie dostawy, b) po zmieleniu.

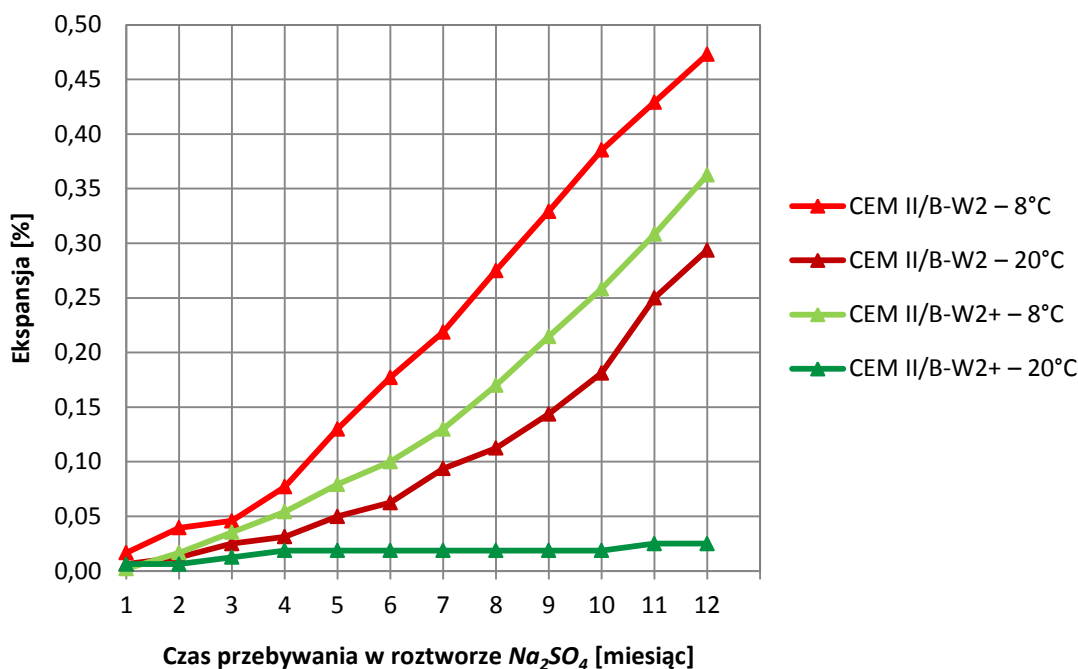
Analizując skład chemiczny (Tab. 4) i fazowy (Tab. 6) popiołów W1, W2 i W3 stwierdzono, że ekspansja zapraw zależała od zawartości fazy amorficznej w składzie popiołu lotnego wapiennego. Wraz ze wzrostem jej ilości w składzie popiołu ekspansja zapraw zmniejszyła się (Rys. 92). Popiół z 3 partii w stanie dostawy W3, o zawartości fazy amorficznej równej 64,4%, spowodował zmniejszenie ekspansji o 0,39%, natomiast po zastosowaniu zmielonego popiołu W3+ redukcja ekspansji wyniosła 0,33% w stosunku do zapraw, wykonanych z cementów z popiołem W1 i W1+. Wysoka zawartość reaktywnej krzemionki $SiO_{2\text{ reak}}$ (równej 35,3%) i zdecydowanie wyższa zawartość fazy szklistej w popiele W3 w porównaniu do popiołu W1 (Tab. 6) spowodowała, że popiół W3, pod względem właściwości, był bliższy popiołom lotnym krzemionkowym niż popiół W1.



Rys. 92. Wpływ zawartości fazy szklistej w popiołach lotnych wapiennych na ekspansję zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/A-W.



Rys. 93. Ekspansja zapraw z cementów z klinkieru I i z popiołem W1, w temperaturze 8°C lub 20°C.



Rys. 94. Ekspansja zapraw z cementów z klinkieru 1 i z popiołem W2, w temperaturze 8°C lub 20°C.

Na Rys. 93 i 94 porównano wielkość ekspansji zapraw badanych w temperaturze 8°C lub 20°C. Korozja siarczanowa stanowi swojego rodzaju wyjątek, gdyż przyspiesza w niskich temperaturach. Jak można zaobserwować, ekspansja zapraw w temperaturze 8°C zwiększyła się i dla zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/A-W1 i CEM II/B-W1 doszło do destrukcji, odpowiednio po: 9 i 10 miesiącach.

7.2. Spadki wytrzymałości

7.2.1. Badanie prowadzone w temperaturze 20°C

W Tab. 31 i 32 przedstawiono spadki wytrzymałości na zginanie i ściskanie, jakimi charakteryzowały się zaprawy po 3, 6, 12, 18 i 24 miesiącach przebywania w roztworach agresywnych. Badanie odporności na korozję siarczanową przeprowadzono w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej dla 14 cementów. W Tab. 32 kolorem czerwonym, zielonym oraz niebieskim oznaczono zaprawy, które odpowiednio po: 12, 18 i 24 miesiącach, charakteryzowały się spadkami wytrzymałości na ściskanie mniejszymi niż 20% – wartość tę przyjęto jako kryterium odporności na korozję siarczanową. Natomiast w Tab. 31 i 32 pogrubioną czcionką oznaczono próbki zaprawy, na powierzchni których nie zaobserwowano żadnych rys, złuszczeń lub spęczeń. Z kolei kursywą w Tab. 31 i 32 oznaczono czas, po którym próbki uległy destrukcji.

Odporność na agresję siarczanową badaną wg metody CEN/TC 51/WG12/TG1 [23], podobnie jak przypadku badań wg PN-B-19707:2013-10 [100], zależała od rodzaju roztworu agresywnego, rodzaju klinkieru z jakiego wykonano cement, rodzaju drugiego składnika nieklinkierowego wprowadzonego do składu cementu, postaci w jakiej stosowano popiół lotny wapienny (w stanie dostawy oraz po aktywacji mechanicznej) oraz od ilości popiołu lotnego wapiennego.

Tab. 31. Spadki wytrzymałości na zginanie zapraw z cementów z popiołem W1 i z klinkieru 1, 2 lub 3, w temperaturze 20°C badanych wg CEN/TC 51/WG12/TG1 [23].

Rodzaj cementu	Rodzaj roztworu	Spadki wytrzymałości na zginanie [%]				
		3 mies.	6 mies.	12 mies.	18 mies.	24 mies.
CEM I 42,5 R	Na_2SO_4	-15 ¹⁾	-26	-14 ²⁾	0	52
CEM II/A-W1		-14	-2	-4	58	20 mies. ³⁾
CEM II/B-W1		-13	-14	-11	5	30
CEM IV/B-W1		-1	-8	-19	-13	3
CEM II/B-W1+		-15	-15	-12	-18	-8
CEM II/B-M (V-W1)		-15	-16	-19	-12	-4
CEM IV/B (V-W1)		-9	-22	-17	-21	-10
CEM II/B-M (LL-W1)		-17	10	8	14 mies.	-
CEM II/B-M (LL-W1+)		-10	10	92	14 mies.	-
CEM II/B-M (S-W1)		-19	-17	-11	-12	-12
CEM II/B-M (S-W1+)		-10	-11	-14	-1	12
CEM II/B-W1 (WP)		-21	100	6 mies.	-	-
CEM IV/B-W1 (WP)		2	-1	8 mies.	-	-
CEM II/B-W1 – HSR		-26	13	11	6	26
CEM I 42,5 R		$MgSO_4$	-17	-9	7	62
CEM II/A-W1	-8		-1	34	69	97
CEM II/B-W1	-11		2	31	65	67
CEM IV/B-W1	-8		10	12	17	49
CEM II/B-W1+	-1		1	9	21	27
CEM II/B-M (V-W1)	-15		-11	-1	2	19
CEM IV/B (V-W1)	-10		-12	-3	-11	-3
CEM II/B-M (LL-W1)	-11		28	93	16 mies.	-
CEM II/B-M (LL-W1+)	1		14	78	16 mies.	-
CEM II/B-M (S-W1)	-14		0	22	39	36
CEM II/B-M (S-W1+)	-6		-7	28	19	25
CEM II/B-W1 (WP)	94		95	10 mies.	-	-
CEM IV/B-W1 (WP)	84		100	100	96	100
CEM II/B-W1 – HSR	-20		7	35	41	37
CEM I 42,5 R	Sztuczna woda morska		-11	-49	-22	-1
CEM II/A-W1		-3	-6	5	8	20
CEM II/B-W1		-16	-10	-8	8	34
CEM IV/B-W1		-22	-14	-13	-15	-9
CEM II/B-W1+		-18	-14	0	-9	-16
CEM II/B-M (V-W1)		-18	-16	-10	-1	11
CEM IV/B (V-W1)		-15	-31	-23	-24	-18
CEM II/B-M (LL-W1)		-14	-6	100	67	74
CEM II/B-M (LL-W1+)		-10	3	1	16	-35
CEM II/B-M (S-W1)		-12	-6	4	9	9
CEM II/B-M (S-W1+)		-14	-14	-9	-11	-9
CEM II/B-W1 (WP)		-27	37	100	16 mies.	-
CEM IV/B-W1 (WP)		-1	81	100	14 mies.	-
CEM II/B-W1 – HSR		-20	-14	30	41	51

¹⁾ – znak minus „-” przed liczbą należy rozumieć jako **wzrost wytrzymałości**

²⁾ – pogrubioną czcionką oznaczono próbki, które nie wykazywały żadnych zmian na powierzchni (spęcznień, rys, pęknięć, złuszczeń itp.)

³⁾ – kursywą oznaczono czas po którym próbki uległy destrukcji

Tab. 32. Spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów z popiołem W1 i z klinkieru 1, 2 lub 3, w temperaturze 20°C badanych wg CEN/TC 51/WG12/TG1 [23].

Rodzaj cementu	Rodzaj roztworu	Spadki wytrzymałości na ściskanie [%]				
		3 mies.	6 mies.	12 mies.	18 mies.	24 mies.
CEM I 42,5 R	Na ₂ SO ₄	-4 ¹⁾	-2	-1 ^{2), 3)}	4 ⁴⁾	9 ⁵⁾
CEM II/A-W1		4	7	17	30	20 mies. ⁶⁾
CEM II/B-W1		-2	-1	4	21	14
CEM IV/B-W1		-1	-5	-9	-4	1
CEM II/B-W1+		-1	-1	4	0	12
CEM II/B-M (V-W1)		2	1	-2	11	-13
CEM IV/B (V-W1)		-6	-2	5	0	6
CEM II/B-M (LL-W1)		-4	-1	29	14 mies.	-
CEM II/B-M (LL-W1+)		-1	4	43	14 mies.	-
CEM II/B-M (S-W1)		-8	-1	3	-4	6
CEM II/B-M (S-W1+)		-5	-11	0	6	0
CEM II/B-W1 (WP)		15	26	6 mies.	-	-
CEM IV/B-W1 (WP)		12	15	8 mies.	-	-
CEM II/B-W1 – HSR		-6	2	-10	-8	6
CEM I 42,5 R		MgSO ₄	-4	8	20	47
CEM II/A-W1	4		7	15	35	78
CEM II/B-W1	5		-2	12	23	34
CEM IV/B-W1	3		4	3	16	17
CEM II/B-W1+	3		3	10	7	20
CEM II/B-M (V-W1)	6		4	12	21	30
CEM IV/B (V-W1)	6		-2	8	2	18
CEM II/B-M (LL-W1)	1		3	49	16 mies.	-
CEM II/B-M (LL-W1+)	8		17	38	16 mies.	-
CEM II/B-M (S-W1)	0		2	12	17	22
CEM II/B-M (S-W1+)	2		-1	15	19	28
CEM II/B-W1 (WP)	55		87	10 mies.	-	-
CEM IV/B-W1 (WP)	39		79	92	94	100
CEM II/B-W1 – HSR	1		2	15	20	35
CEM I 42,5 R	Sztuczna woda morska		-7	5	11	19
CEM II/A-W1		15	7	26	33	48
CEM II/B-W1		1	9	19	32	28
CEM IV/B-W1		4	5	2	15	20
CEM II/B-W1+		6	2	15	12	19
CEM II/B-M (V-W1)		10	13	17	26	27
CEM IV/B (V-W1)		7	9	2	15	6
CEM II/B-M (LL-W1)		6	7	44	37	46
CEM II/B-M (LL-W1+)		0	15	22	39	36
CEM II/B-M (S-W1)		0	6	14	17	19
CEM II/B-M (S-W1+)		-2	5	12	15	15
CEM II/B-W1 (WP)		3	17	46	16 mies.	-
CEM IV/B-W1 (WP)		13	35	100	14 mies.	-
CEM II/B-W1 – HSR		2	3	11	16	32

¹⁾ – znak minus „-” przed liczbą należy rozumieć jako **wzrost wytrzymałości**

²⁾ – pogrubioną czcionką oznaczono próbki, które nie wykazywały żadnych zmian na powierzchni (spęczeń, rys, pęknięć, złuszczeń itp.)

³⁾ – kolorem czerwonym oznaczono spadki wytrzymałości na ściskanie ≤ 20% po 12 miesiącach

⁴⁾ – kolorem zielonym oznaczono spadki wytrzymałości na ściskanie ≤ 20% po 18 miesiącach

⁵⁾ – kolorem niebieskim oznaczono spadki wytrzymałości na ściskanie ≤ 20% po 24 miesiącach

⁶⁾ – kursywą oznaczono czas, po którym próbki uległy destrukcji

Badanie odporności na korozję siarczanową i wodzie morskiej wykonano wg procedury badawczej, zaproponowanej przez grupę ekspertów z Komitetu Technicznego 51 CEN/TC 51/WG12/TG1 [23]. W 2006 roku grupa ekspertów CEN z Komitetu Technicznego 51 zaproponowała projekt znormalizowanej procedury badawczej do oceny odporności na korozję siarczanową – CEN/TC 51/WG12/TG1. Propozycja badania była wynikiem przeglądu dostępnych metod badania korozji siarczanowej przez ekspertów [23].

Badanie odporności na siarczany i sztuczną wodę morską polega na określeniu spadków wytrzymałości na ściskanie beleczek zapraw, przetrzymywanych w roztworach korozyjnych. Spadek wytrzymałości to stosunek różnicy pomiędzy wytrzymałością na ściskanie beleczek świadków, przetrzymywanych w nasyconej wodzie wapiennej {nasycony roztwór $\text{Ca}(\text{OH})_2$ } i wytrzymałością na ściskanie beleczek, przetrzymywanych w danym roztworze korozyjnym, do wytrzymałości na ściskanie próbek świadków. **Cement uznaje się za odporny na działanie siarczanów/sztucznej wody morskiej, gdy ubytek wytrzymałości na ściskanie po 12 miesiącach w temperaturze 20°C nie przekracza 20% oraz nie stwierdzono występowania rys, pęknięć, złuszczeń, zmian barwy, wykwitów itp. na powierzchni próbki.** Komitet Techniczny 51 nie przedstawił szczegółowej procedury badawczej, podał tylko główne założenia. Dlatego autorka niniejszej pracy, na podstawie tych wytycznych, samodzielnie opracowała procedurę badawczą.

Dla większości cementów przeprowadzono badanie w temperaturze 20°C, natomiast tylko dla pięciu – w temperaturze 8°C. W obu przypadkach próbki poddawano korozji w roztworach Na_2SO_4 , MgSO_4 i w sztucznej wodzie morskiej. Skład użytych roztworów był taki sam, jak roztworów zastosowanych w poprzedniej metodzie badawczej (Tab. 29 i Tab. 30). Zgodnie z założeniami badanie przeprowadzono na beleczkach o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm, przygotowanych zgodnie z PN-EN 196-1:2006 [101] z dwoma wyjątkami: stosunek w/c podniesiono z 0,5 do 0,6, a stosunek piasku do cementu zmieniono z 3:1 na 3,375:1. Zatem zaprawa składała się 400 g cementu, 240 g wody i 1 350 g piasku normowego. Celem tego zabiegu było zwiększenie porowatości i przepuszczalności badanych zapraw. Formy wypełniono w dwóch warstwach zagęszczanych poprzez wstrząsanie. Próbki przebywały w formach przez 24 h w szafie klimatycznej, w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ i wilgotności $95 \pm 5\%$. Następnie zostały rozformowane i umieszczone w nasyconej wodzie wapiennej, aż do osiągnięcia wieku trzech miesięcy. Pojemniki z próbkami przez cały okres badania przechowywano, w laboratorium w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. W przypadku testu prowadzonego w temperaturze 8°C próbki, zaraz po rozformowaniu i włożeniu do nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zostały przeniesione do szafy klimatycznej, która utrzymywała temperaturę $8 \pm 1^\circ\text{C}$ przez cały okres badania.

Po 3 miesiącach zmierzono początkową wytrzymałość na ściskanie zgodnie z PN-EN 196-3:2006 [101]. W przypadku badania prowadzonego w temperaturze 20°C umieszczono po 15 beleczek (po 3 na każdy z pięciu terminów badania wytrzymałości na ściskanie), natomiast dla testu prowadzonego w temperaturze 8°C umieszczono po 6 beleczek (po 3 na każdy z dwóch terminów badania wytrzymałości na ściskanie) w roztworze nasyconej wody wapiennej i odpowiednich roztworach korozyjnych. Różna liczba próbek była związana z różnym czasem ekspozycji na działanie mediów agresywnych, dla badań prowadzonych w innych temperaturach. Dla testu prowadzonego w temperaturze 20°C czas ekspozycji wyniósł 24 miesiące, a dla testu prowadzonego w temperaturze 8°C – 6 miesięcy.

Przez cały okres badania nie zmieniano roztworu nasyconej wody wapiennej, w której zanurzone były próbki świadki, najwyżej uzupełniano jej brak, aby poziom był stały. Natomiast roztwory siarczanów i sztuczną wodę morską wymieniało co 2 miesiące (20°C) lub co 1 miesiąc (8°C). Po 3, 6, 12, 18 i 24 miesiącach, dla testu prowadzonego w 20°C, oraz po 3 i 6 miesiącach, dla testu prowadzonego w 8°C, zbadano wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek poddawanych działaniu mediów korozyjnych i próbek świadków. Na tej podstawie po czasie t wyliczono spadki wytrzymałości $\Delta R_{20(8)t}$ w każdym roztworze agresywnym zgodnie ze wzorem (57).

$$\Delta R_{20(8)t} = \frac{\Delta R_{20(8)t_{w. \text{wap.}}} - \Delta R_{20(8)t_{\text{roz. kor.}}}}{\Delta R_{20(8)t_{w. \text{wap.}}}} \cdot 100\% \quad (57)$$

gdzie:

$\Delta R_{20(8)t}$ – spadek wytrzymałości na ściskanie po czasie t w temperaturze 8 lub 20°C [%],

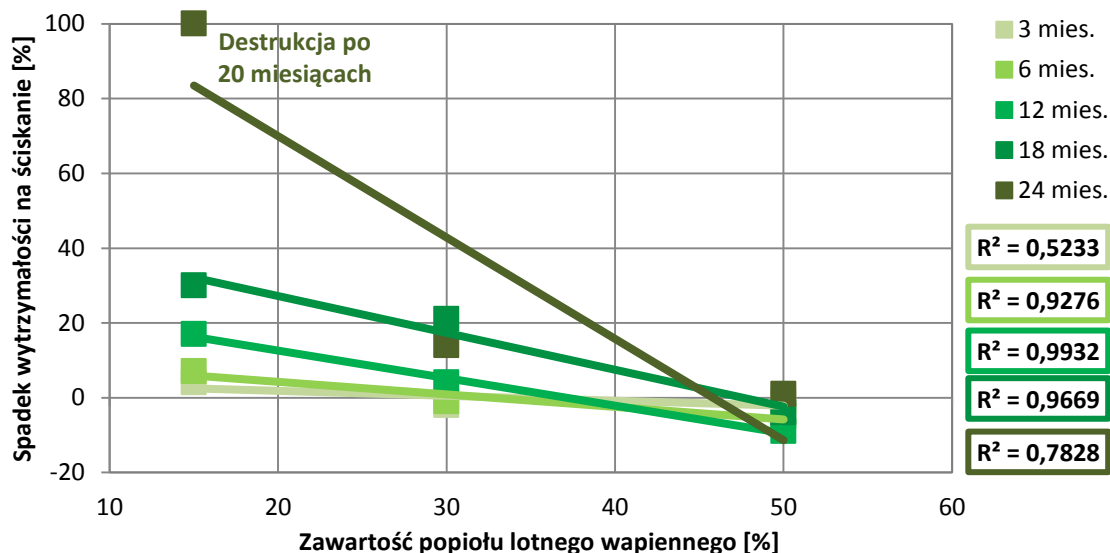
$\Delta R_{20(8)t_{w. \text{wap.}}}$ – średnia wytrzymałość na ściskanie po czasie t próbek przetrzymywanych w wodzie wapiennej, w temperaturze 8 lub 20°C [MPa],

$\Delta R_{20(8)t_{\text{roz. kor.}}}$ – średnia wytrzymałość na ściskanie po czasie t próbek przetrzymywanych w roztworze Na_2SO_4 , w temperaturze 8 lub 20°C [MPa].

W początkowym okresie przebywania zapraw w roztworach korozyjnych zaobserwowano wzrost wytrzymałości (znak minus „-” przy liczbie w Tab. 31 i 32). Największym wzrostem wytrzymałości w pierwszym okresie korozji charakteryzowały się zaprawy przetrzymywane w sztucznej wodzie morskiej. Wytrzymałość na zginanie wzrosła w większym stopniu niż wytrzymałość na ściskanie. Dla zaprawy z cementu pucolanowego

CEM IV/B-W1 z klinkieru 1, zawierającego 50% popiołu lotnego wapiennego (Tab. 31), wytrzymałość na zginanie wzrosła o ponad 20%. W dalszym etapie badań zauważono, że podczas gdy wytrzymałość na ściskanie spadała, to wytrzymałość na zginanie była większa niż dla próbek kontrolnych, przetrzymywanych w nasyconym roztworze wody wapiennej. Było to związane z doszczelnieniem mikrostruktury przez powstające produkty korozji. W późniejszym okresie ekspansywne lub żelowe produkty korozji spowodowały powstanie naprężeń lub utratę wytrzymałości matrycy cementowej. Skutkowało to gwałtownym spadkiem wytrzymałości próbek, zwłaszcza w roztworze $MgSO_4$ (Tab. 32), co koreluje z wynikami uzyskanymi przez Liu [78].

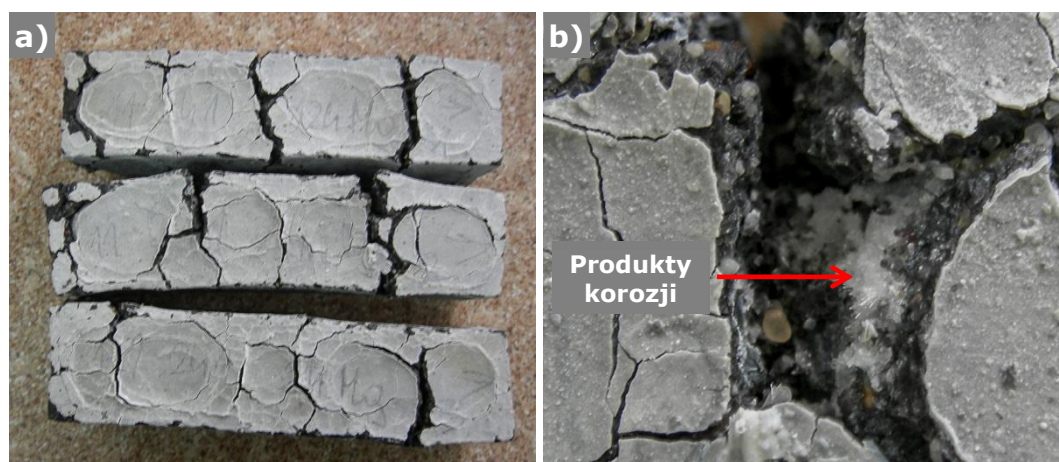
W przypadku gdy popiół lotny wapienny w stanie dostawy W1 był jedynym składnikiem nieklinkierowym cementów z klinkieru 1, to dopiero przy 50% zawartości popiołu w składzie cementu spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw były mniejsze niż dla cementu odniesienia CEM I 42,5 R (Tab. 32). Jednak warto zauważyć, że wraz ze zwiększeniem ilości popiołu w składzie cementu z 15 do 50% odporność na korozję siarczanową rosła w każdym z roztworów korozyjnych. Na Rys. 95 przedstawiono zależność pomiędzy ilością popiołu lotnego wapiennego i wartością spadków wytrzymałości na ściskanie. Zaobserwowane współczynniki korelacji liniowej osiągnęły wysokie wartości, za wyjątkiem pomiaru po 3 miesiącach przebywania zapraw w roztworach korozyjnych. Korzystny wpływ większej ilości popiołu lotnego wapiennego zaznaczył się po dłuższym okresie ekspozycji zapraw na działanie roztworów korozyjnych, np. dla zapraw po 24 miesiącach ekspozycji w roztworze $MgSO_4$ różnica w spadkach wytrzymałości na ściskanie pomiędzy zaprawą z cementu, zawierającego 15 i 50% popiołu lotnego wapiennego, wyniosła 61%, podczas gdy różnica ta po 18, 12, 6 i 3 miesiącach wyniosła, odpowiednio: 19, 12, 3 i 1%.



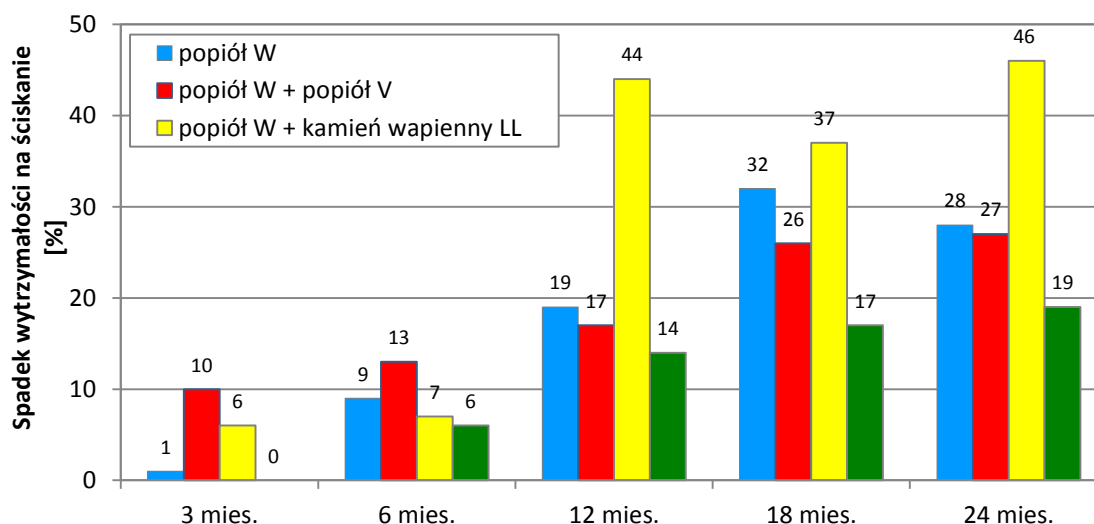
Rys. 95. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na spadki wytrzymałości na ściskanie w roztworze Na_2SO_4 .

Dla cementów wykonanych z klinkieru 2 próbki zapraw uległy destrukcji w trakcie badania, natomiast wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego w ilości 50% spowodowało opóźnienie destrukcji o około 2 miesiące (Tab. 32). W roztworze $MgSO_4$ zaprawy z cementu pucolanowego CEM IV/B-W1 (WP) z klinkieru 2, co prawda nie rozpadły się do

końca trwania badania, ale ich wytrzymałość na ściskanie kształtowała się na poziomie 0–4 MPa (zaprawa świadek przetrzymywana w nasyconej wodzie wapiennej posiadała wytrzymałość na ściskanie równą 51,9 MPa). Próbki popękały, wygięły się i spęczniały w całej objętości (Rys. 96a). W pęknięciach można było zaobserwować wykrystalizowane produkty korozji (Rys. 96b).



Rys. 96. Wygląd beleczek z cementu pucolanowego CEM IV/B-W1 (WP) z klinkieru 2 po 24 miesiącach przebywania w roztworze $MgSO_4$: a) widok ogólny, b) widok produktów korozji w pęknięciu.



Rys. 97. Wpływ rodzaju drugiego nieklinkierowego składnika głównego cementu na spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw przebywających w sztucznej wodzie morskiej.

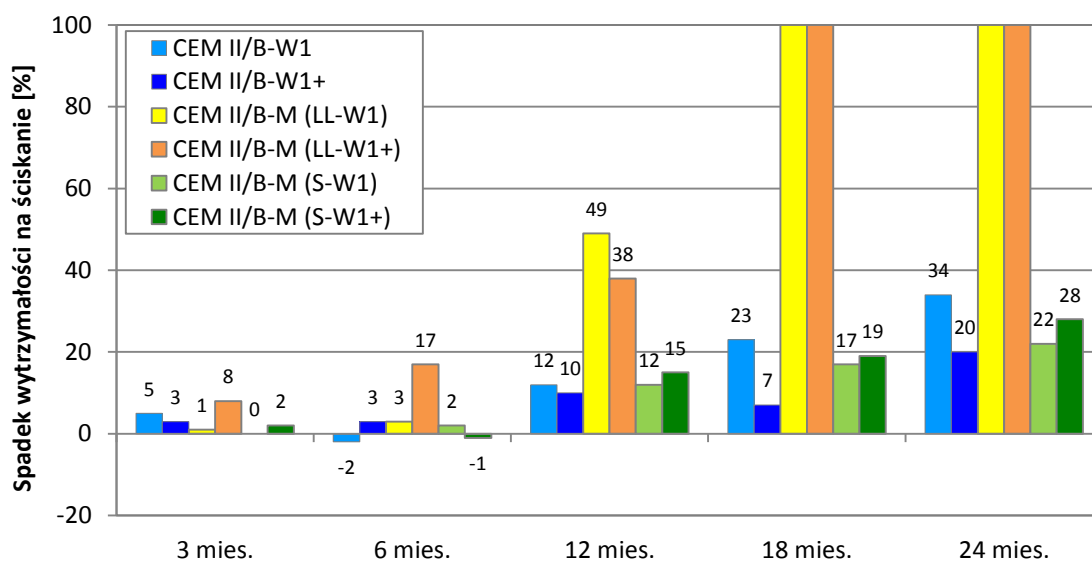
Analogicznie jak w badaniu ekspansji wg PN-B-19707:2013-10 [100], **popiół lotny wapienny korzystnie wpłynął** na odporność na korozję siarczanową zapraw, gdy **zastosowano go w połączeniu z granulowanym żużlem wielkopiecowym lub popiołem lotnym krzemionkowym oraz po aktywacji mechanicznej**. Spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 i portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M do szóstego miesiąca agresji chemicznej kształtowały się na podobnym poziomie (Tab. 32 i Rys. 97). Dopiero po dłuższym okresie czasu zastąpienie w składzie cementu części popiołu lotnego wapiennego innym składnikiem nieklinkierowym znacząco wpłynęło na odporność na korozję siarczanową.

Dodatek granulowanego żużla wielkopiecowego ograniczył spadki wytrzymałości o 10–15% w stosunku do cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1. Spośród

zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych przedstawionych na Rys. 97 i w Tab. 32, cement portlandzki wieloskładnikowy żuzłowo-popiołowy CEM II/B-M (S-W1) okazał się najbardziej odporny na działanie roztworu $MgSO_4$ i sztucznej wody morskiej. Natomiast w roztworze siarczanu sodu dodatek popiołu lotnego krzemionkowego do składu cementu najbardziej efektywnie ograniczył spadki wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (V-W1), po 24 miesiącach przebywania w roztworze Na_2SO_4 , nawet wzrosła w stosunku do próbek świadków (spadek wytrzymałości na ściskanie wyniósł -13%) (Tab. 32). Dodatek zmielonego kamienia wapiennego spowodował diametralne obniżenie odporności na korozję siarczanową. Próbki uległy całkowitej destrukcji w roztworach Na_2SO_4 i $MgSO_4$, odpowiednio po: 14 i 16 miesiącach, natomiast w sztucznej wodzie morskiej spadek wytrzymałości na ściskanie wyniósł około 45% (Rys. 97).

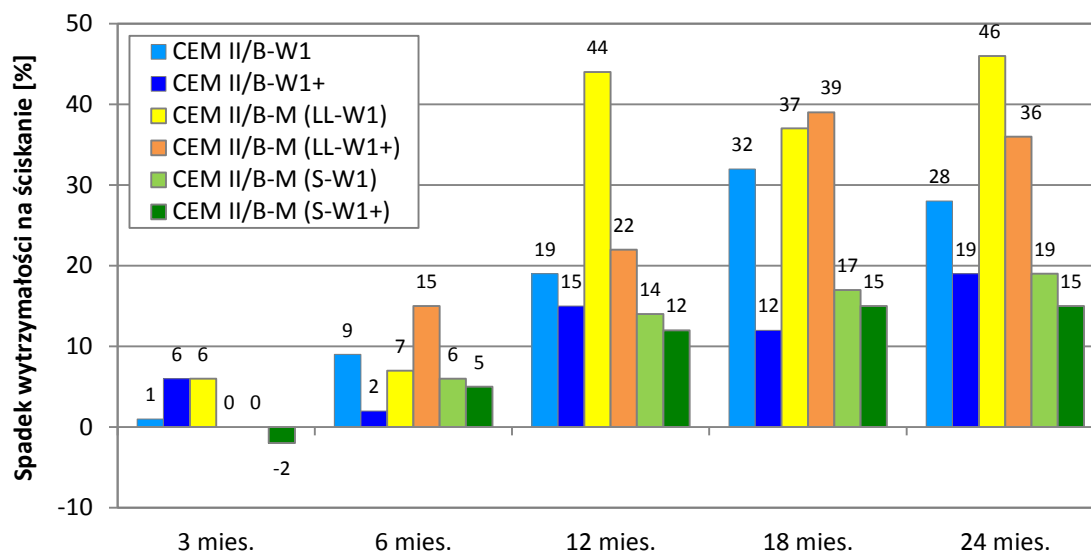
Spośród wszystkich badanych zapraw najlepszą odpornością na agresję siarczanową charakteryzowała się zaprawa z cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W1), zawierającego po 25% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego. Spadki wytrzymałości na ściskanie wyniosły 6, 18 i 6%, odpowiednio w roztworach: Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej po 24 miesiącach ekspozycji na media korozyjne. Dla tej zaprawy, we wszystkich roztworach agresywnych, spadki wytrzymałości na ściskanie były niższe od 20%, które grupa ekspertów z Komitetu Technicznego 51 CEN/TC 51/WG12/TG1 [23] przyjęła jako kryterium oceny odporności na korozję siarczanową. Dodatkowo próbki nie spęcały, a na ich powierzchni nie było żadnych pęknięć lub złuszczeń, zatem cement pucolanowy CEM IV/B (V-W1) można uznać za w pełni odporny na siarczany w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej.

Wpływ stosowania zmielonego popiołu lotnego wapiennego W1+ na odporność cementów na działanie jonów SO_4^{2-} nie był jednoznaczny (Rys. 98 i 99). Dla cementów portlandzkich popiołowych aktywacja mechaniczna (zmielenie) popiołu w znaczący sposób ograniczyła spadki wytrzymałości. Po 18 miesiącach ekspozycji zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1+ charakteryzowała się najlepszą odpornością na wszystkie rodzaje roztworów siarczanowych.

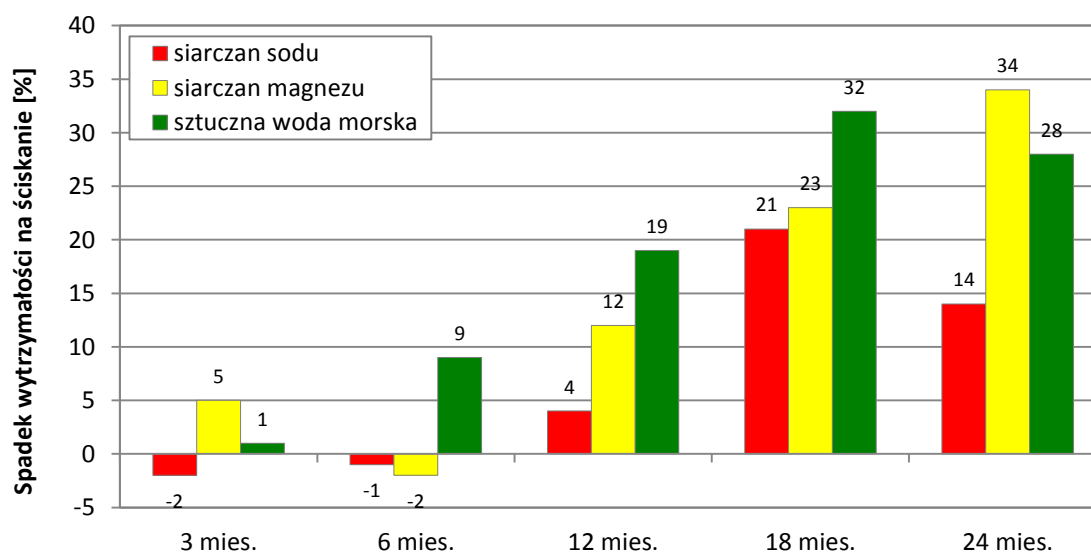


Rys. 98. Wpływ zmielenia popiołu lotnego wapiennego na spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych przebywających w roztworze $MgSO_4$.

Natomiast w przypadku cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M zmielenie popiołu lotnego wapiennego miało korzystny wpływ na odporność na korozję zaprawy w sztucznej wodzie morskiej, a w roztworach Na_2SO_4 $MgSO_4$ nastąpiło niewielkie pogorszenie.



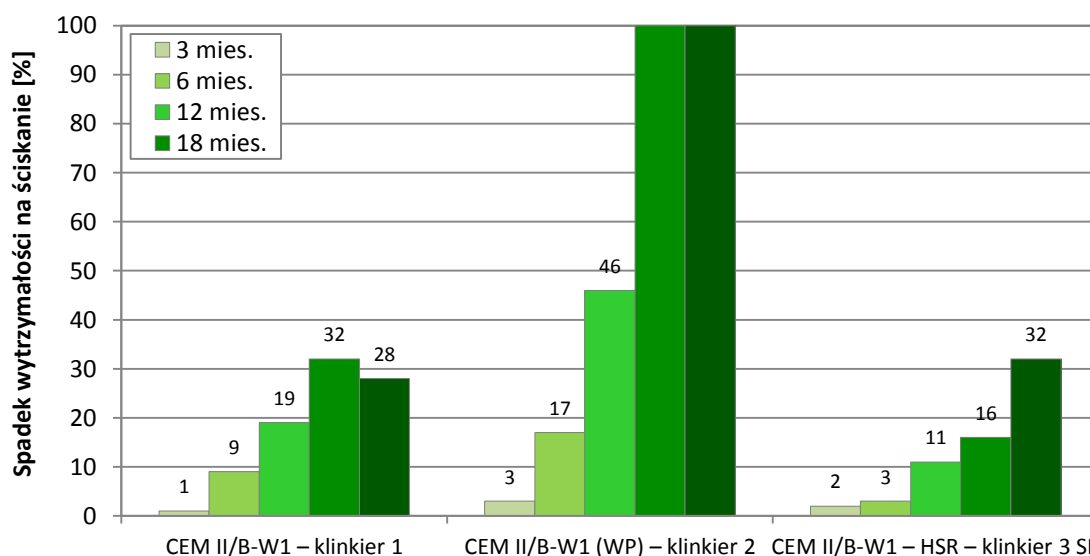
Rys. 99. Wpływ zmielenia popiołu lotnego wapiennego na spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych przebywających w sztucznej wodzie morskiej.



Rys. 100. Wpływ rodzaju roztworu korozyjnego na spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W z popiołem W1.

W przypadku cementów wykonanych z jednego rodzaju klinkieru (klinkieru 1), najważniejszym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji siarczanowej był rodzaju kationu (rodzaju roztworu) towarzyszącego jonom SO_4^{2-} . Na Rys. 100 przedstawiono wielkość spadków wytrzymałości na ściskanie zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 w różnych roztworach siarczanowych. Szybkość korozji zależała od rodzaju roztworu, jednak wyniki nie korelują z wynikami uzyskanymi w badaniu wg normy PN-B-19707:2013-10 [100], mianowicie największe spadki wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla zapraw przetrzymywanych w sztucznej wodzie morskiej, a odporność na korozję siarczanową malała wg szeregu: sztuczna woda morska > Mg^{2+} > Na^+ . Wyjątek

stanowiły zaprawy z cementów z klinkieru 1 i zawierających zmielony kamień wapienny lub wykonanych z klinkieru 2. Dla zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (LL-W1) i CEM II/B-M (LL-W1+), ze zmielonym kamieniem wapiennym, najbardziej agresywny okazał się roztwór siarczanu magnezu, podczas gdy dla cementów: CEM II/B-W1 (WP) i CEM IV/B-W1 (WP) wykonanych z klinkieru 2 – roztwór siarczanu sodu. Co prawda spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z tych ostatnich cementów po 6 miesiącach były większe w roztworze siarczanu magnezu (Tab. 32), to jednak destrukcja najszybciej nastąpiła w roztworze Na_2SO_4 . **Zatem należy się zastanowić, czy stosowanie tylko jednej metody do oceny odporności kompozytów cementowych na korozję siarczanową i w wodzie morskiej jest miarodajne, skoro wyniki spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw pokazały odwrotne trendy niż ekspansja zapraw.**



Rys. 101. Wpływ rodzaju klinkieru na spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W przebywających w sztucznej wodzie morskiej.

Podobnie jak to miało miejsce w badaniu ekspansji wg normy PN-B-19707:2013-10 [100], zaobserwowano wpływ rodzaju klinkieru na odporność na agresję siarczanową (Rys. 101). W tym przypadku najszybciej zniszczeniu uległy zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W (WP), wykonanego z klinkieru 2 (o zawartości C_3A równej 8,9%). Po 24 miesiącach badania spośród trzech cementów pokazanych na Rys. 101, zaprawa z cementu z klinkieru 3 (o zawartości C_3A równej 1,7%, odpornego na siarczan) wykazała najmniejsze spadki wytrzymałości na ściskanie we wszystkich roztworach korozyjnych (Rys. 101 i Tab. 32).

7.2.2. Badanie prowadzone w temperaturze 8°C

Dla wybranych cementów przygotowanych z klinkieru 1, przeprowadzono badanie odporności na siarczany w temperaturze 8°C. W Tab. 33 przedstawiono spadki wytrzymałości na zginanie i ściskanie, jakimi charakteryzowały się zaprawy po 3 i 6 miesiącach przebywania w roztworach agresywnych. Badanie odporności zapraw na korozję siarczanową w tej temperaturze przeprowadzono dla 5 cementów w roztworach Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej.

Tab. 33. Spadki wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw z cementów z popiołem W1 i z klinkieru 1, w temperaturze 8°C badanych wg CEN/TC 51/WG12/TG1 [23].

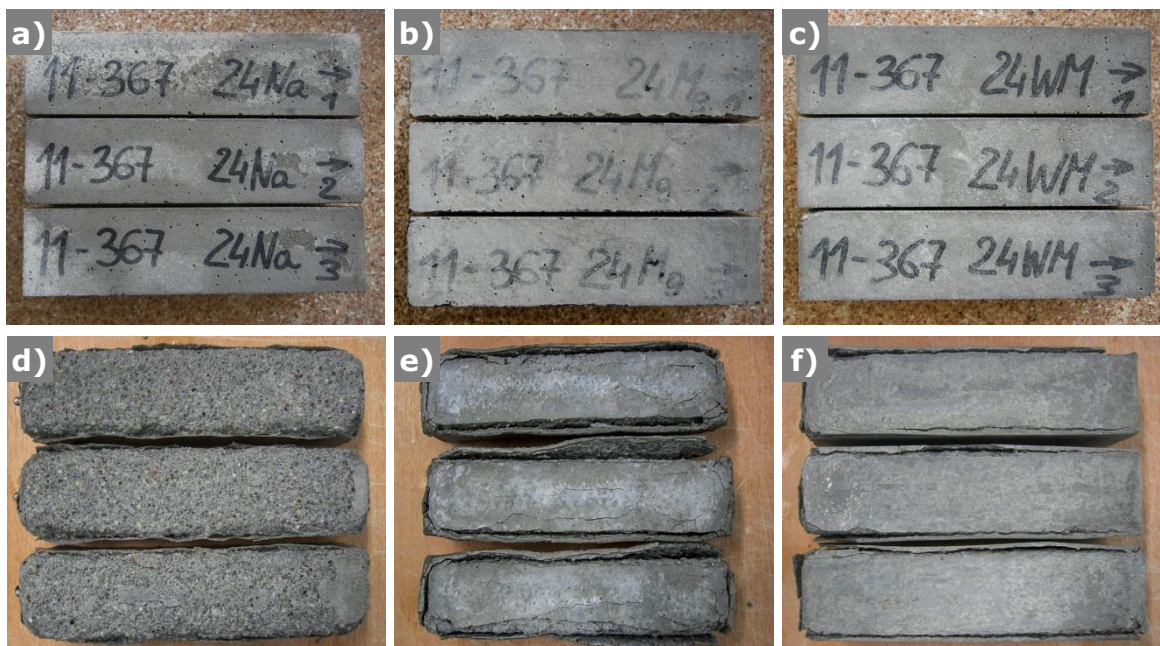
Rodzaj cementu	Rodzaj roztworu	Wytrzymałość na zginanie [MPa]		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
		3 mies.	6 mies.	3 mies.	6 mies.
CEM I 42,5 R	Na_2SO_4	10 ¹⁾	0	-3	-1 ²⁾
CEM II/B-W1		-11	-9	-1	13
CEM II/B-M (V-W1)		13	6	-5	15
CEM II/B-M (LL-W1)		1	-16	2	32
CEM II/B-M (S-W1)		-17	-11	-6 ³⁾	0
CEM I 42,5 R	$MgSO_4$	0	2	1	18
CEM II/B-W1		7	7	12	17
CEM II/B-M (V-W1)		-7	14	11	21
CEM II/B-M (LL-W1)		8	2	13	51
CEM II/B-M (S-W1)		-7	5	5	7
CEM I 42,5 R	Sztuczna woda morska	-5	-4	4	13
CEM II/B-W1		-2	-2	16	28
CEM II/B-M (V-W1)		-12	11	6	24
CEM II/B-M (LL-W1)		5	7	7	44
CEM II/B-M (S-W1)		1	8	10	20

¹⁾ – znak minus „-” przed liczbą należy rozumieć jako **wzrost wytrzymałości**

²⁾ – kolorem czerwonym oznaczono spadki wytrzymałości na ściskanie $\leq 20\%$ po 6 miesiącach

³⁾ – pogrubioną czcionką oznaczono próbki, które nie wykazywały żadnych zmian na powierzchni (spęcznień, rys, pęknięć, złuszczeń itp.)

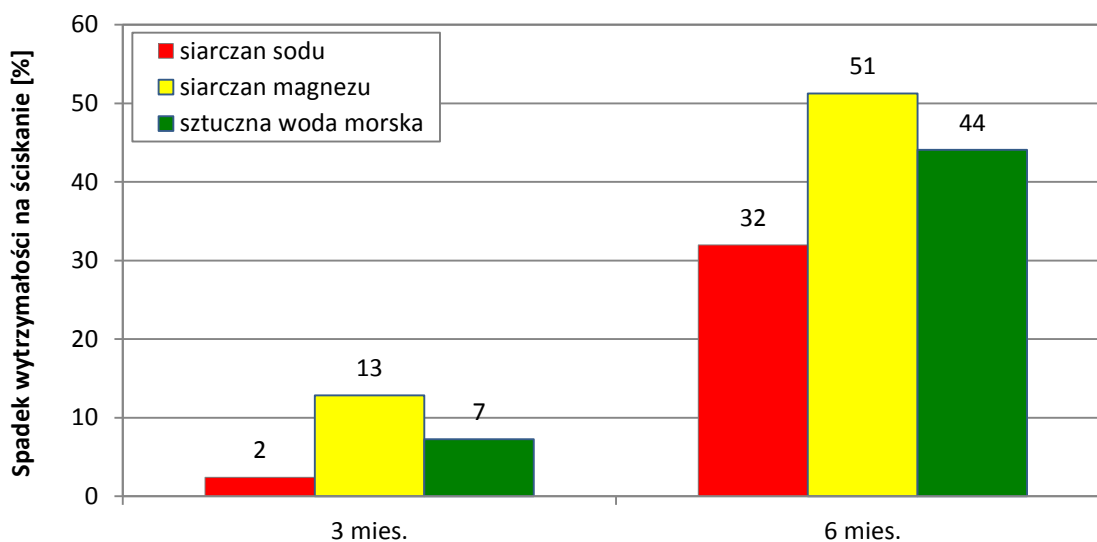
W temperaturze 8°C żadna z badanych zapraw (również zapraw odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1) nie wykazała odporności na agresję jonów SO_4^{2-} . Jedynym wyjątkiem była zaprawa z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego żuźlowo-popiołowego CEM II/B-M (S-W1), dla której spadki wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 8°C były najmniejsze we wszystkich roztworach agresywnych, a próbki nie wykazały żadnych uszkodzeń (Rys. 102a, b i c). Co prawda spadki wytrzymałości na ściskanie niektórych zapraw były mniejsze niż 20% (kryterium wg CEN/TC 51/WG12/TG1 [23]), ale beleczki spęcznieły, złuszczyły się, bądź posiadały pęknięcia.



Rys. 102. Wygląd po 6 miesiącach ekspozycji w temperaturze 8°C beleczek zaprawy z cementów: CEM II/B-M (S-W1) w roztworze: a) Na_2SO_4 , b) $MgSO_4$, c) w sztucznej wodzie morskiej, CEM II/B-M (LL-W1) w roztworze: d) Na_2SO_4 , e) $MgSO_4$, f) w sztucznej wodzie morskiej.

Największą utratę wytrzymałości na ściskanie wykazały zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego popiołowo-wapiennego CEM II/B-M (LL-W), odpowiednio: 32%, 51% i 44% w roztworze Na_2SO_4 , $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej. Próbki uległy także destrukcji, co jest widoczne na Rys. 102d, e i f. W warunkach niskich temperatur może dochodzić do powstawania thaumasytu [75, 153]. Cementy zawierające zmielony wapień są bardziej na to narażone, gdyż wtedy w matrycy cementowej są obecne wszystkie substraty niezbędne do zachodzenia reakcji tworzenia thaumasytu [75, 153].

Stwierdzono wpływ rodzaju roztworu siarczanowego na spadki wytrzymałości na ściskanie. Dla większości zapraw najbardziej agresywnym roztworem była sztuczna woda morska, natomiast dla zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego popiołowo-wapiennego CEM II/B-M (LL-W1) – roztwór $MgSO_4$ (Rys. 103). Otrzymane rezultaty są analogiczne do wyników badań uzyskanych w temperaturze 20°C wg tej samej procedury badawczej.

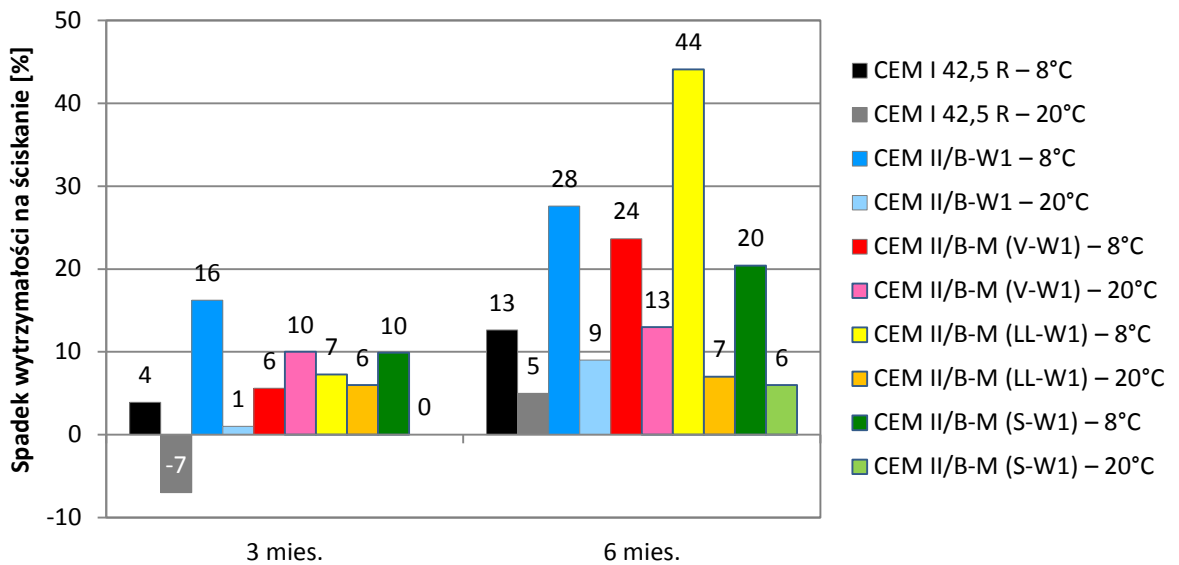


Rys. 103. Wpływ rodzaju roztworu na spadki wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 8°C zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1).

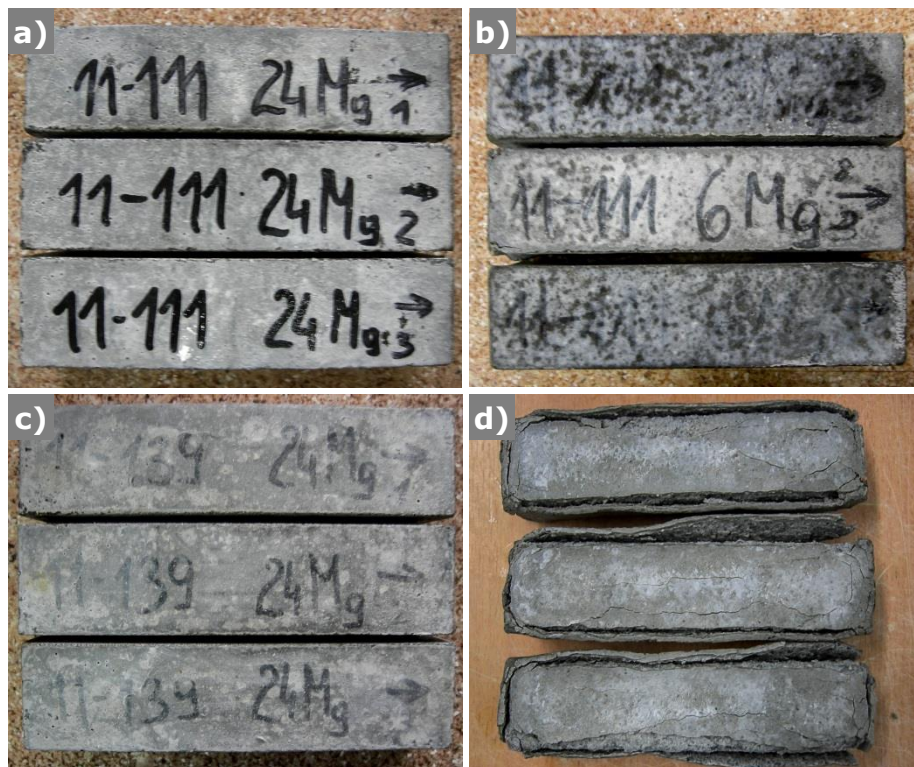
Uzyskane wyniki potwierdzają dane literaturowe [75, 128, 153], że korozja siarczanowa przyspiesza w niskich temperaturach. Wzrost szybkości korozji siarczanowej w niskich temperaturach można wiązać, po pierwsze z wolniejszą hydratacją faz klinkierowych, a po drugie z charakterem reakcji chemicznych, zachodzących w takich temperaturach. Ze względu na zmniejszoną rozpuszczalność siarczanów i ettringitu w niskich temperaturach, więcej ettringitu powstaje w wyniku reakcji zachodzących w fazie stałej (w reakcjach topochemicznych), a mniej poprzez reakcje w cieczy porowej. W związku z tym, ettringit, powstający wprost na ziarnach C_3A (a nie w porach matrycy cementowej), powoduje większe naprężenia związane ze wzrostem objętości, co prowadzi do zdecydowanie większej ekspansji zaprawy/betonu [128, 129].

Stwierdzono, że spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw były wyższe w temperaturze 8°C o 7–34% w porównaniu do spadków wytrzymałości w temperaturze 20°C (Rys. 104). Można zauważyć, że korozja najbardziej przyspieszyła w roztworze $MgSO_4$ i sztucznej wodzie morskiej, a dla zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego popiołowo-wapiennego CEM II/B-M (LL-W) korozja w porównywalnym stopniu przy-

spieszyła we wszystkich roztworach (Tab. 32 i 33). Na Rys. 105 pokazano wygląd beleczek zaprawy przebywających 6 miesięcy w roztworze $MgSO_4$, w temperaturze 8°C i 20°C.



Rys. 104. Spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw w temperaturze 8 lub 20°C w sztucznej wody morskiej.



Rys. 105. Wygląd po 6 miesiącach ekspozycji w roztworze $MgSO_4$ próbek zaprawy z cementów: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 w temperaturze: a) 20°C, b) 8°C, portlandzkiego wielkoskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1) w temperaturze: c) 20°C, d) 8°C.

7.3. Produkty korozji

W celu identyfikacji produktów korozji siarczanowej wykonano badania z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej XRD i termicznej analizy różnicowej DTA z termogravimetrią TG. Oznaczenia wykonano w dwóch terminach: po 3 miesiącach przetrzy-

mywania zaczynów cementowych w roztworach korozyjnych i po zakończeniu badania lub po czasie, po którym beleczka z zaprawy uległa destrukcji. Dla badania wg PN-B-19707:2013-10 [100] prowadzonego w temperaturze 20°C, badanie kończyło się po 12 miesiącach, z kolei dla badania wg CEN/TC 51/WG12/TG1 [23] prowadzonego w temperaturze 8°C – po 6 miesiącach. W Tab. 34–41 zestawiono wyniki analizy jakościowej zaczynów przebywających 3 miesiące w roztworach agresywnych. W tym przypadku dyfrakcję rentgenowską XRD wykonano w funkcji głębokości od powierzchni.

Tab. 34. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z popiołem W1 i z klinkieru 2 po 3 miesiącach przebywania w wodzie.

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania				
	0 mm	0,1 mm	0,2 mm	0,5 mm	0,8 mm
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	+		+	
Wuertyt $Ca(CO_3)_3$	+	+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO_3)_3$	+	+	+	+	+
Dolomit $CaMg(CO_3)_2$	+	+	+	+	+
Węglan wapnia $Ca(CO_3)_3$	+	+	+	+	+
Portlandyt $Ca(OH)_2$	+	+	+	+	+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$		+	+		

Tab. 35. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z popiołem W1 i z klinkieru 2 po 3 miesiącach przebywania w roztworze Na_2SO_4 .

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania					
	0 mm	0,1 mm	0,2 mm	0,5 mm	0,8 mm	1,1 mm
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	+	+	+	+	+	+
Wuertyt $Ca(CO_3)_3$	+	+	+	+	+	+
Kwarc SiO_2	+	+	+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO_3)_3$	+	+	+	+		+
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+		+	+		
Portlandyt $Ca(OH)_2$				+	+	+

Tab. 36. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z popiołem W1 i z klinkieru 2 po 3 miesiącach przebywania w roztworze $MgSO_4$.

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania					
	0 mm	0,1 mm	0,2 mm	0,5 mm	0,8 mm	1,0 mm
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	+	+	+	+	+
Brucyt $Mg(OH)_2$	+	+				
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$		+	+	+	+	+
Kwarc SiO_2		+	+	+	+	+
Portlandyt $Ca(OH)_2$				+	+	+

Tab. 37. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z popiołem W1 i z klinkieru 2 po 3 miesiącach przebywania w sztucznej wodzie morskiej.

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania					
	0 mm	0,1 mm	0,2 mm	0,5 mm	0,8 mm	1,4 mm
Brucyt $Mg(OH)_2$	+	+	+	+	+	+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$		+	+	+	+	+
Wuertyt $Ca(CO_3)_3$		+	+	+	+	+
Kwarc SiO_2		+	+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO_3)_3$		+	+			
Rapidcreekite $Ca_2(SO_4)(CO_2) \cdot 4H_2O$			+	+		+
Dolomit $CaMg(CO_3)_2$			+	+	+	+
Portlandyt $Ca(OH)_2$				+	+	+

Tab. 38. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z popiołem W1 i z klinkieru 1 po 3 miesiącach przebywania w roztworze Na_2SO_4 .

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania				
	0 mm	0,1 mm	0,2 mm	0,5 mm	0,8 mm
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	+	+	+	+	+
Watersyt $Ca(CO)_3$	+	+			
Kwarc SiO_2	+	+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO)_3$	+	+	+	+	
Rapidcreekite $Ca_2(SO_4)(CO_2) \cdot 4H_2O$		+	+	+	+
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$			+	+	+
Portlandyt $Ca(OH)_2$				+	+

Tab. 39 Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z popiołem W1 i z klinkieru 1 po 3 miesiącach przebywania w roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania					
	0 mm	0,1 mm	0,25 mm	0,5 mm	1 mm	1,3 mm
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	+	+	+	+	+
Rapidcreekite $Ca_2(SO_4)(CO_2) \cdot 4H_2O$	+	+				
Nordstrandyt $Al(OH)_3$	+					
Kwarc SiO_2	+			+	+	+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$				+	+	+

Tab. 40. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1+ z popiołem W1 i z klinkieru 1 po 3 miesiącach przebywania w mieszaninie roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$.

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania					
	0 mm	0,1 mm	0,2 mm	0,5 mm	1,0 mm	1,5 mm
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	+	+	+	+	+
Brucyt $Mg(OH)_2$	+	+				
Kwarc SiO_2	+	+	+	+	+	+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$		+	+	+	+	+
Portlandyt $Ca(OH)_2$			+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO)_3$				+	+	+
Rapidcreekite $Ca_2(SO_4)(CO_2) \cdot 4H_2O$						+

Tab. 41. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1+ z popiołem W1 i z klinkieru 1 po 3 miesiącach przebywania w roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

Fazy obecne w próbce	Głębokość polerowania					
	0 mm	0,1 mm	0,25 mm	0,6 mm	0,9 mm	1,2 mm
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	+	+	+	+	+
Kwarc SiO_2		+	+	+	+	+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$			+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO)_3$			+	+	+	
Portlandyt $Ca(OH)_2$			+	+	+	+

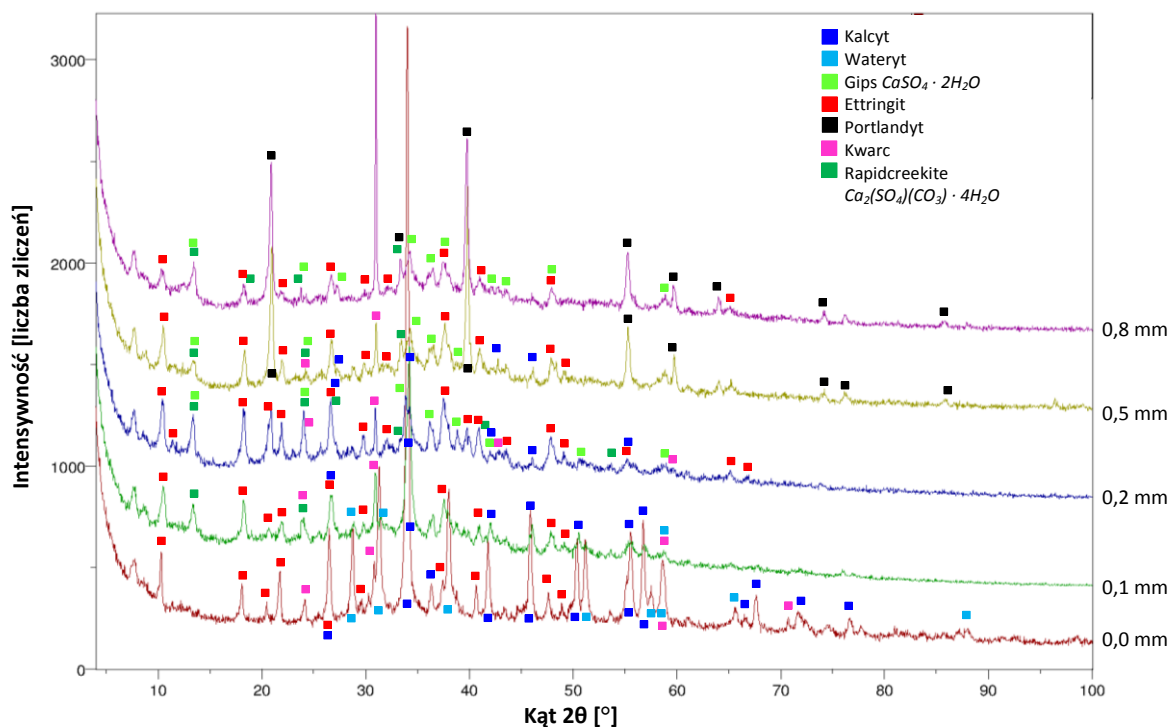
Dla oznaczenia składu fazowego przygotowano zaczyny z badanych cementów. Ponieważ zaczyn o konsystencji normowej wg normy PN-EN 196-3+A1:2011 [103] jest zbyt szczelny, zwiększono ilość wody o 5% masy cementu w stosunku do właściwej ilości wody, co stanowiło 25 g wody. Z zaczynów zaformowano kostki o boku 15 mm, które umieszczono w roztworach korozyjnych razem z próbkami zaprawy.

Jakościowy skład fazowy oznaczono na zaczynach za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego XRD 7 firmy Seifert-FPM, wykorzystując promieniowanie lampy kobaltowej z filtrem Fe. Dyfraktogramy rejestrowano z krokiem $\Delta 2\theta$ równym $0,05^\circ$, w zakresie kątów Bragga od 4° do 100° , z czasem zliczania w każdym punkcie pomiarowym równym 4 sekundy.

Analizę rentgenowską wykonywano w kolejnych warstwach od powierzchni zaczynu. Pierwszą analizę rentgenowską wykonano na powierzchni zaczynu, a następnie próbki były sukcesywnie polerowane na papierze AQUA P120 C i z nowej powierzchni wykonywano kolejną analizę rentgenowską. Pozwoliło to na uzyskanie informacji o głębokości korozji oraz rodzaju krystalizujących produktów w funkcji głębokości od powierzchni próbki zaczynu.

Ponieważ zaczyny i zaprawy przeznaczone do badań mikrostrukturalnych i składu fazowego nie zostały zbadane natychmiast po pobraniu, dlatego poddano je procesowi zatrzymywania hydratacji. Zabieg ten wykonano, aby zapobiec dalszym reakcjom zachodzącym w matrycy cementowej, nawet po wyciągnięciu z wody/roztworu korozyjnego. Próbki z zaczynu lub zaprawy pobierano, albo po ustalonym czasie ekspozycji na działanie medium agresywnego, gdy nastąpiło ciekawe zjawisko (np. pojawienie się znacznej ilości spękań, spęcznienia lub całkowity rozpad próbki), albo po zakończeniu badania. Najpierw próbki przez 24 h przebywały w laboratorium w warunkach powietrzno-suchych. Po wysuszeniu umieszczano je na 24 h w szklanym eksykatorze pod wysoką próżnią (poniżej 50 mbar) i nad wysoko wydajnym środkiem suszącym – dwuwodnym nadchloranem magnezu (dwuwodny chloran (VII) magnezu). Prężność pary $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ wynosi około 1 Pa, co pozwala na całkowite odprowadzenie wody niezwiązanej chemicznie. Po wysuszeniu, próbki dobrze zabezpieczono przed dostępem powietrza przez włożenie do, przynajmniej dwóch, woreczków strunowych. Dla całkowitego zatrzymania hydratacji próbki umieszczono w zamrażarce w temperaturze $-18^\circ C$. W ten sposób były przechowywane do momentu badania. Próbki rozmrażano w temperaturze pokojowej na 24 h przed badaniem.

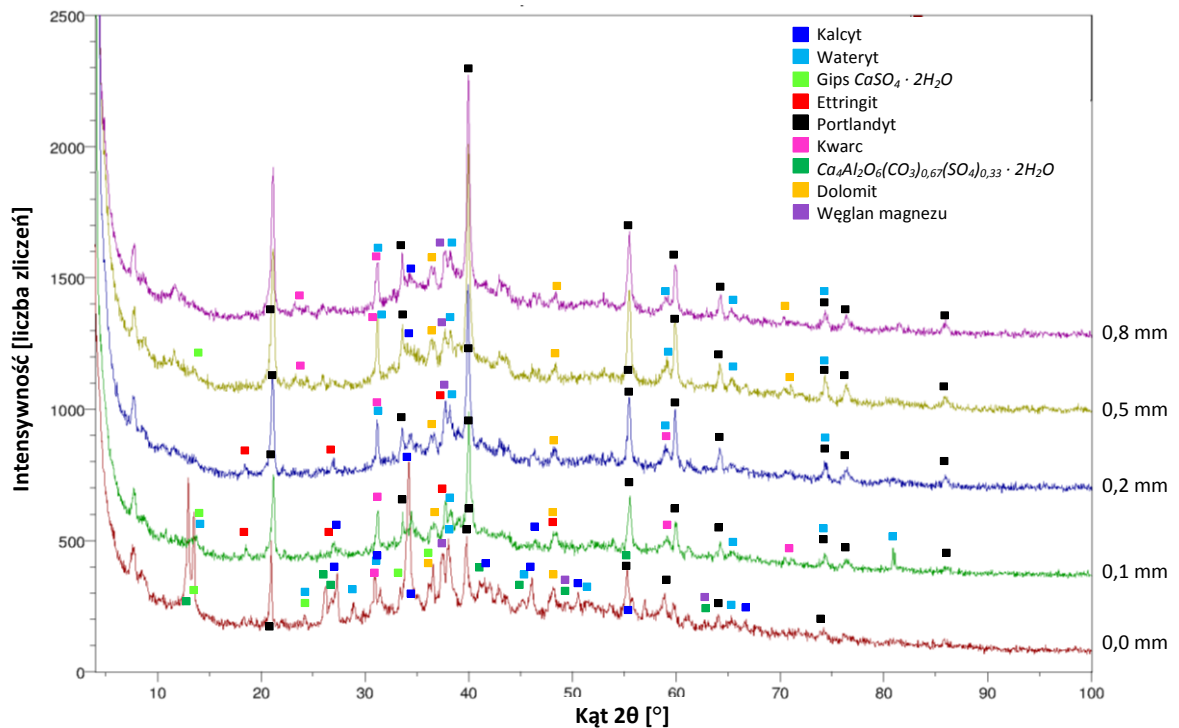
W badanych stwardniałych zaczynach stwierdzono strefowe zmiany składu fazowego, związane ze zmniejszającym się stężeniem jonów siarczanowych. Nie stwierdzono obecności portlandytu $Ca(OH)_2$ w strefie przypowierzchniowej, gdyż jako faza najmniej odporna na korozję chemiczną uległ całkowitemu przereagowaniu. Portlandyt pojawił się dopiero na głębokości około 0,5 mm (Rys. 106). Natomiast w stwardniałym zaczynie, przebywającym w wodzie, portlandyt występował na każdej głębokości (Rys. 107). Obecne też były niewielkie ilości, zarówno gipsu (w strefie powierzchniowej), jak i ettringitu (w dalszych strefach). W zaczynie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1, poddanego działaniu siarczanu amonu, nie stwierdzono obecności portlandytu na wszystkich badanych głębokościach (Rys. 108). Świadczy to o bardzo dużej agresywności tego medium korozyjnego.



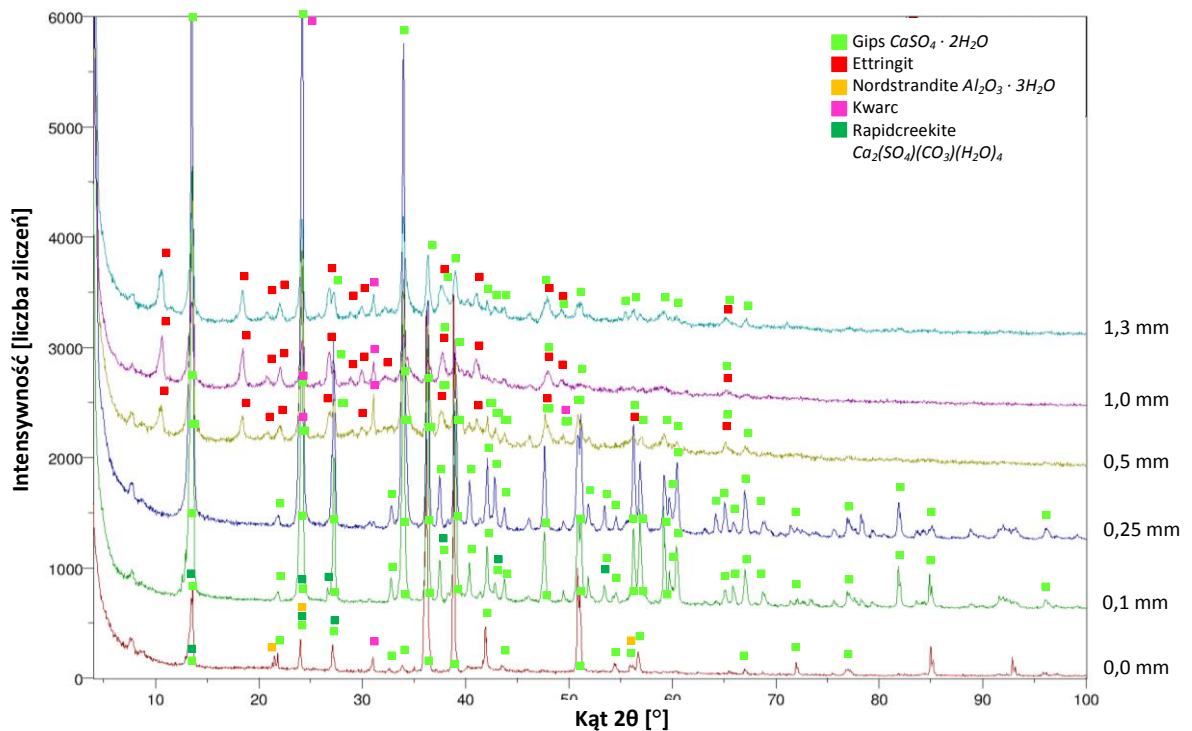
Rys. 106. Dyfraktogram z różnej głębokości od powierzchni stwardniałego zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1 po 3 miesiącach przebywania w roztworze Na_2SO_4 .

Analizując wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono, że głównymi produktami korozji były: ettringit, gips, a w stwardniałych zaczynach poddanych działaniu

roztworów zawierających siarczanu magnezu, także brucyt $Mg(OH)_2$. W wielu zaczynach obecny był również kalcyt lub jego odmiany polimorficzne, tj.: wateryt i/lub aragonit jako produkty procesu karbonatyzacji.



Rys. 107. Dyfraktogram z różnej głębokości od powierzchni stwardniałego zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 po 3 miesiącach w wodzie.



Rys. 108. Dyfraktogram z różnej głębokości od powierzchni stwardniałego zaczynu z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1 po 3 miesiącach w roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

Z kolei w Tab. 42 i 43 zamieszczono wyniki analizy rentgenowskiej stwardniałych zaczynów przebywających 12 miesięcy w medium agresywnym, czyli po zakończeniu ba-

dania. Analiza składu fazowego produktów korozji wykonana po 12 miesiącach przetrzymywania w roztworach siarczanowych potwierdza zaobserwowane i opisane wcześniej trendy. W żadnej z próbek (badanej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD) nie udało się stwierdzić obecności portlandytu, co świadczy o znacznym postępie korozji. We wszystkich próbkach obecne były znaczne ilości kalcytu (lub jego odmian polimorficznych: waterytu i aragonitu), co potwierdza znaczny postęp karbonatyzacji. W zaczynach poddanych oddziaływaniu roztworu Na_2SO_4 głównym produktem korozji był ettringit, z kolei w zaczynach przebywających w roztworze $(NH_4)_2SO_4$ – gips. W zaczynach przetrzymywanych w roztworze $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej głównym produktem korozji były brucyt i gips.

Tab. 42. Zestawienie wyników dyfrakcji rentgenowskiej stwardniałych zaczynów z cementów portlandzkich i portlandzkich popiołowych po 12 miesiącach przebywania w roztworze korozyjnym.

Rodzaj fazy	CEM I 42,5 R			CEM II/B-W1 (WP)		CEM II/B-W1 – HSR
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4$	woda morska	$MgSO_4$
Brucyt $Mg(OH)_2$		+		+	+	+
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$			+	+	+	+
Kalcyt $Ca(CO)_3$	+	+	+		+	+
$CaSO_4 \cdot 0,8H_2O$					+	
Aragonit $Ca(CO)_3$	+					+
Wateryt $Ca(CO)_3$	+					
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	+					

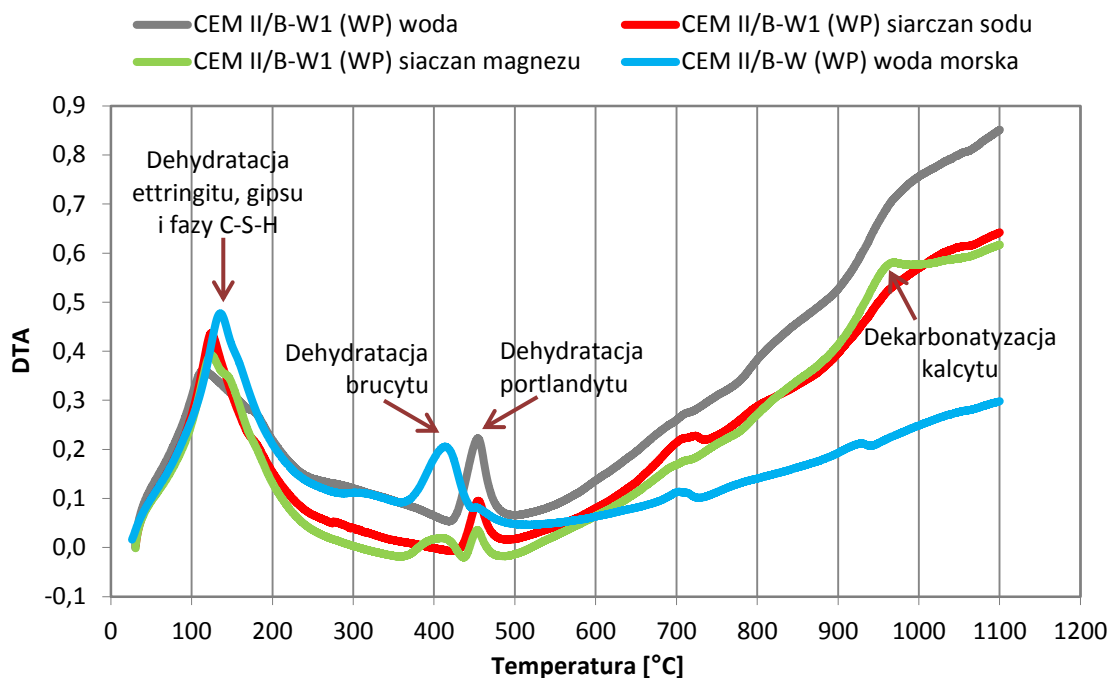
Tab. 43. Zestawienie wyników dyfrakcji rentgenowskiej stwardniałych zaczynów z cementów portlandzkich wieloskładnikowych po 12 miesiącach przebywania w roztworze korozyjnym.

Rodzaj fazy	CEM II/B-M (S-W1)		CEM II/B-M (V-W1)	CEM II/B-M (LL-W1+)	
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
Kalcyt $Ca(CO)_3$	+	+		+	+
Aragonit $Ca(CO)_3$		+		+	+
Wateryt $Ca(CO)_3$	+				
Bassanit $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$				+	
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$			+	+	+
Brucyt $Mg(OH)_2$		+			+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	+			+	

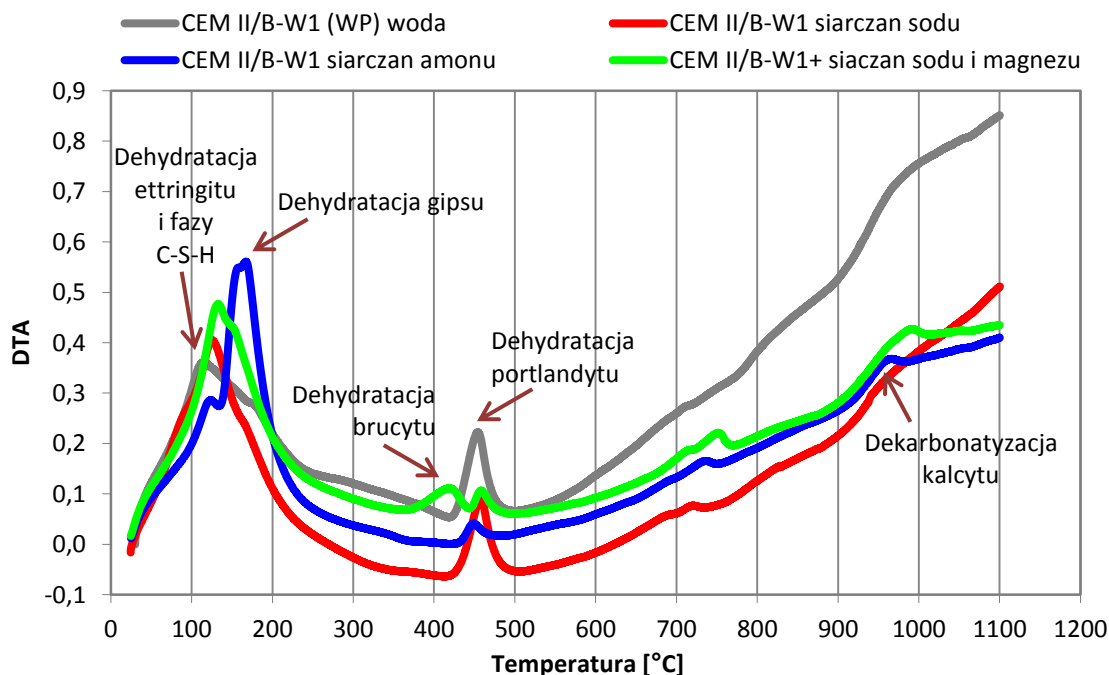
Rentgenowską analizę składu fazowego przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim JEOL JDX-7S, stosując lampę z anodą miedzią ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$) z monochromatorem grafitowym zasilaną prądem o natężeniu 20 mA przy napięciu 40 kV. Rejestracji dokonano metodą krokową z krokiem $0,03^\circ$ i czasem zliczania 5 sekund w zakresie kąta 2θ od 10 do 90° . Pomiar przeprowadzono na materiale pobranym z warstwy wierzchniej zaczynów. Otrzymany proszek ujednorodniono w młynku agatowym.

Na Rys. 109 i 110 przedstawiono przebieg krzywych DTA uzyskanych z termicznej analizy różnicowej dla stwardniałych zaczynów przetrzymywanych w różnych roztworach korozyjnych. Wyniki termicznej analizy różnicowej DTA przeprowadzonej po 3 miesiącach przebywania zaczynów w roztworach korozyjnych potwierdziły rezultaty otrzymane dzięki dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Analizie termicznej poddano sproszkowane zaczyny po 3 miesiącach przebywania w roztworze siarczanowym lub w sztucznej wodzie morskiej (te same co w przypadku analizy XRD), w celu jakościowej identyfikacji rodzaju produktów korozji. Badanie stanowiło uzupełnienie do analizy rentgenowskiej. Analizę termiczną przeprowadzono na aparacie STA 409EP firmy Netzsch (Rys. 26). Próbkę były ogrzewane z prędkością $10^\circ C/min$ do temperatury $1100^\circ C$. Pomiar prowadzono w atmosferze ochronnej argonu. Szybkość przepływu gazu ochronnego wyniosła 25 ml/min .



Rys. 109. Przebieg krzywych DTA dla stwardniałych zaczynów z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 po 3 miesiącach przebywania w różnych roztworach korozyjnych.



Rys. 110. Przebieg krzywych DTA dla stwardniałych zaczynów z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W1 z klinkieru 1 po 3 miesiącach przebywania w różnych roztworach korozyjnych.

W stwardniałym zaczynie, który przebywał w wodzie, pik pochodzący z dehydratacji portlandytu był największy (szara krzywa na Rys. 109 i 110). Gdy w roztworze korozyjnym obecny był $MgSO_4$, to skutkowało to powstawaniem brucytu jako produktu korozji. W zaczynach przebywających w sztucznej wodzie morskiej zaobserwowano „duży” pik pochodzący od dehydratacji brucytu, co świadczy o dużej jego ilości, a pik związany z dehydratacją wodorotlenku wapnia praktycznie zniknął. Oznacza to, że cały portlandyt przereagował w reakcjach korozyjnych. W stwardniałych zaczynach, poddanych oddziaływaniu roztworu siarczanu magnezu, wytworzyło się zdecydowanie mniej brucytu niż w

sztucznej wodzie morskiej (znacznie mniejszy pik na zielonej krzywej na Rys. 109). Tworzenie się dużych ilości brucytu (fazy bez właściwości wytrzymałościowych) przyczynia się do utraty wytrzymałości kompozytów cementowych. Jeśli w wodzie morskiej tworzy się go najwięcej, to tym można wytłumaczyć fakt, że największymi spadkami wytrzymałości na ściskanie charakteryzowały się zaprawy przetrzymywane w sztucznej wodzie morskiej.

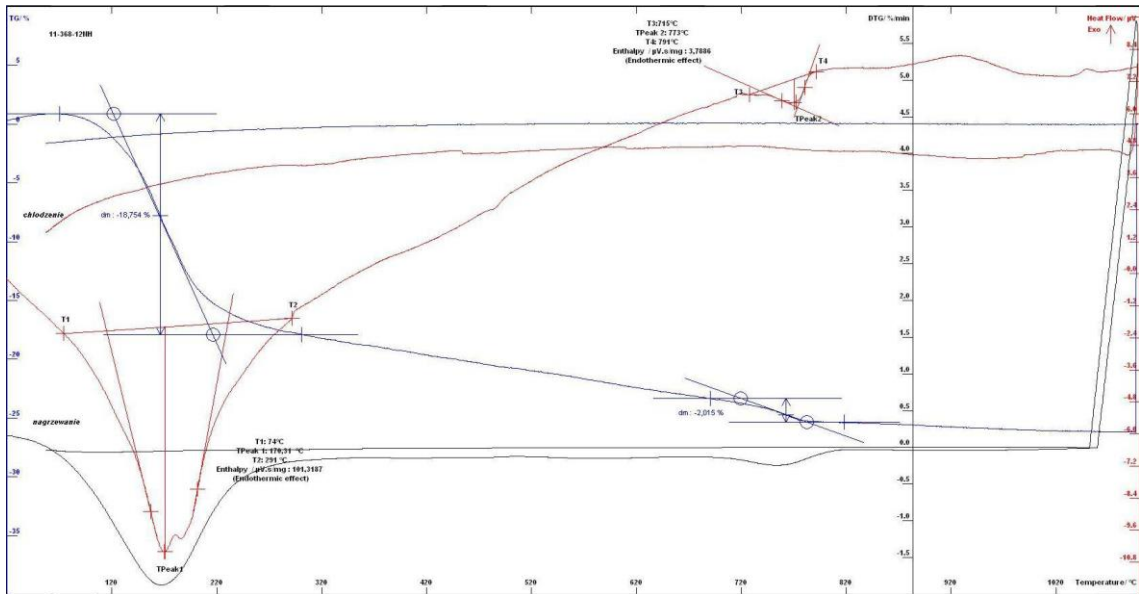
Porównując przebieg krzywych DTA zaczynów z cementów portlandzkich popiołowych: CEM II/B-W1 wykonanego z klinkieru 1 (czerwona krzywa na Rys. 110) i CEM II/B-W1 (WP) wykonanego z klinkieru 2 (czerwona krzywa na Rys. 109) można zauważyć, że w zaczynie z cementu CEM II/B-W1 (WP), pik pochodzący z dehydratacji $Ca(OH)_2$ był zdecydowanie niższy niż dla zaczynu z cementu CEM II/B-W1 z klinkieru 1. Można to powiązać z tym, że w przypadku cementu CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 korozja zachodziła znacznie szybciej. Potwierdzają to wyniki uzyskane w czasie badań ekspansji i spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw z tego cementu (opisane w punktach 7.1 i 7.2).

Przebieg krzywej DTA zaczynu, który przebywał w mieszaninie roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$, jest bardzo podobny do przebiegu krzywej DTA zaczynu przechowywanego w roztworze siarczanu magnezu, natomiast w zaczynie, który przebywał w roztworze $(NH_4)_2SO_4$, zaobserwowano intensywny pik w zakresie temperatur 130–200°C. W świetle analizy rentgenowskiej XRD gips był głównym produktem korozji w roztworze siarczanu amonu i tworzył się w dużych ilościach, o czym świadczą silne refleksy na dyfraktogramach na Rys. 108, zatem ten intensywny pik na krzywej DTA, można powiązać z dehydratacją gipsu. W niektórych zaczynach widoczny był nieznaczny pik pochodzący od kalcytu, związany z procesem karbonatyzacji.

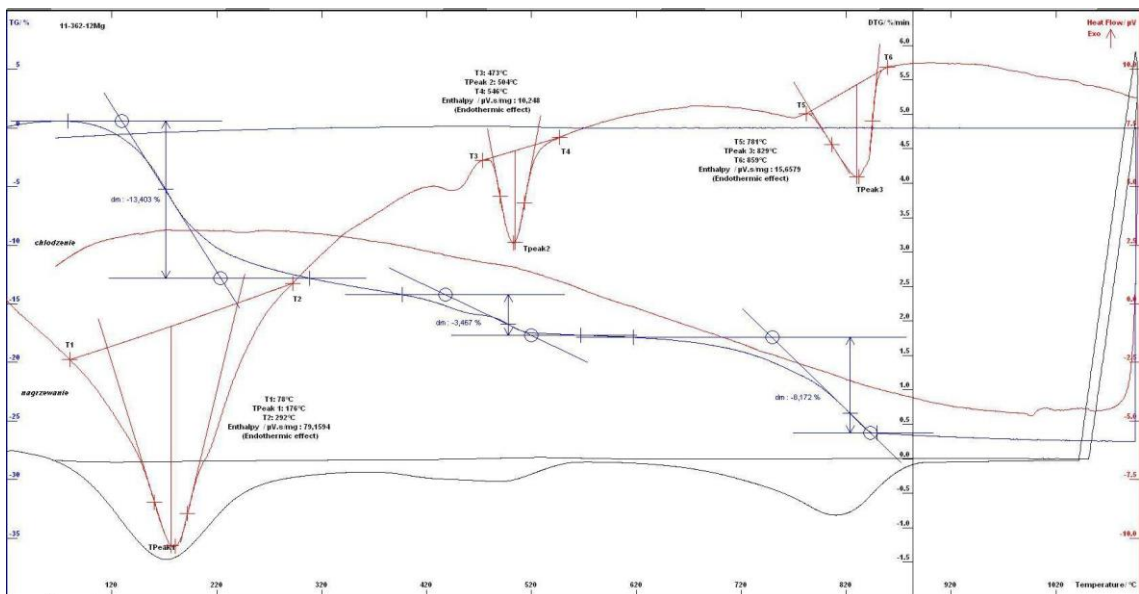
Analizując krzywe DTA wykonane na stwardniałych zaczynach po zakończeniu (po 12 miesiącach) badania odporności na agresję siarczanową zaobserwowano analogiczne trendy, co dla zaczynów badanych po 3 miesiącach. Piki endotermiczne pochodzące od rozkładu produktów korozji tylko się zwiększyły. Dla zaczynu odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1, przechowywanego w roztworze siarczanu amonu po 12 miesiącach, nie stwierdzono obecności portlandytu. Na krzywej DTA brak piku w temperaturze 450–500°C, pochodzącego od rozkładu $Ca(OH)_2$ (Rys. 111). Natomiast w przypadku zaczynów z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego popiołowapiennego CEM II/-M (LL-W1+) zaobserwowano bardzo duże piki pochodzące od rozkładu węgla wapnia. Było to związane z rozkładem zmielonego kamienia wapiennego, wprowadzonego jako drugi nieklinkierowy składnik w składzie cementu oraz kalcytu obecnego w wyniku procesu karbonatyzacji (Rys. 112). Ubytek masy w temperaturze 859°C wyniósł aż 8,2% masy próbki. Na tej podstawie obliczono ilość węgla wapnia obecnego w zaczynie, która wyniosła 18,6%, natomiast do składu cementu wprowadzono 15% zmielonego kamienia wapiennego.

Różnicowej analizie termicznej DTA z termogravimetrią TG poddano sproszkowane zaczyny po 12 miesiącach przebywania w roztworach siarczanowych lub w sztucznej wodzie morskiej. Badania DTA/TG wykonano na analizatorze termicznym SETSYS firmy Setaram. Do termicznej analizy różnicowej wykorzystano termoparę typu typ „S” (Pt/Pt-Rh10%). Materiał znajdował się w atmosferze argonu (Ar 99,9999%) przy przepływie gazu równym 700 ml/h. Pomiar przeprowadzono dla zakresu temperatur 20–1100°C przy szybkości nagrzewania 10°C/min. Rejestrowano również krzywą chłodzenia. Pomiaru temperatury początku i końca przemiany dokonano metodą przecięcia dwóch stycznych („one set point”). W różnicowej analizie termicznej

DTA jako temperaturę przemiany przyjmuje się ekstrapolowaną wartość początku piku DTA, wyznaczoną na przecięciu stycznej do ramienia piku ze styczną bazową.



Rys. 111. Przebieg krzywych DTA dla stwardniałego zaczynu odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1 po 12 miesiącach przebywania w roztworze $(NH_4)_2SO_4$.

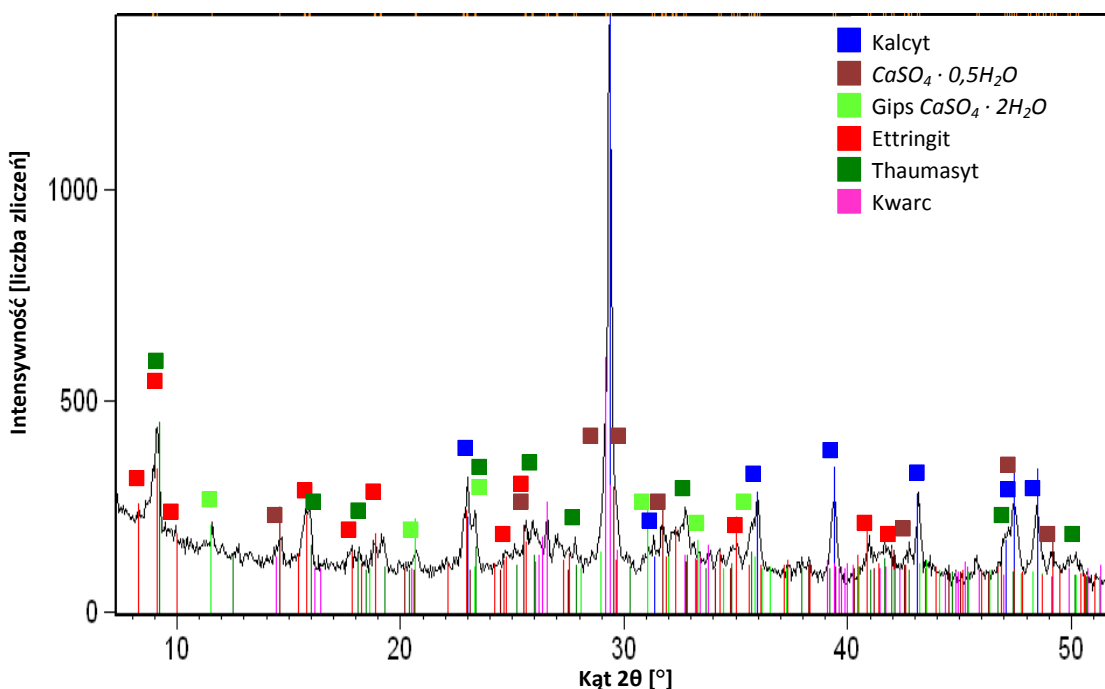


Rys. 112. Przebieg krzywych DTA dla stwardniałego zaczynu z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1+) z klinkieru 1 po 12 miesiącach przebywania w roztworze $MgSO_4$.

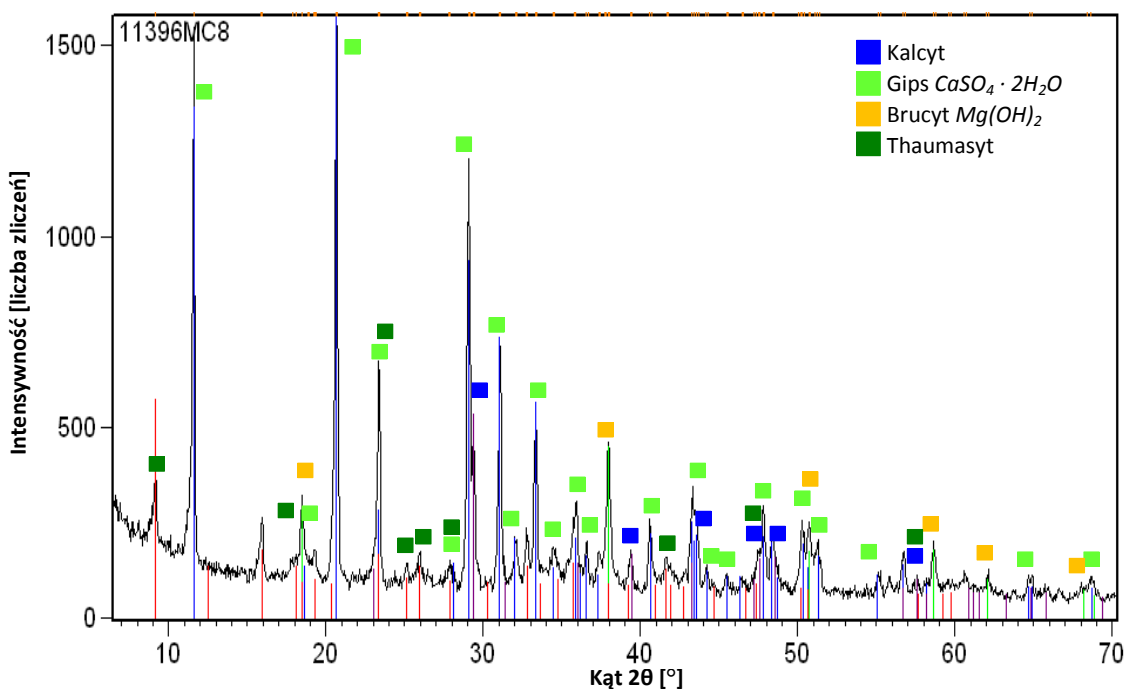
W Tab. 44 wykonano zestawienie wyników dyfrakcji rentgenowskiej XRD produktów korozji w różnych roztworach siarczanowych, gdy badanie prowadzono w temperaturze 8°C, dla stwardniałych zaczynów z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego popiołowo-wapiennego CEM II/B-M (LL-W1). W przebadanych stwardniałych zaczynach obecne były znaczne ilości kalcytu, gdyż cement w swoim składzie zawierał 15% zmielonego kamienia wapiennego. W próbkach zaczynów poddanych oddziaływaniu roztworu siarczanu sodu Na_2SO_4 głównym produktem korozji był ettringit, z kolei w roztworze siarczanu magnezu $MgSO_4$ – brucyt i gips. Potwierdzono także obecność thaumasytu $Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4) \cdot 12H_2O$, który może tworzyć się w niskich temperaturach (Rys. 113 i 114).

Tab. 44. Zestawienie wyników dyfrakcji rentgenowskiej zaczynów z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (L-W1) z klinkieru 1 po 6 miesiącach przebywania w roztworach korozyjnych w temperaturze 8°C.

Rodzaj fazy	CEM II/B-M (LL-W1)	
	Na_2SO_4	$MgSO_4$
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	+
Brucyt $Mg(OH)_2$		+
Kalcyt $CaCO_3$	+	+
Thaumasyt $Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4) \cdot 12H_2O$	+	+
Ettringit $Ca_6Al(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	+	

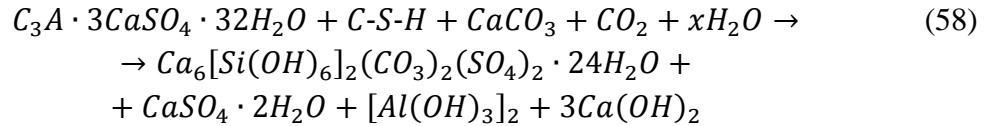


Rys. 113. Dyfraktogram stwardniałego zaczynu z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1) z klinkieru 1 po 6 miesiącach przebywania w roztworze Na_2SO_4 w temperaturze 8°C.



Rys. 114. Dyfraktogram stwardniałego zaczynu z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1) z klinkieru 1 po 6 miesiącach przebywania w roztworze $MgSO_4$ w temperaturze 8°C.

Korozja thaumasytowa jest szczególnie groźna, ponieważ zostaje zniszczona podstawowa faza stwardniałego zaczynu cementowego (faza *C-S-H*), odpowiedzialna za wytrzymałość cementu/betonu [75, 153]. Cementy zawierające zmielony wapień są bardziej narażone na ten rodzaj korozji, gdyż w matrycy cementowej obecne są wszystkie substraty niezbędne do zachodzenia reakcji tworzenia thaumasytu – reakcja (58) [75, 153].

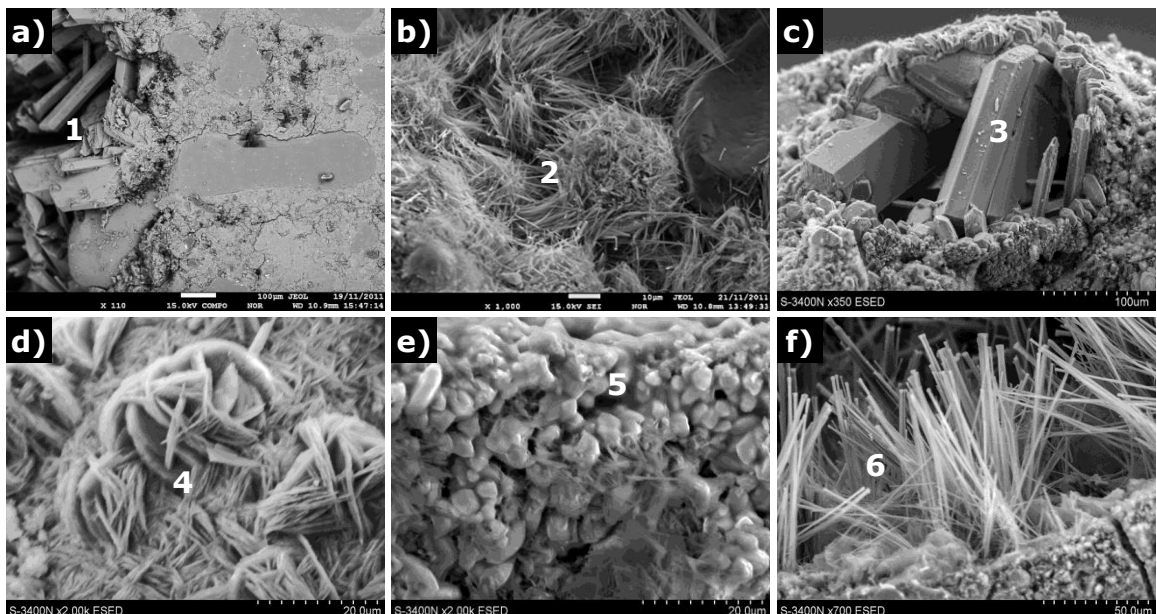


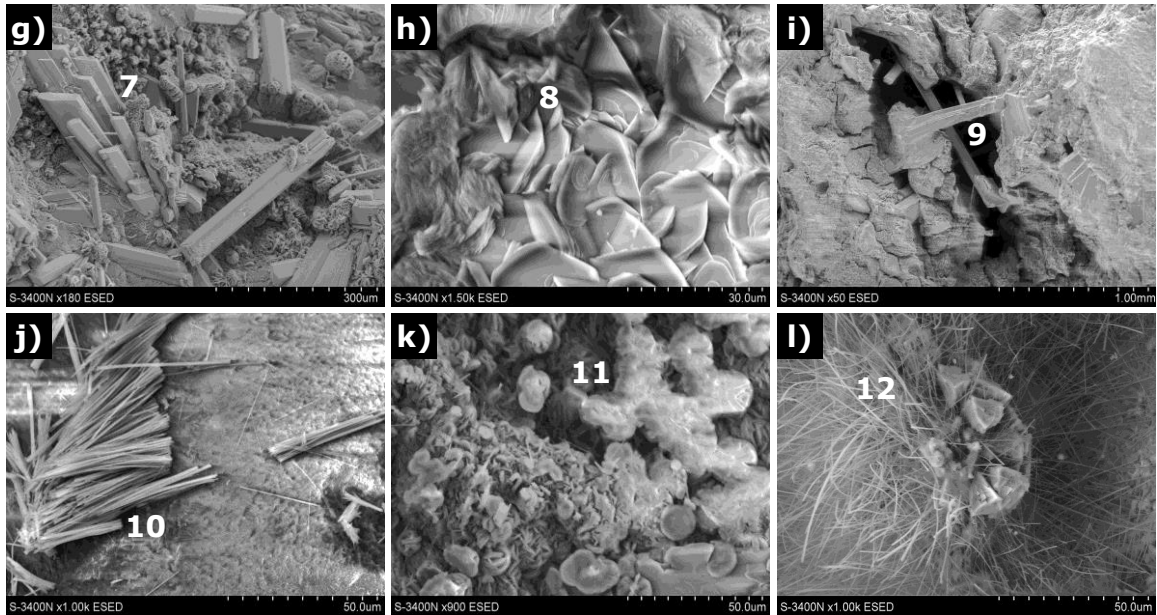
Analizę mikroskopową zapraw po 3 miesiącach przebywania w roztworach siarczanowych i w sztucznej wodzie morskiej przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym SEM firmy JEOL o maksymalnym powiększeniu 500 000 razy, czyli do 2 nm z mikroanalizatorem rentgenowskim JCSA 733, ze spektrometrami falowo- i energodispersyjnymi (WDS i EDS) oraz z przystawką do dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) firmy Oxford Instruments. Obserwacjom mikroskopowym poddano przelomy zapraw, które napyłono złotem, w celu uzyskania przewodnictwa elektrycznego.

Obserwacje morfologii i mikroanalizę po 12 miesiącach przebywania zapraw w roztworach siarczanowych i w sztucznej wodzie morskiej przeprowadzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM firmy Hitachi S-3400N wyposażonego w spektrometr promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Pomiary wykonano przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Czas pomiaru EDS każdego punktu wynosił 100 s. Pomiar odbywał się w niskiej próżni bez napyłania warstwy przewodzącej. Obserwacje prowadzono na przelomach zapraw.

Elektronowy mikroskop skaningowy SEM umożliwia uzyskanie topografii powierzchni obserwowanego elementu. Obraz otrzymuje się bombardując powierzchnię odpowiednio skupioną wiązką elektronów. Umożliwia on obserwację powierzchni materiałów w systemie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Badanie składu chemicznego w mikroobszarach uzyskiwano dzięki analizie promieniowania charakterystycznego, emitowanego przez próbkę bombardowaną wiązką elektronów (EDS).

Wyniki badań mikrostrukturalnych uzyskane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM ze spektroskopem EDS potwierdziły dane uzyskane z dyfrakcji rentgenowskiej XRD i termicznej analizy różnicowej DTA, że głównymi produktami korozji były gips, ettringit, a w próbkach poddanych działaniu siarczanu magnezu – brucyt. W wyniku karbonatyzacji obecny był też kalcyt. Na Rys. 115 zamieszczono zdjęcia z mikroskopu elektronowego SEM, przedstawiające typowe produkty korozji.





Rys. 115. Typowe produkty korozji w roztworach siarczanowych i w sztucznej wodzie morskiej:

- a) gips (pkt 1) w zaprawie z cementu CEM II/B-W+ z klinkieru 1 po 3 miesiącach w roztworze $(NH_4)_2SO_4$,
- b) ettringit (pkt 2) w zaprawie z cementu CEM II/B-W (WP) z klinkieru 2 po 3 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 ,
- c) gips (pkt 3) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (V-W1) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $(NH_4)_2SO_4$,
- d) brucyt (pkt 4) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (S-W1) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $MgSO_4$,
- e) kalcyt (pkt 5) w zaprawie z cementu CEM I 42,5 R z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 ,
- f) ettringit (pkt 6) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (V-W1) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $(NH_4)_2SO_4$,
- g) gips (pkt 7) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (LL-W1+) z klinkieru 1 po 10 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 ,
- h) brucyt (pkt 8) w zaprawie z cementu CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 po 11 miesiącach w sztucznej wody morskiej,
- i) gips (pkt 9) w zaprawie z cementu CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 po 10 miesiącach w roztworze $MgSO_4$,
- j) ettringit (pkt 10) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (LL-W1+) z klinkieru 1 po 10 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 ,
- k) brucyt (pkt 11) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (LL-W1+) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $MgSO_4$,
- l) thaumasyt (pkt 12) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (LL-W1) z klinkieru 1 badanego w temperaturze $8^\circ C$ po 6 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 .

W zaprawach, które przebywały w roztworach korozyjnych tylko przez 3 miesiące, zaobserwowano stosunkowo niewielką ilość produktów korozji w porównaniu do zapraw badanych po 12 miesiącach. Mikrostruktura zaprawy przechowywanej w wodzie była zwarta i nie widać było żadnych pęknięć, natomiast obecne były typowe fazy, charakterystyczne dla stwardniałego zaczynu cementowego. W zaprawach poddanych działaniu roztworów agresywnych już po 3 miesiącach zaobserwowano przy powierzchni mikrorysy, powstałe w skutek naprężeń spowodowanych ekspansją produktów korozji. Po tak krótkim okresie przebywania w roztworze agresywnym brak było mikropęknięć w obszarze centralnym przelomu. Wyjątek stanowiła próbka zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W (WP) z klinkieru 2, która najszybciej uległa destrukcji (po 3 miesiącach w roztworze Na_2SO_4). Mikrorysy występowały nawet w centralnym obszarze przekroju. Stwierdzono strefowe zmiany składu fazowego związane ze zmniejszającym się stężeniem jonów siarczanowych i rodzajem roztworu korozyjnego. W próbkach zaprawy przechowywanych w roztworze $MgSO_4$ i w sztucznej wodzie morskiej stwierdzono obecność dużej ilości brucytu, zwłaszcza w warstwie przypowierzchniowej. W przypadku próbek zaprawy poddanych działaniu $(NH_4)_2SO_4$ w warstwie przypowierzchniowej znajdował się gips.

Jako dopełnienie badań mikrostrukturalnych wyznaczono porowatość i rozkład wielkości porów. W Tab. 45 pokazano rozkład wielkości porów zaczynów po 28 dniach twardnienia w wodzie. Porowatość tę potraktowano jako wyjściową dla badanych zapraw.

Tab. 45. Rozkład wielkości porów w stwardniałych zaczynach po 28 dniach twardnienia.

Rodzaj cementu	Porowatość [%]	Średnica porów [μm]			
		0,0035–0,01 μm	0,01–0,1 μm	0,1–1 μm	> 1 μm
CEM I 42,5 R	12,7	17,0	71,6	8,3	3,1
CEM II/B-W1	11,3	20,1	77,8	1,7	0,5
CEM II/B-W1 (WP)	10,8	24,1	72,4	1,7	1,8
CEM II/B-W1 – HSR	6,1	33,3	62,4	2,1	2,3
CEM II/B-M (V-W1)	12,4	16,7	80,9	1,4	1,0
CEM II/B-M (S-W1)	7,6	38,0	55,9	3,5	2,6
CEM II/B-M (LL-W1)	10,9	16,2	75,9	6,7	1,2
CEM II/B-M (LL-W1+)	10,0	13,8	80,9	4,4	1,0

Badania porowatości zaczynów po 28 dniach twardnienia metodą porozymetrii rtęciowej przeprowadzono na urządzeniu PoreMaster 60 firmy Quantachrome Corporation, pracującym w trybie krokowym (Rys. 116). Badanie wykonano w zakresie ciśnień od 138 kPa do 409 MPa, co odpowiadało zakresowi średnic porów od 10,6 μm do 3,5 nm. Temperatura pomiaru równała się temperaturze otoczenia i wyniosła 24–25°C. Zaczyny zostały wstępnie mechanicznie pokruszone, aby dopasować je do wielkości komory pomiarowej.



Rys. 116. Porozymetr Pore Master 60 firmy Quantachrome Corporation.

Porozymetria jest najpowszechniej stosowaną metodą do pomiaru makroporowatości materiałów. Pomiar oparty jest na penetracji rtęci pod ciśnieniem w pory badanego materiału. Porozymetria podaje informacje o rozmiarze (od makroporów do mezoporów) i objętości porów kontaktujących się z powierzchnią zewnętrzną próbki. Zakres wielkości mierzonych mezoporów (porów o najmniejszej średnicy) zależy od maksymalnego ciśnienia osiąganego w stosowanej aparaturze oraz od wytrzymałości próbki.

Ze względu na to, że kąt β (kąt zwilżania większości ciał stałych z rtęcią) jest większy niż 90°, rtęć tworzy w porach menisk wypukły. Dlatego, aby rtęć wypełniła porę, potrzebna jest różnica ciśnień Δp po obu stronach menisku. Zasada pomiarowa opiera się na związku tej różnicy ciśnień Δp i średnicy porów d . Przy założeniu cylindrycznego kształtu porów zależność tę można opisać równaniem (59).

$$\Delta p = \frac{4\gamma \cos \beta}{d} \quad (59)$$

gdzie:

Δp – różnica ciśnień [Pa],

γ – napięcie powierzchniowe rtęci [N/m],

β – kąt zwilżania [°],

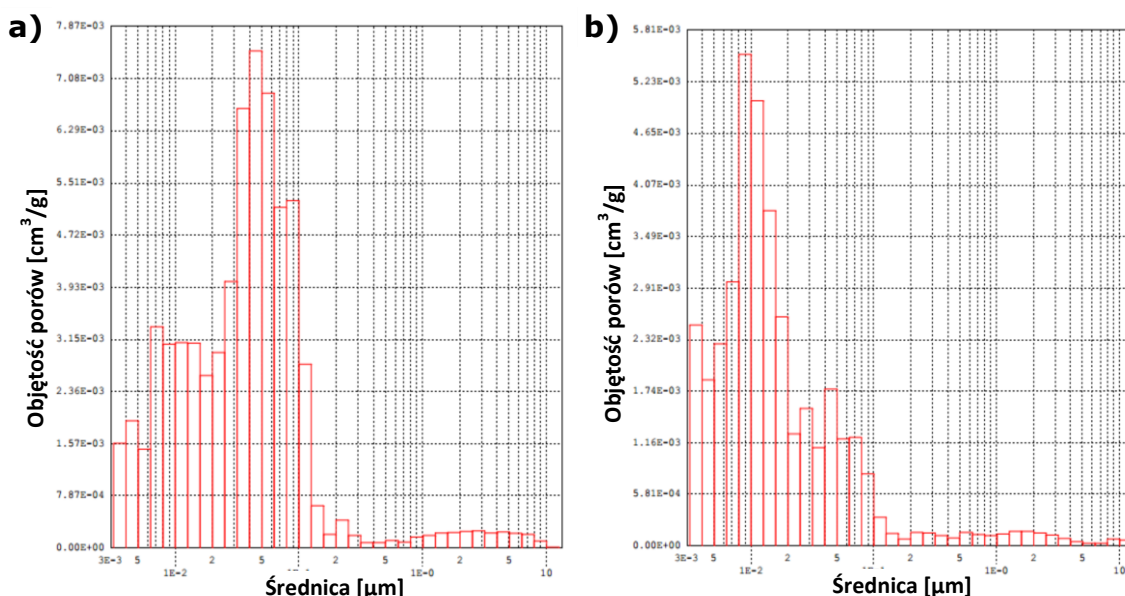
d – średnia porów [m].

Przyjmuje się, że różnica ciśnień równa się ciśnieniu hydrostatycznemu rtęci, gdy w porach panuje ciśnienie bliskie zeru. W celu uzyskania takich warunków przed pomiarem z próbki jest odpompowywane powietrze, przy użyciu pompy próżniowej.

Stwardniały zaczyn z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (cementu odniesienia z klinkieru 1) charakteryzował się największą porowatością (Tab. 45). W zaczynach z cementów, które wykazały najwyższą odporność na agresję chemiczną, porowatość była najmniejsza, za wyjątkiem zaczynu z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego

CEM II/B-M (V-W). Należy jednak pamiętać, że dodatki pucolanowe doszczelniają mikrostrukturę zaczynu w dłuższym okresie czasu.

Zaczyny z cementów, które podczas badania charakteryzowały się dobrą odpornością na agresję siarczanową, posiadały duży udział porów do 0,02 μm , czyli zaczyny z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (V-W1) i CEM II/B-M (S-W1). Na Rys. 117 porównano rozkład wielkości porów dla zaczynu z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R i portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1). Wyraźnie widać, że w cemencie portlandzkim wieloskładnikowym żużlowo-popiołowym większość porów posiadała średnicę pomiędzy 0,004 a 0,02 μm , natomiast w zaczynie z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R maksymalna ilość porów wahała się pomiędzy 0,03–0,1 μm .



Rys. 117. Rozkład porów po 28 dniach dojrzewania w wodzie w stwardniałych zaczynach z cementów:
a) portlandzkiego CEM I 42,5 R (odniesienia z klinkieru 1),
b) portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1).

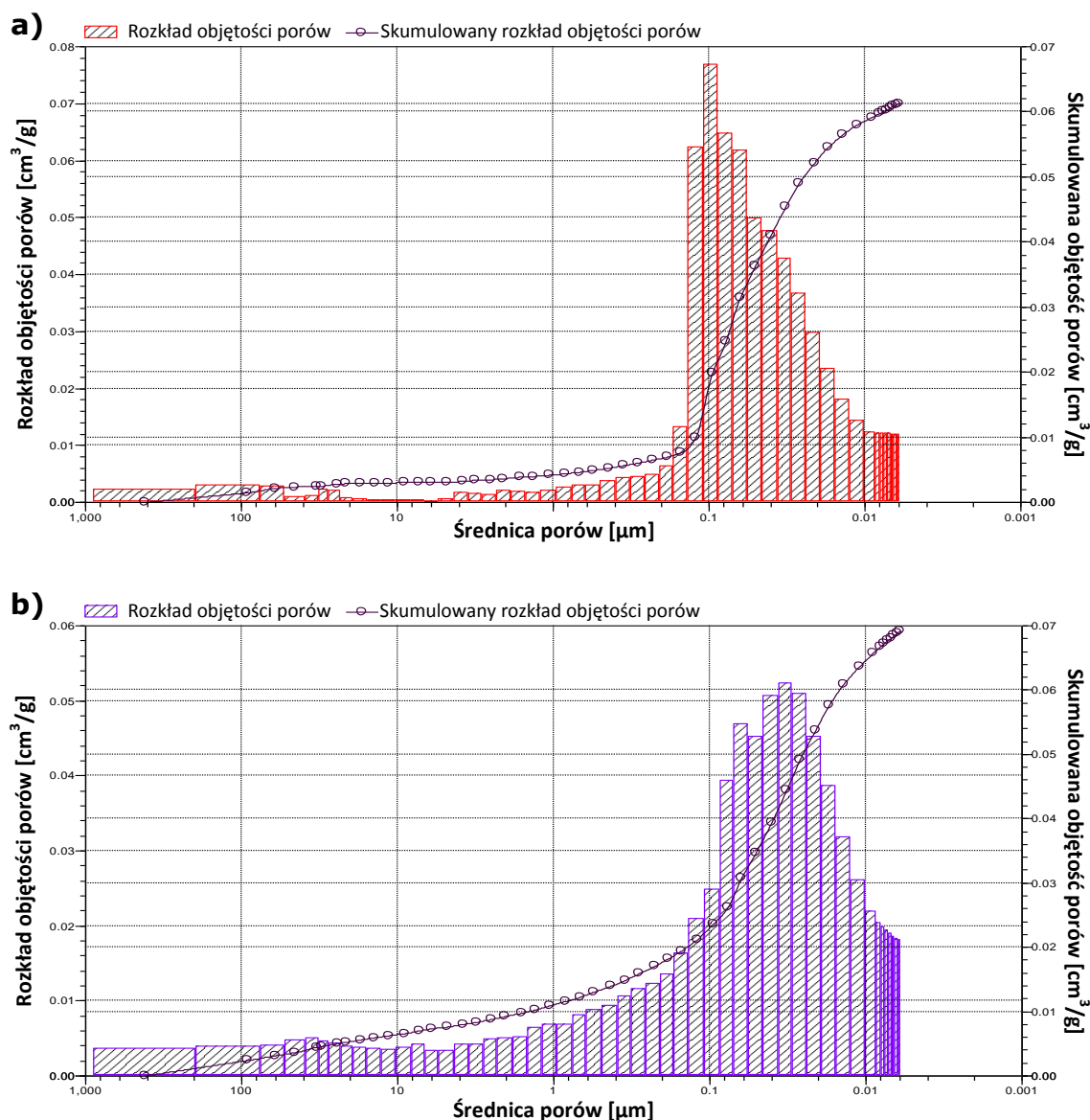
Tab. 46. Rozkład wielkości porów w zaprawach po 3 miesiącach przebywania w roztworach korozyjnych.

Rodzaj cementu	Rodzaj roztworu	Porowatość [%]	Rozkład wielkości porów [%]				
			0,006–0,01 μm	0,01–0,1 μm	0,1–1 μm	1–90 μm	> 90 μm
CEM II/B-W1 (WP)	woda	13,1	3,5	64,1	25,6	4,4	2,4
CEM II/B-W1 (WP)	Na ₂ SO ₄	14,6	6,9	59,0	21,7	11,1	2,9
CEM II/B-W1 (WP)	MgSO ₄	14,5	5,0	60,9	18,4	12,3	3,5
CEM II/B-W1 (WP)	woda morska	14,3	3,7	62,1	18,7	11,1	4,5
CEM II/B-W1	Na ₂ SO ₄	13,8	6,9	77,6	8,3	3,5	3,7
CEM II/B-W1	(NH ₄) ₂ SO ₄	17,9	4,6	61,6	17,6	12,8	3,4
CEM II/B-W1+	Na ₂ SO ₄ + MgSO ₄	14,9	3,7	81,6	8,6	2,8	3,4
CEM II/B-W1+	(NH ₄) ₂ SO ₄	17,0	4,4	65,4	14,3	12,2	3,6

Badania porowatości zapraw po 3 miesiącach przebywania w roztworach korozyjnych metodą porozymetrii rtęciowej przeprowadzono na porozymetrze rtęciowym AutoPore IV 9500 firmy Micromeritics w zakresie średnic porów 0,003–360 μm .

Dodatkowo wyznaczono rozkład wielkości porów zapraw przebywających 3 miesiące w roztworach korozyjnych. W Tab. 45 zamieszczono wyniki porowatości całkowitej i rozkładu wielkości porów w badanych zaprawach. Najmniejszą porowatością charaktery-

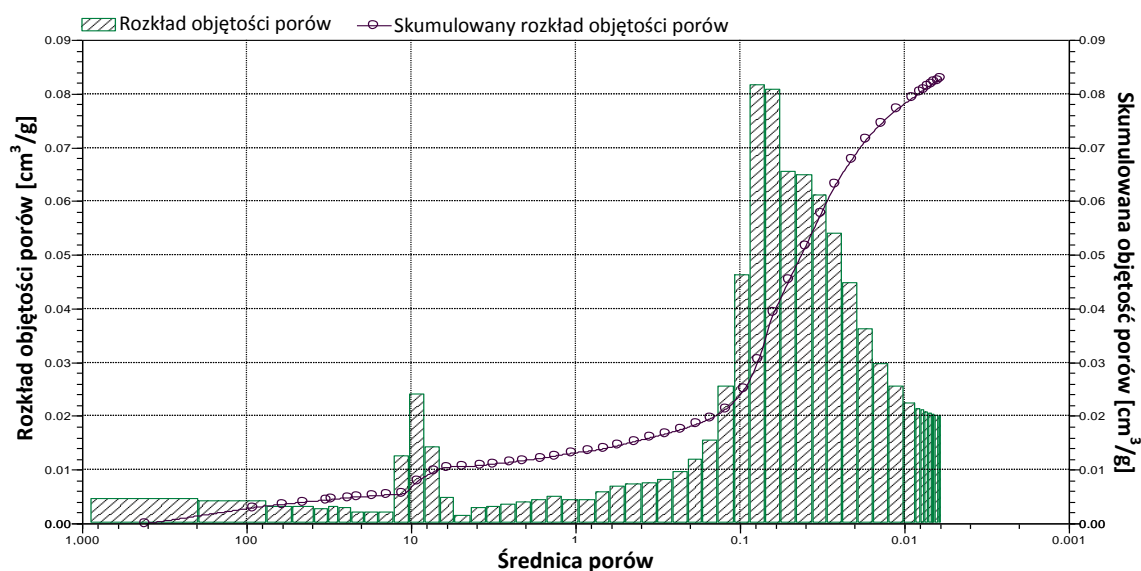
zowała się zaprawa przechowywana w wodzie. Porowatość pozostałych zapraw zwiększała się wraz z agresywnością medium korozyjnego i osiągnęła 17,9% dla zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1, poddanej działaniu roztworu siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$. Porównując rozkład wielkości porów w zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 przechowywanej w wodzie i roztworach korozyjnych stwierdzono, że w wyniku działania roztworów korozyjnych zwiększył się udział porów o średnicy większej niż 0,1 μm , kosztem porów o najmniejszej średnicy (Rys. 118).



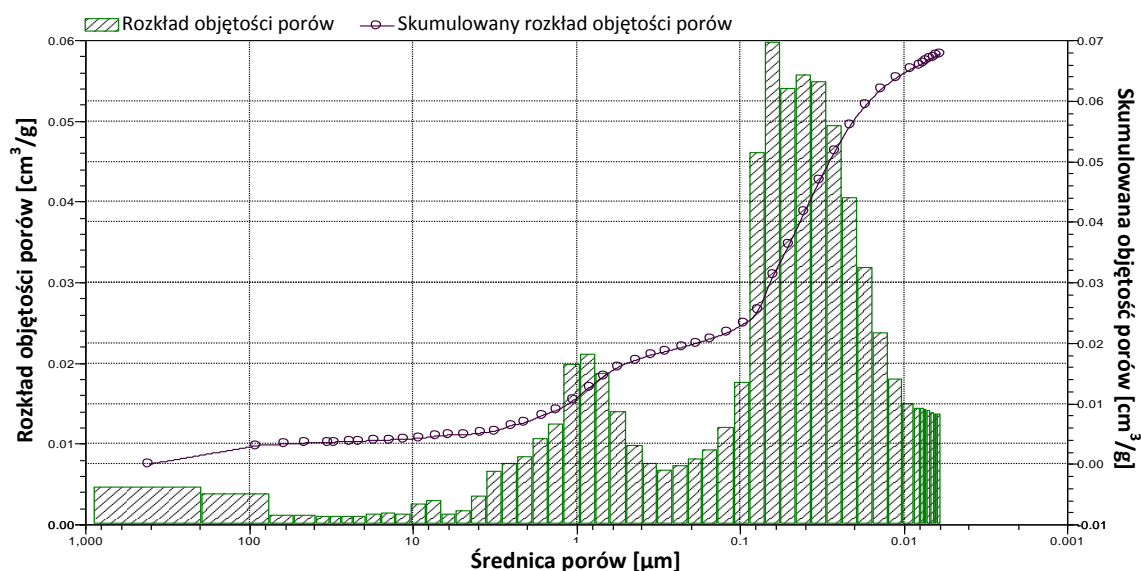
Rys. 118. Rozkład porów w stwardniałej zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z popiołem W1 i z klinkieru 2 po 3 miesiącach: a) w wodzie, b) w roztworze $MgSO_4$.

Zaobserwowano także pojawienie się „dodatkowych” porów o dużej średnicy (drugie maksimum na wykresach na Rys. 119 i 120). Te „dodatkowe” pory można wiązać z powstawaniem mikropęknięć w wyniku działania medium agresywnego. Średnica tych porów zależała od rodzaju roztworu korozyjnego i rodzaju cementu. Największe pory pojawiły się w próbkach zapraw, poddanych działaniu siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$. W zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 z klinkieru 1 znacząco

wzrosła ilość porów o średnicy większej niż 5 μm , natomiast w zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1+ z klinkieru 1 i ze zmielonym popiołem lotnym wapiennym pojawiła się spora ilość porów o średnicy około 10 μm (Rys. 119). Również w sztucznej wodzie morskiej zmienił się rozkład wielkości porów. W zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 wzrosła liczba porów o średnicy około 1 μm (Rys. 120).



Rys. 119. Rozkład porów w stwardniałej zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1+ z klinkieru 1 i z popiołem W1+ po 3 miesiącach w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.



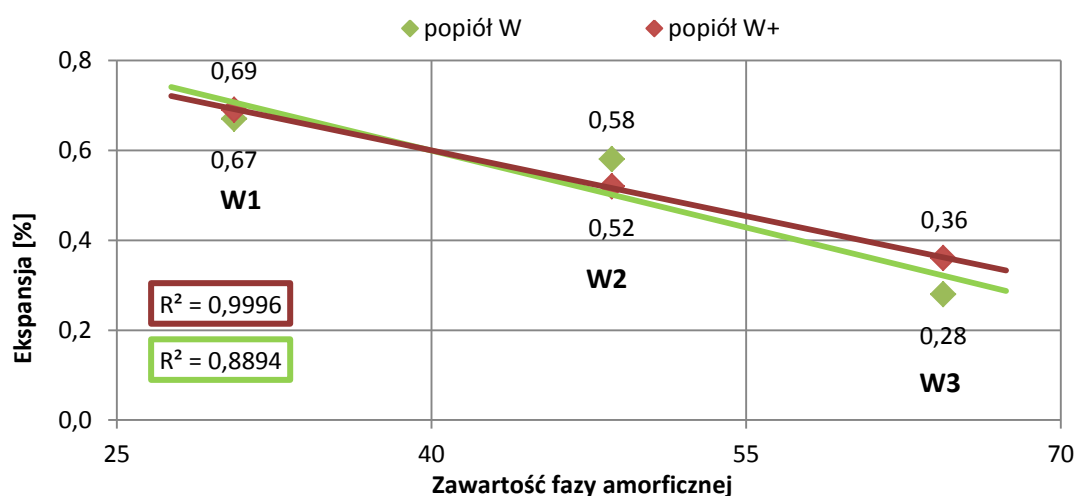
Rys. 120. Rozkład porów w stwardniałej zaprawie z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) z klinkieru 2 i z popiołem W1 po 3 miesiącach w sztucznej wodzie morskiej.

Nie było możliwości wykonania badań porowatości zapraw po dłuższym czasie działania roztworów siarczanowych, z powodu złego stanu próbek w wyniku znacznego postępu korozji. Na podstawie spadków wytrzymałości zapraw przetrzymywanych w roztworach siarczanowych (opisanych w pkt 7.2) można przypuszczać, że w dłuższym okresie czasu porowatość znacznie wzrosła w wyniku postępu procesu korozji.

IV. PODSUMOWANIE

Celem przeprowadzonych badań własnych było określenie wpływu popiołu lotnego wapiennego na odporność na różne rodzaje korozji (przenikalność jonów chlorkowych, karbonatyzację oraz korozję siarczanową i w wodzie morskiej) kompozytów cementowych. Część eksperymentalna pracy obejmowała badania zapraw z cementów zawierających w swoim składzie tylko popiół lotny wapienny lub w połączeniu z innymi nieklinkierowymi składnikami głównymi cementu, przygotowanych w skali laboratoryjnej. Zastosowanie razem z popiołem lotnym wapiennym innego składnika nieklinkierowego w składzie cementu miało na celu sprawdzenie, jak ewentualny efekt synergii składników cementu wpływa na odporność na agresję chemiczną zapraw z jego udziałem.

Stosowane w badaniach popioły lotne wapienne charakteryzowały się zmiennym składem chemicznym i fazowym, co w znaczący sposób wpłynęło na odporność korozyjną zapraw z cementów z dodatkiem tych popiołów i wpływ ten zależał od rodzaju korozji. Wzrost zawartości fazy amorficznej spowodował zmniejszenie przenikalności jonów chlorkowych przez zaprawy oraz ograniczenie ekspansji zapraw w roztworach siarczanowych (Rys. 121) i w wodzie morskiej, natomiast karbonatyzacja wyraźnie przyspieszyła. Fakt ten należy wiązać z różną ilością aktywnych faz w składzie stosowanych popiołów lotnych wapiennych (Tab. 47).



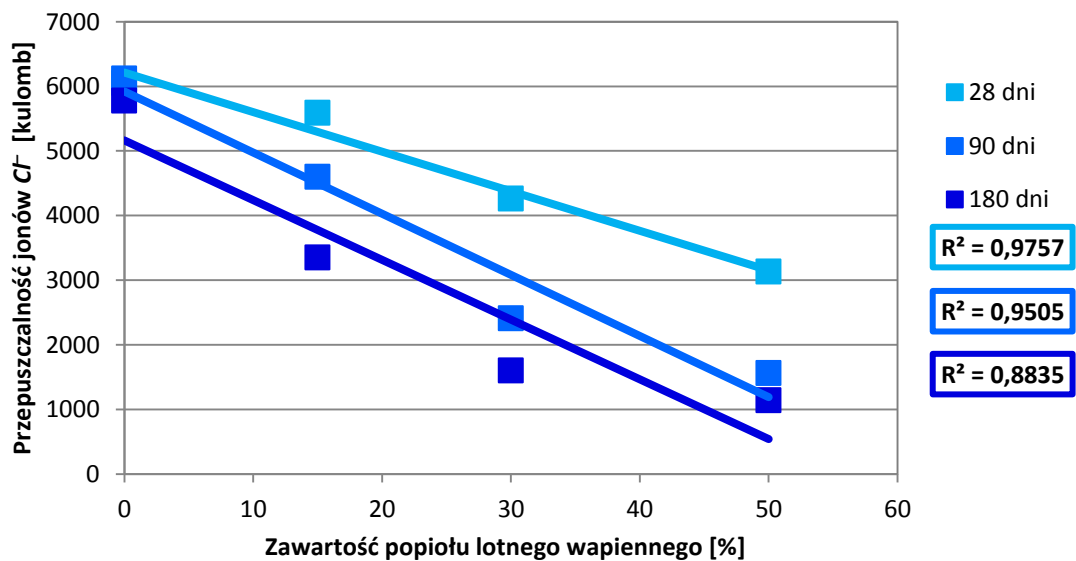
Rys. 121. Wpływ zawartości fazy szklistej w popiołach lotnych wapiennych na ekspansję zapraw z cementów portlandzkich popiołowych CEM II/A-W w temperaturze 8°C.

Tab. 47. Zawartość faz reaktywnych w popiołach lotnych wapiennych.

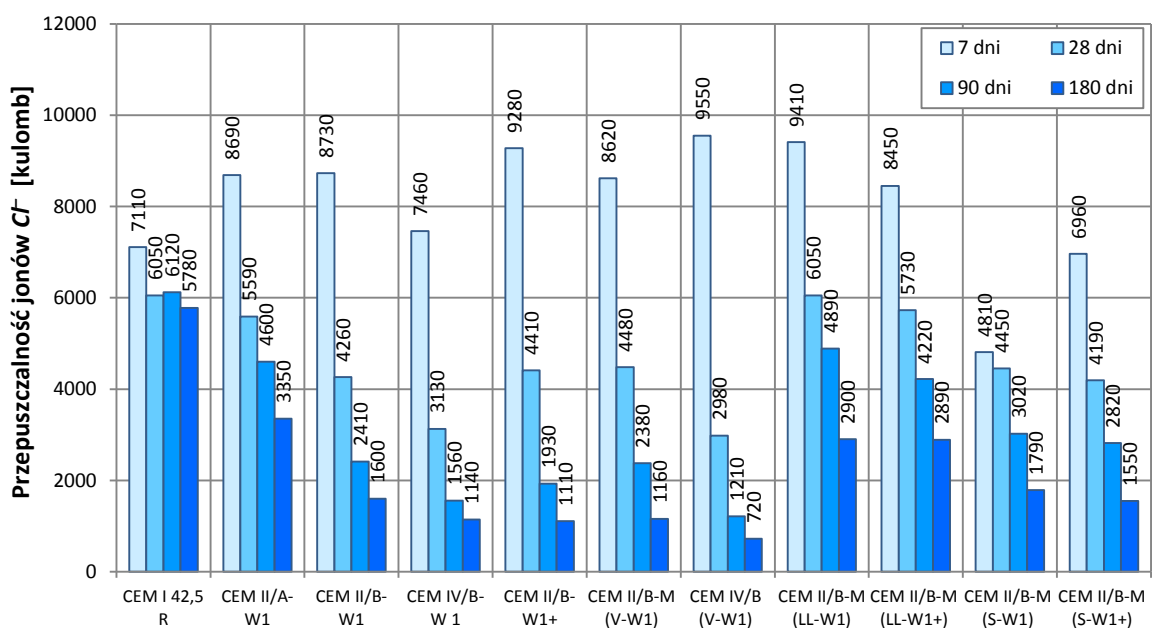
Rodzaj składnika	Zawartość składnika [%]		
	Popiół W1	Popiół W2	Popiół W3
Reaktywny tlenek wapnia CaO_{reak}	28,5	19,2	23,4
Reaktywna krzemionka $SiO_{2,reak}$	25,9	34,6	35,3
Faza amorficzna	30,6	48,6	64,4

Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na trwałość cementowych zapraw normowych zależał od środowiska korozyjnego. Stwierdzono, że dodatek popiołu lotnego wapiennego utrudnił przepuszczalność jonów Cl^- przez zaprawy w stosunku do zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I (z klinkieru 1, 2 lub 3), za wyjątkiem zapraw badanych po 7 dniach twardnienia. Wydłużenie czasu dojrzewania zmniejszyło przenikal-

ność jonów chlorkowych przez zaprawy. Zwiększenie zawartości w cemencie, lub aktywacja mechaniczna popiołu lotnego wapiennego bardzo korzystnie wpłynęła na ograniczenie przenikalności jonów chlorkowych przez badane zaprawy. Stwierdzono liniową korelację między ilością popiołu lotnego wapiennego a przepuszczalnością chlorków (Rys. 122). Pozytywny wpływ aktywacji mechanicznej popiołów lotnych wapiennych na przenikalność Cl^- należy wiązać z większą aktywnością zmieszanych popiołów w porównaniu z popiołem w stanie dostawy. **Najlepsze efekty dało stosowanie popiołu lotnego wapiennego w kompozycji z popiołem lotnym krzemionkowym** (Rys. 123), gdyż produkty hydratacji cementów z dodatkiem mieszanki popiołów lotnych krzemionkowego i wapiennego bardziej doszczelniają mikrostrukturę stwardniałego zaczynu i utrudniają, w efekcie, migrację jonów chlorkowych niż cementów z dodatkiem tylko popiołu wapiennego.



Rys. 122. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na przenikalność Cl^- przez zaprawy z cementów wykonanych z klinkieru 1 i zawierających popiół lotny wapienny z 1 partii W1.



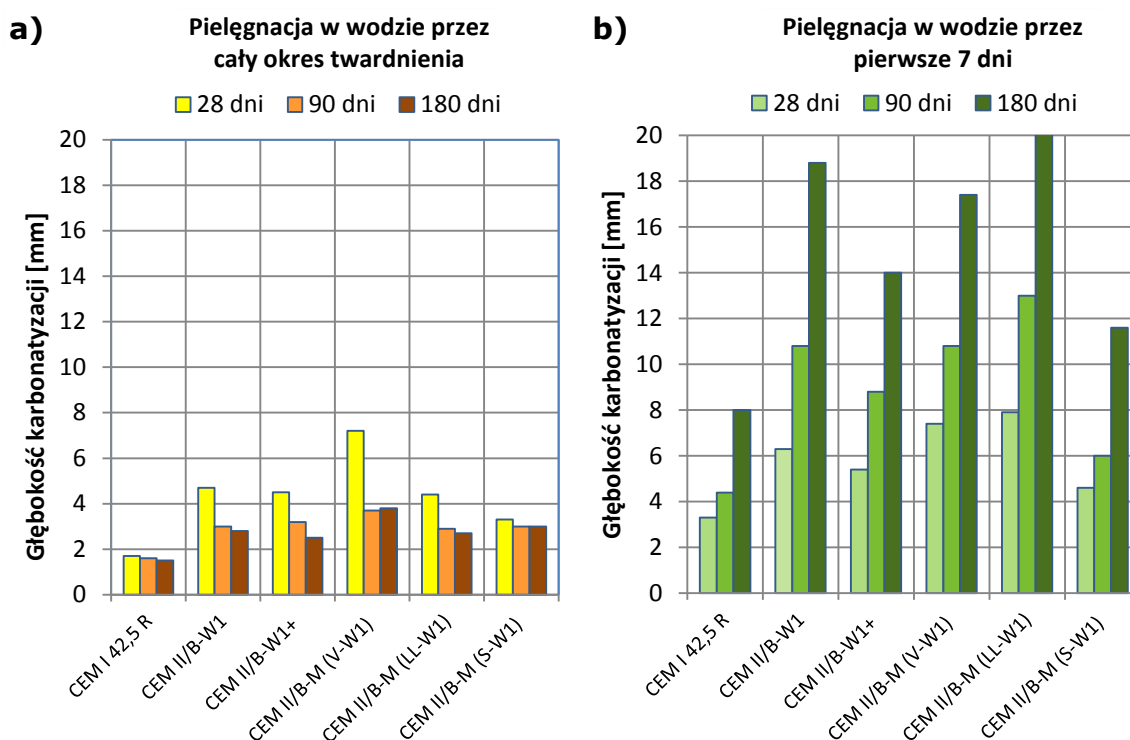
Rys. 123. Przenikalności jonów Cl^- przez zaprawy z cementów wykonanych z klinkieru 1 i zawierających popiół lotny wapienny z 1 partii W1.

Zgodnie z kryteriami zawartymi w normie ASTM C 1202-05 [10], badane zaprawy normowe po 180 dniach twardnienia można zakwalifikować do klasy przepuszczalności jonów chlorkowych od średniej do bardzo niskiej (Tab. 48). Żadna z badanych zapraw nie wykazała przepuszczalności większej niż 3700 kulombów.

Tab. 48. Osiągnięte klasy przepuszczalności chlorków przez badane zaprawy wg ASTM C 1202 [10].

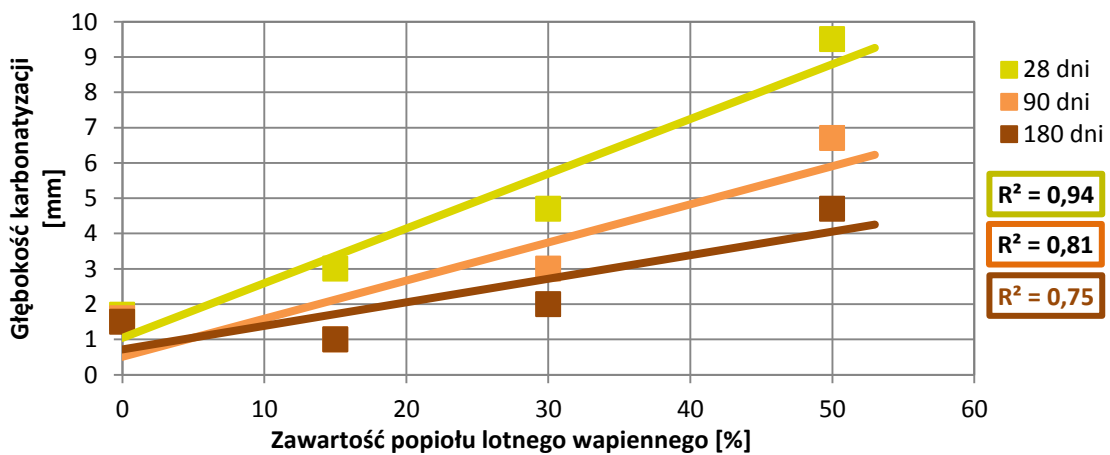
Rodzaj cementu	Przepuszczalność jonów chlorkowych [kulomb]		
	28 dni	90 dni	180 dni
CEM II/A-W1	Wysoka	Wysoka	Średnia
CEM II/B-W1	Wysoka	Wysoka	Niska
CEM IV/B-W1	Średnia	Niska	Niska
CEM II/B-W1+	Wysoka	Niska	Niska
CEM II/B-W2	Średnia	Niska	Niska
CEM II/B-W2+	Średnia	Niska	Bardzo niska
CEM II/B-M (V-W1)	Wysoka	Średnia	Niska
CEM IV/B (V-W1)	Średnia	Niska	Bardzo niska
CEM II/B-M (LL-W1)	Wysoka	Wysoka	Średnia
CEM II/B-M (LL-W1+)	Wysoka	Wysoka	Średnia
CEM II/B-M (S-W1)	Wysoka	Średnia	Niska
CEM II/B-M (S-W1+)	Wysoka	Średnia	Niska
CEM II/B-W1 (WP)	Wysoka	Średnia	Średnia
CEM IV/B-W1 (WP)	Wysoka	Średnia	Średnia
CEM II/B-W1 – HSR	Wysoka	Średnia	Średnia

Dodatek popiołu lotnego wapiennego przyspieszył karbonatyzację wszystkich badanych zapraw normowych w stosunku do zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I, zwłaszcza przy większych jego zawartościach w składzie cementu. Wszystkie badane zaprawy charakteryzowały się większą głębokością karbonatyzacji niż zaprawy odniesienia z cementów portlandzkich CEM I.

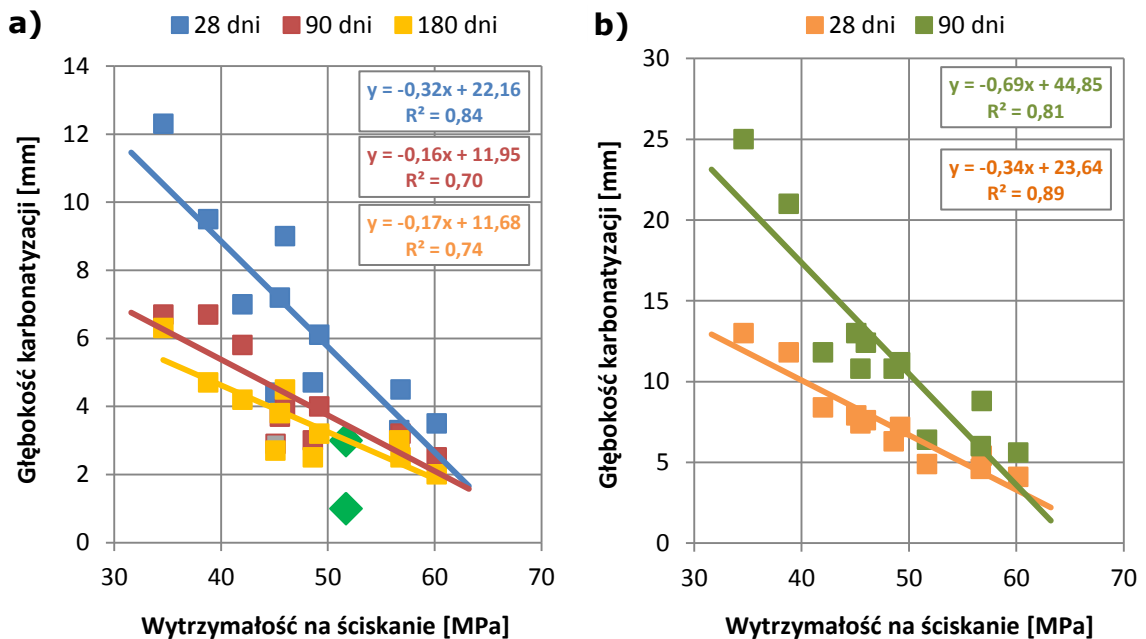


Rys. 124. Wpływ wieku zapraw i czasu pielęgnacji w wodzie na ich głębokość karbonatyzacji badaną: a) wg prEN 12390-12:2010 [114], b) wg zmodyfikowanej metody.

Pielęgnacja w wodzie w pierwszym okresie hydratacji miała decydujące znaczenie dla szybkości karbonatyzacji zapraw. Próbki, które pielęgnowano w wodzie tylko przez pierwsze 7 dni, a później do dnia umieszczenia w komorze z CO_2 przebywały w warunkach powietrzno-suchych, wykazały zdecydowanie większą karbonatyzację niż próbki, które dojrzewały w wodzie do dnia umieszczenia w komorze z CO_2 (Rys. 124). Co więcej, krótka pielęgnacja w wodzie spowodowała, że głębokość karbonatyzacji zapraw zwiększyła się wraz z ich wiekiem (Rys. 124b), natomiast dla zapraw badanych wg metody normalnej karbonatyzacja uległa zmniejszeniu wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania (Rys. 124a). Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy ilością popiołu lotnego wapiennego a głębokością karbonatyzacji (Rys. 125). Można także zauważyć zależność pomiędzy głębokością karbonatyzacji a wytrzymałością na ściskanie (Rys. 126)



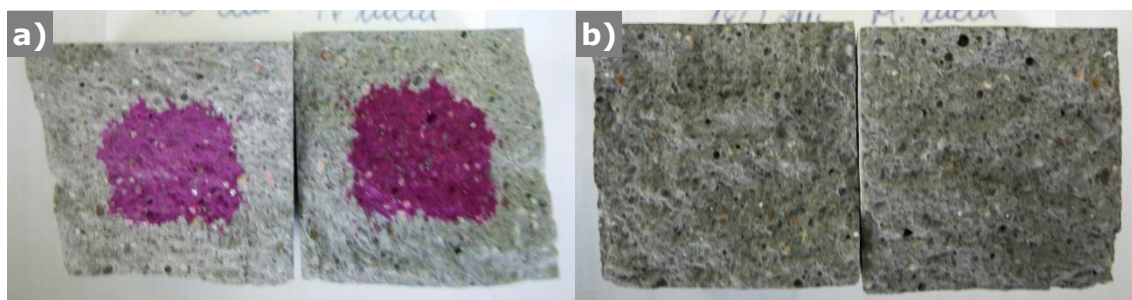
Rys. 125. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na głębokość karbonatyzacji badaną wg prEN 12390-12:2010 [114].



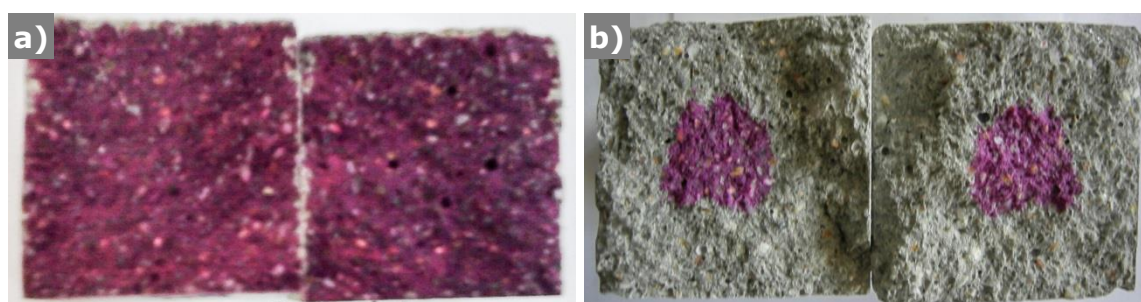
Rys. 126. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach a głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów z popiołem lotnym wapiennym badana: a) wg prEN 12390-12:2010 [114], b) wg zmodyfikowanej metody.

Zastąpienie w składzie cementu części popiołu lotnego wapiennego popiołem lotnym krzemionkowym przyspieszyło karbonatyzację. Zaprawa z cementu pucolanowego

CEM IV/B (V-W), zawierającego oba rodzaje popiołu, charakteryzowała się największą głębokością karbonatyzacji (Rys. 127). Najmniejszą głębokość karbonatyzacji wykazała zaprawa z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W), zawierającego mieszaninę granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego wapiennego (Rys. 128), jednak była ona większa niż dla zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R.

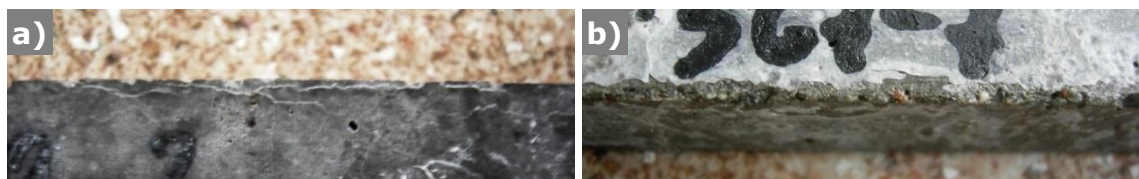


Rys. 127. Głębokość karbonatyzacji zaprawy z cementu pucolanowego CEM IV/B-M (V-W1) badana: a) wg prEN 12390-12:2010 [120] równa 12,3 mm po 28 dniach, b) wg zmodyfikowanej metody większa niż 20 mm już po 90 dniach.



Rys. 128. Głębokość karbonatyzacji zaprawy z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-W1+) badana: a) wg prEN 12390-12:2010 [120] równa 3,5 mm po 28 dniach, b) wg zmodyfikowanej metody równa 9,8 mm po 180 dniach.

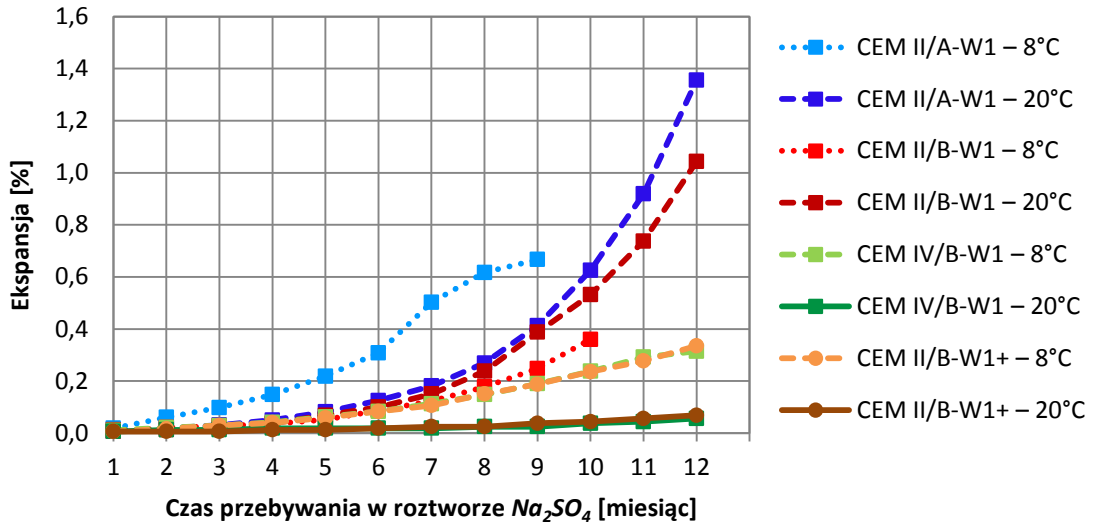
Analiza uzyskanych wyników badań odporności zapraw na agresję siarczanową i w wodzie morskiej wg PN-B-19707:2013-10 [100] pokazała, że wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego zależał od rodzaju roztworu agresywnego, rodzaju klinkieru z którego wykonano cement, rodzaju drugiego składnika wprowadzonego do cementu, ilości oraz postaci w jakiej stosowano popiół lotny wapienny. Pomimo że dla wielu cementów ekspansja nie przekroczyła wartości 0,5% (określonej w normie jako kryterium), nie można ich było uznać za odporne na korozję siarczanową, gdyż na powierzchni próbek pojawiły się spękania, złuszczenia lub spęcznienia (Rys. 129).



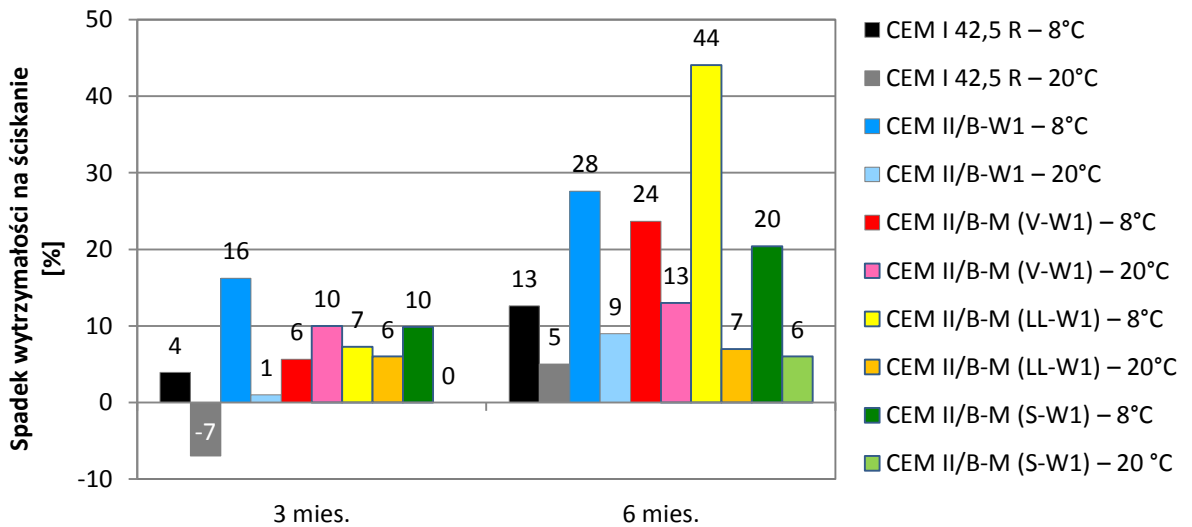
Rys. 129. Wygląd po roku przebywania w roztworach siarczanowych beleczek o ekspansji < 0,5% posiadających rysy lub złuszczenia z cementu: a) CEM II/B-W1 – HSR w Na_2SO_4 , b) CEM II/B-M (S-W1) w $MgSO_4$.

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji siarczanowej i w wodzie morskiej była temperatura w jakiej prowadzono badania. W temperaturze 8°C

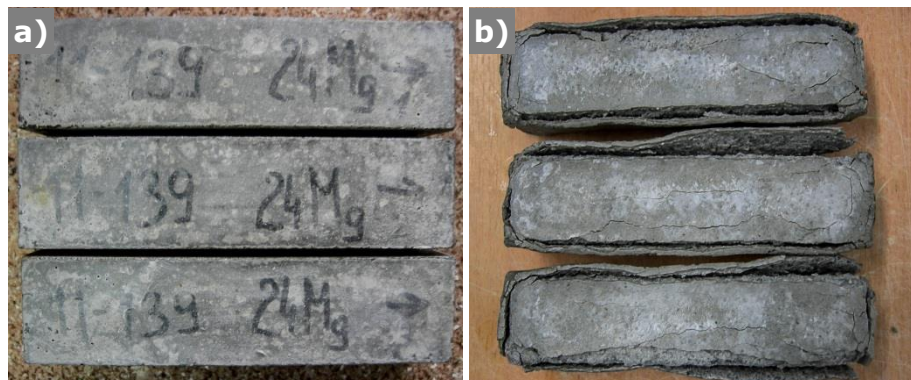
ekspansja i spadki wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw zwiększyły się (Rys. 130 i 131). Przyspieszenie korozji w niskiej temperaturze można było ocenić także makroskopowo. Próbkki charakteryzowały się większymi zniszczeniami niż te przechowywane w temperaturze 20°C (Rys. 132).



Rys. 130. Ekspansja zapraw z cementów z popiołem W1 w temperaturze 8°C lub 20°C.

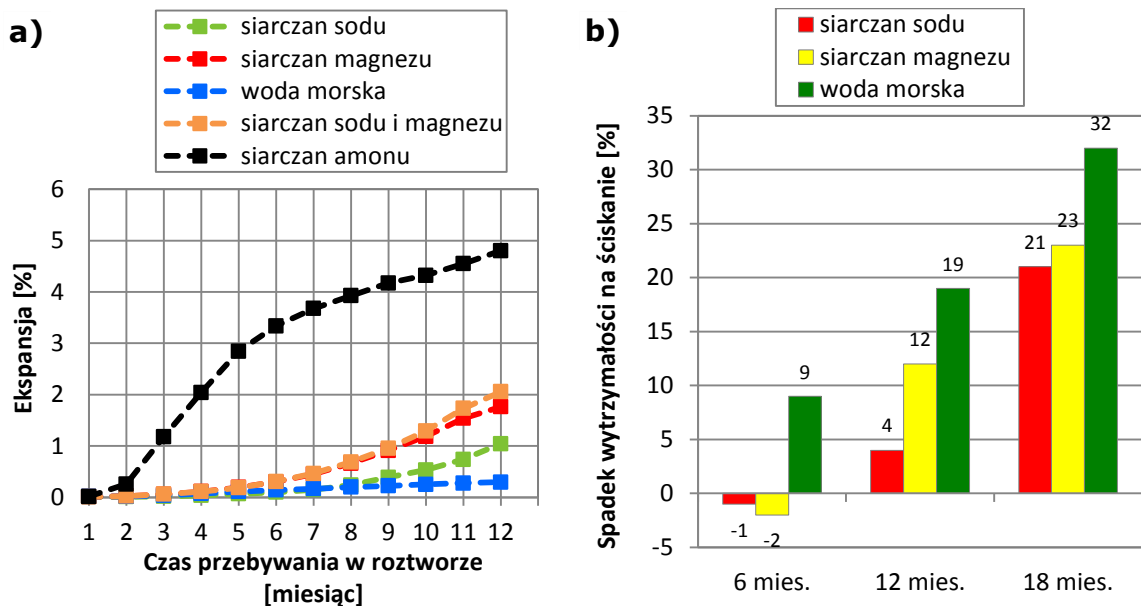


Rys. 131. Spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów z popiołem W1 w temperaturze 8 lub 20°C, w sztucznej wodzie morskiej.

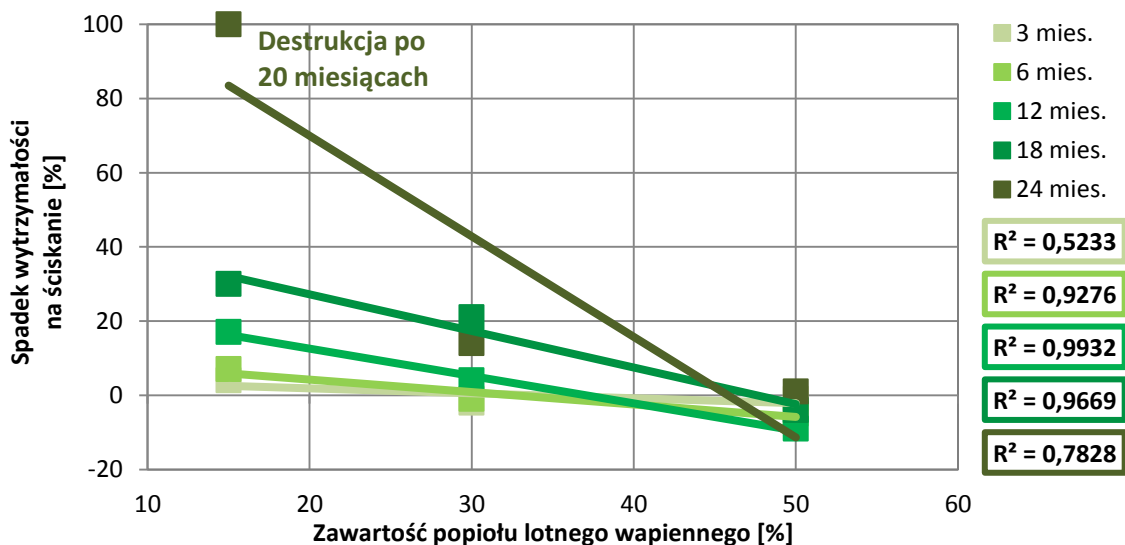


Rys. 132. Wygląd po 6 miesiącach ekspozycji w roztworze $MgSO_4$ próbek zaprawy z cementu portlandzkiego wielkoskładnikowego CEM II/B-M (LL-W1) w temperaturze: a) 20°C, b) 8°C.

Istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji siarczanowej był rodzaj roztworu korozyjnego. Ekspansja w roztworze $(NH_4)_2SO_4$ była największa i malała wg szeregu: $NH_4^+ >$ mieszanina Mg^{2+} i $Na^+ > Mg^{2+} > Na^+ >$ sztuczna woda morska (Rys. 133a). Wyjątek od tej prawidłowości zaobserwowano dla zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (LL-W1) i CEM II/B-M (LL-W1+) z klinkieru 1 i zawierających zmielony kamień wapienny, lub z cementów z klinkieru 2: portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 (WP) i pucolanowego CEM IV/B-W1 (WP). W tym przypadku najbardziej agresywnym roztworem okazał się roztwór siarczanu sodu. Natomiast oceniając odporność na agresję siarczanową przez wyznaczenie spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw, przebywających w roztworach korozyjnych, okazało się, że najbardziej agresywnym roztworem jest sztuczna woda morska (Rys. 133b). Zatem należy się zastanowić czy stosowanie tylko jednej metody do oceny odporności cementów na korozję siarczanową i w wodzie morskiej jest miarodajne.

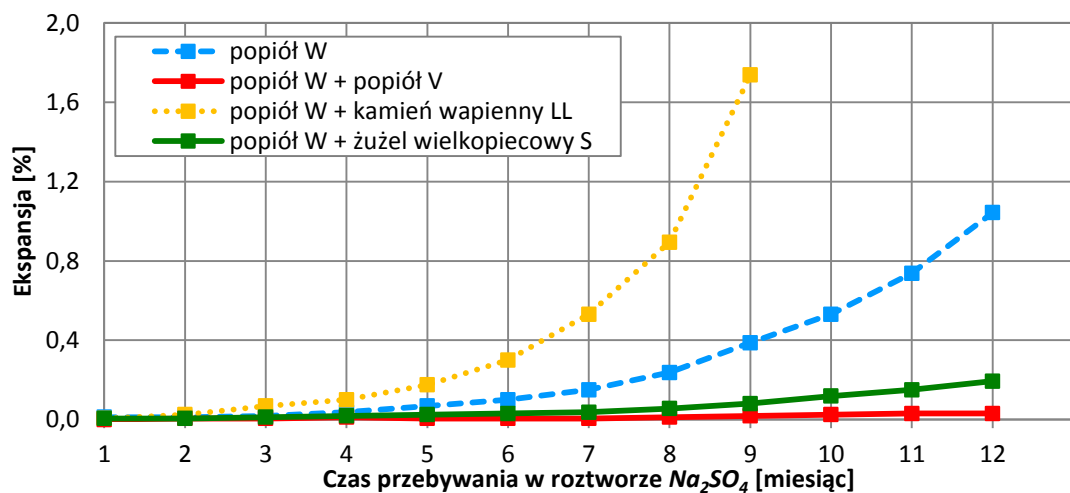


Rys. 133. Ekspansja zaprawy z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W1 w różnych roztworach agresywnych badana: a) wg PN-B-19707:2013-10 [100], b) wg CEN/TC 51/WG12/TG1 [23].

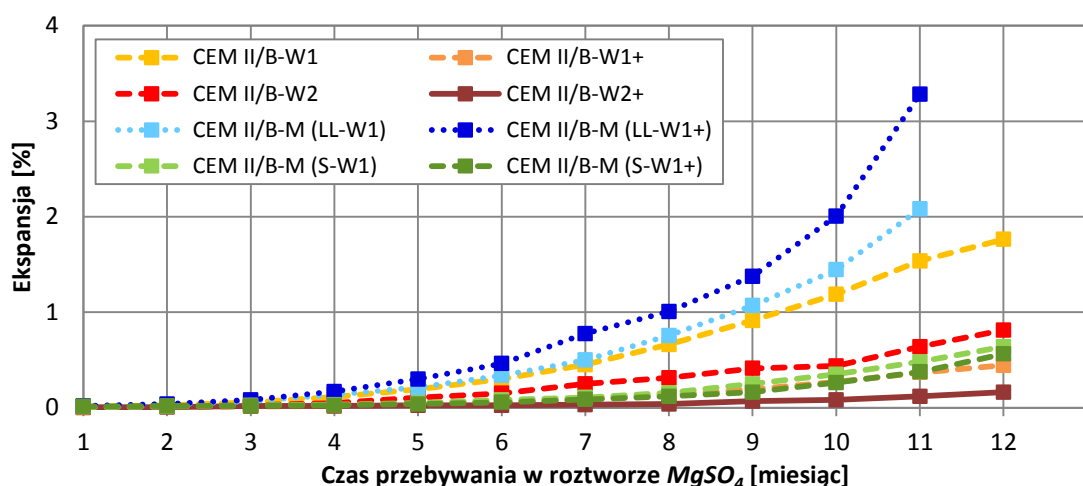


Rys. 134. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego na spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw w roztworze Na_2SO_4 .

Wzrost ilości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementów zwiększył odporność na korozję siarczanową w każdym z roztworów agresywnych (Rys. 134), jednak dopiero przy 50% zawartości popiołu w składzie cementu spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw były mniejsze niż dla zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R z klinkieru 1. W początkowym okresie przebywania zapraw w roztworach korozyjnych zaobserwowano wzrost wytrzymałości, zwłaszcza wytrzymałości na zginanie. Było to związane z doszczelnieniem mikrostruktury przez powstające produkty korozji. W późniejszym okresie ekspansywne produkty korozji spowodowały powstanie naprężeń, co skutkowało gwałtownym spadkiem wytrzymałości na ściskanie, zwłaszcza w roztworze $MgSO_4$. W przypadku badania odporności na korozję siarczanową ocenianą przez wyznaczenie ekspansji zapraw także stwierdzono, że dopiero 50% dodatek popiołu lotnego wapiennego do składu cementu pozwolił na ograniczenie wydłużenia zapraw. Przy mniejszych zawartościach popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu ekspansja zapraw była większa niż dla zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I.



Rys. 135. Wpływ rodzaju drugiego składnika nieklinkierowego na ekspansję zapraw w roztworze Na_2SO_4 .

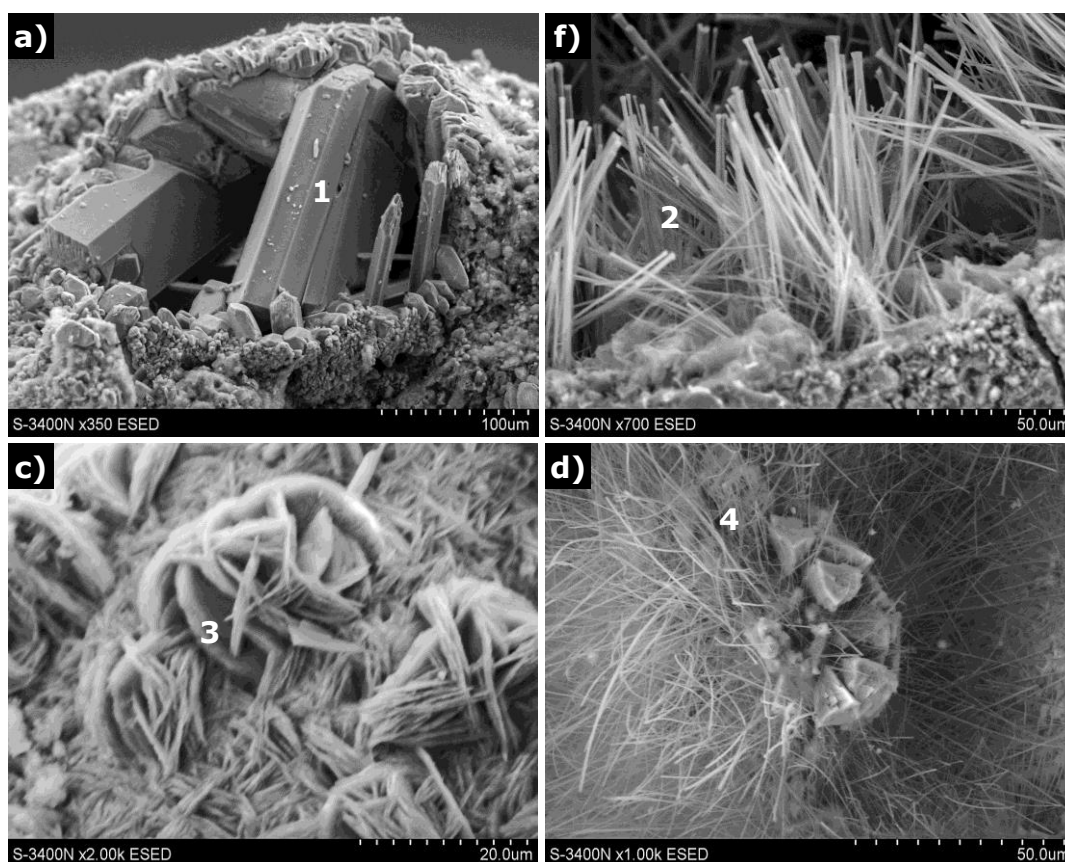


Rys. 136. Wpływ zmielenia popiołu lotnego wapiennego na ekspansję zapraw w roztworze $MgSO_4$.

Dla cementów wykonanych z jednego rodzaju klinkieru (klinkieru 1) bardziej istotny wpływ na odporność na agresję siarczanową, niż ilość wprowadzonych składników mineralnych do składu cementu, miał rodzaj drugiego składnika nieklinkierowego (Rys. 135).

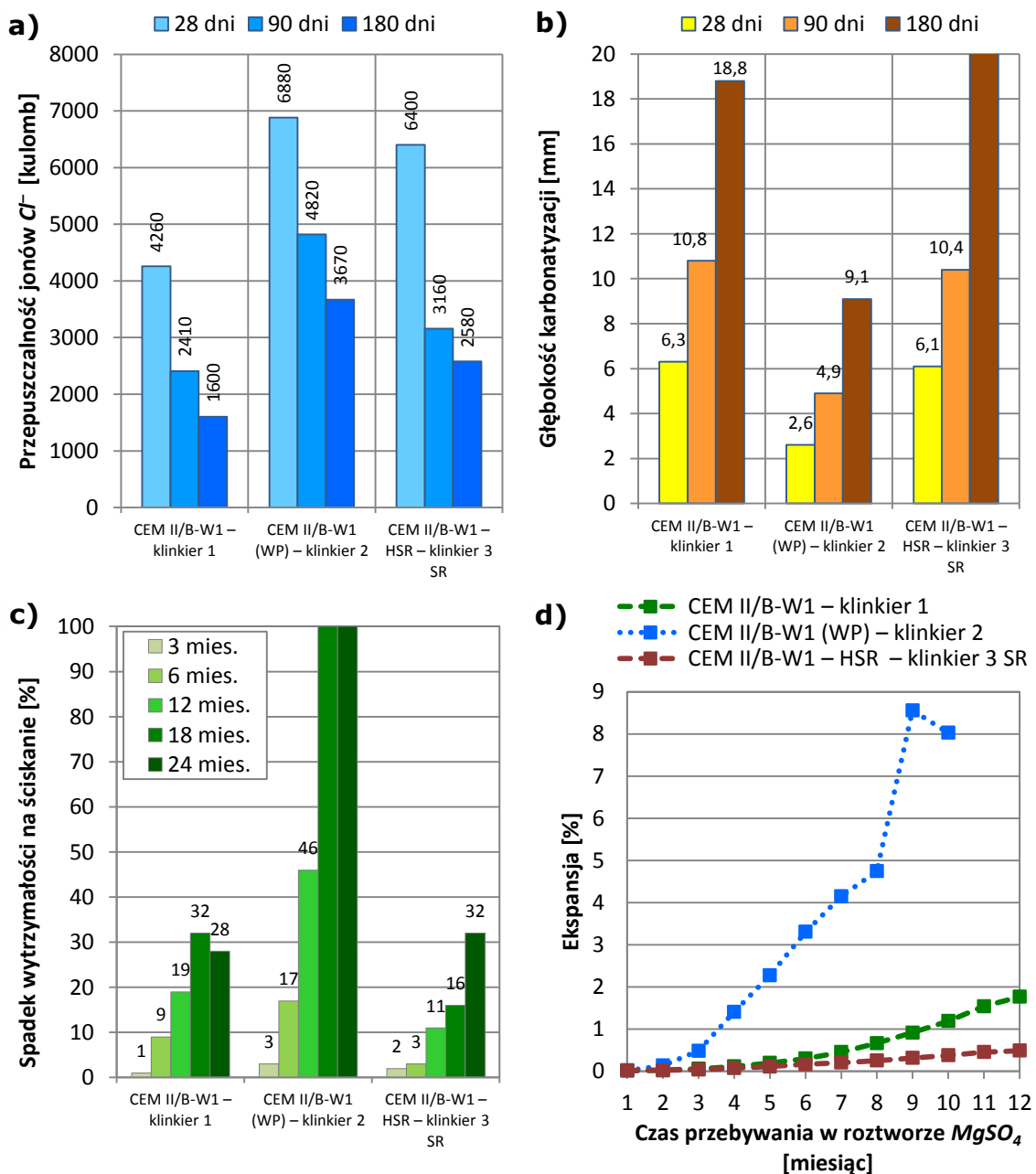
Zastąpienie w składzie cementu części popiołu lotnego wapiennego granulowanym żużlem wielkopieczowym lub popiołem lotnym krzemionkowym pozwoliło na zwiększenie odporności na korozję siarczanową (ocenianą poprzez ekspansję i spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw), natomiast dodatek zmielonego kamienia wapiennego nie poprawił odporności na agresję siarczanową. Najlepszą odporność na agresję chemiczną uzyskały zaprawy wykonane z cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W), gdzie wprowadzono po 25% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego (łącznie 50% dodatków mineralnych). Również aktywacja mechaniczna popiołu lotnego wapiennego korzystnie wpłynęła na odporność zapraw na korozję siarczanową, za wyjątkiem cementu, w którym obecny był zmielony kamień wapienny. W tym przypadku zmielenie popiołu lotnego wapiennego zwiększyło ekspansję zaprawy (Rys. 136).

Stwierdzono, że głównymi produktami korozji siarczanowej były gips (Rys. 137a), ettringit (Rys. 137b), a w próbkach poddanych działaniu siarczanu magnezu i sztucznej wody morskiej – brucyt $Mg(OH)_2$ (Rys. 137c). W żadnym z roztworów korozyjnych nie stwierdzono obecności portlandytu $Ca(OH)_2$ w strefie przypowierzchniowej, ponieważ uległ on całkowitemu przereagowaniu. Portlandyt jest najmniej odpornym na korozję chemiczną składnikiem stwardniałej matrycy cementowej i najszybciej reaguje z agresywnym medium. Zaobserwowano strefowe zmiany składu fazowego produktów korozji, związane ze zmniejszającym się stężeniem jonów siarczanowych i rodzajem roztworu korozyjnego.



Rys. 137. Typowe produkty korozji w roztworach siarczanowych i w sztucznej wodzie morskiej:
a) gips (pkt 1) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (V-W1) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $(NH_4)_2SO_4$,
b) ettringit (pkt 2) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (V-W1) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $(NH_4)_2SO_4$,
c) brucyt (pkt 3) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (S-W1) z klinkieru 1 po 12 miesiącach w roztworze $MgSO_4$,
d) thaumasyt (pkt 4) w zaprawie z cementu CEM II/B-M (LL-W1) z klinkieru 1 badanego w temperaturze 8°C po 6 miesiącach w roztworze Na_2SO_4 .

W zaczynach poddanych oddziaływaniu roztworu Na_2SO_4 ettringit był obecny na wszystkich badanych głębokościach, natomiast gips pojawił się dopiero w głębszych warstwach. Z kolei w zaczynach przebywających w roztworze $(NH_4)_2SO_4$, w warstwach przypowierzchniowych obecne były duże ilości gipsu, a ettringit pojawił się dopiero na głębokości 0,5 mm. W zaczynach przetrzymywanych w roztworze $MgSO_4$ stwierdzono obecność gipsu na wszystkich głębokościach, w strefie przypowierzchniowej znajdował się brucyt, a ettringit pojawił się w głębszych warstwach. W przypadku zaczynów przebywających w sztucznej wodzie morskiej stwierdzono duże ilości brucytu we wszystkich badanych warstwach (dużo większe ilości niż w roztworze $MgSO_4$), natomiast ettringit pojawił się dopiero w głębszych strefach. W zaczynach badanych w temperaturze 8°C stwierdzono analogiczne produkty korozji, a także potwierdzono obecność thaumasytu (Rys. 137 d).



Rys. 138. Wpływ rodzaju klinkieru na: a) przenikalność chlorków, b) głębokość karbonatyzacji, c) spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw w temperaturze 20°C, d) ekspansję zapraw w temperaturze 20°C.

Stwierdzono także, że w przypadku wszystkich badanych rodzajów korozji bardzo duże znacznie miał rodzaj klinkieru z którego wykonano cement (Rys. 138). W przypadku przenikalności jonów chlorkowych, przenikalność rosła ona wg szeregu: klinkier 1 < klinkier 3 < klinkier 2, głębokość karbonatyzacji zwiększała się wg szeregu: klinkier 2 < klinkier 1 < klinkier 3, natomiast odporność na korozję siarczanową rosła wg szeregu: klinkier 2 < klinkier 1 < klinkier 3. Nie zaobserwowano żadnej zależności pomiędzy składem chemicznym lub fazowy zastosowanych klinkierów a odpornością na poszczególne rodzaje korozji. Jedynie w przypadku korozji siarczanowej, spośród cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W, cement wykonany z siarczanoodpornego klinkieru 3 (o zawartości C_3A równej 1,7%) charakteryzował się najniższymi spadkami wytrzymałości na ściskanie (Rys. 138c) i najmniejszą ekspansją (Rys. 138d).

V. WNIOSKI

1. Popioły lotne wapienne, powstające jako produkt uboczny spalania węgla brunatnego, charakteryzują się dużą zmiennością właściwości fizycznych, składu chemicznego i fazowego (mineralnego). Ten rodzaj popiołu lotnego wykazuje aktywność pucolanową i hydrauliczną, która wynika z obecności reaktywnej krzemionki SiO_2_{reak} (aktywność pucolanowa) i reaktywnego tlenku wapnia CaO_{reak} (aktywność hydrauliczna) w składzie popiołu. W popiołach lotnych wapiennych stosowanych w badaniach zawartość reaktywnego SiO_2 zawierała się w przedziale pomiędzy 25,9–35,3%, a zawartość reaktywnego CaO – pomiędzy 19,2–28,5%. Zawartość fazy amorficznej wynosiła od 30,6 do 64,4%.
2. Wprowadzenie popiołu lotnego wapiennego do składu cementu zwiększa odporność zapraw na przenikalność jonów chlorkowych. Odporność wzrasta ze zwiększeniem ilości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu, wydłużeniem okresu twardnienia oraz przy stosowaniu popiołu lotnego wapiennego aktywowanego mechanicznie (przełamał znacząco zwiększa aktywność popiołu).
3. Cement z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego zwiększa podatność zapraw na karbonatyzację, zwłaszcza przy większych jego zawartościach w składzie cementu. Głębokość karbonatyzacji jest mniejsza dla zapraw o wydłużonej pielęgnacji wilgotnościowej w początkowym okresie twardnienia.
4. Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność na korozję siarczanową (jako roztwory korozyjne stosowano: Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ oraz mieszaninę roztworów Na_2SO_4 i $MgSO_4$) i w sztucznej wodzie morskiej jest niekorzystny. Stwierdzono, że dopiero 50% dodatek popiołu lotnego wapiennego do składu cementu pozwala na ograniczenie ekspansji i spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw, w każdym z roztworów agresywnych, w porównaniu do zapraw odniesienia z cementów portlandzkich CEM I.
5. Czynnikiem wpływającym na szybkość korozji siarczanowej jest temperatura, w jakiej dojrzewają zaprawy. W niskich temperaturach (8°C) dochodzi do przyspieszenia agresji siarczanowej, co skutkuje większą ekspansją i spadkami wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych oraz większymi zniszczeniami makroskopowymi (rysy, pęknięcia, złuszczenia), w porównaniu do wyników badań uzyskanych w temperaturze 20°C.
6. Istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji siarczanowej i w wodzie morskiej jest rodzaj roztworu korozyjnego. Ekspansja zapraw maleje wg szeregu: $NH_4^+ > > mieszanina Mg^{2+}$ i $Na^+ > Mg^{2+} > Na^+ >$ sztuczna woda morska, natomiast spadki wytrzymałości na ściskanie, zapraw przebywających w roztworach korozyjnych, maleją wg szeregu: sztuczna woda morska $> Mg^{2+} > Na^+$. Zaobserwowane różnice w ocenie agresywności poszczególnych roztworów korozyjnych, ocenianą przez ekspansję lub spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw, pozwoliło na wyciągnięcie wniosku, że stosowanie tylko jednej metody do oceny odporności cementów na korozję siarczanową i w wodzie morskiej nie jest miarodajne.
7. Głównymi produktami korozji siarczanowej są gips i ettringit oraz brucyt, w przypadku próbek przetrzymywanych w roztworze siarczanu magnezu lub w sztucznej wodzie morskiej. W niskich temperaturach możliwe jest także powstawanie thaumasytu.

8. Stosowanie w składzie cementu popiołu lotnego wapiennego, o wyższej zawartości fazy amorficznej (szklistej) i reaktywnej krzemionki, pozwala na bardziej efektywne ograniczenie skutków korozji siarczanowej i w sztucznej wodzie morskiej oraz zwiększenie odporności na przenikalności jonów chlorkowych.
9. Wprowadzenie do składu cementu popiołu lotnego wapiennego w połączeniu z innym składnikiem głównym cementu (tj. granulowanym żużlem wielkopiecowym lub popiołem lotnym krzemionkowym) pozwala na zwiększenie odporności cementu na korozję siarczanową i przenikalność jonów chlorkowych. Jest tu zauważalny efekt synergii pomiędzy tymi składnikami mineralnymi, zwłaszcza przy większych ich zawartości w składzie cementu.
10. Podsumowując należy stwierdzić, że z punktu widzenia odporności na agresję chemiczną kompozytów cementowych, zawierających popiół lotny wapienny (przenikalność jonów chlorkowych, karbonatyzację i odporność na korozję siarczanową oraz korozję wywołaną przez wodę morską), optymalnym rozwiązaniem jest stosowanie cementów zawierających przynajmniej 30% dodatku popiołu lotnego wapiennego – najlepiej zmielonego i/lub w kompozycji z granulowanym żużlem wielkopiecowym lub popiołem lotnym krzemionkowym. Warunki takie są spełnione dla cementu pucolanowego CEM IV/B, gdzie zawartość składników (sumaryczna ilość popiołu lotnego krzemionkowego i wapiennego) zawiera się w przedziale od 36 do 55%.

VI. LITERATURA

- 1 ACI Committee 232 (232.2R-96), *Use of Fly Ash in Concrete*, Farmington Hill, American Concrete Institute, 1996
- 2 ACI Committee 318 (ACI 318-08), *Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary*, American Concrete Institute, 2008
- 3 Allahverdi A., Škvára F., *Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part 1 – Mechanism of the phenomenon*, *Ceramics – Silikáty*, vol. 44, 2000, pp. 114-120
- 4 Antiohos S. K., Tsimas S., *Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems*, *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, 2005, pp. 171-181
- 5 Antiohos S. K., Papageorgiou A., Tsimas S., *Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part II: Nature of hydration products, porosity and microstructure development*, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pp. 2123-2131
- 6 Antiohos S. K., Tsimas S., *A novel way to upgrade the coarse part of a high calcium fly ash for reuse into cement systems*, *Waste Management*, vol. 27, 2007, pp. 657-683
- 7 ASTM C 150 *Standard Specification for Portland Cement*
- 8 ASTM C 618 *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*,
- 9 ASTM C 1012 *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*
- 10 ASTM C 1202 *Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration (Rapid Chloride Permeability Test – RCPT)*
- 11 Atiş C. D., *Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash*, *Construction and Building Materials*, vol. 17, 2003, pp. 147-15
- 12 Aydin E., *Sulphate resistance of high volume fly ash cement paste composites*, in: *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*, Alexander i in. (eds), Taylor & Francis Group, London, 2009
- 13 Bensted J., *Thaumasyt – Część I: Droga do powszechnie przyjętego zrozumienia*, *Cement. Wapno. Beton*, vol. 12 (74), 2007, ss. 165-178
- 14 Bilodeau, A. and Malhotra, V.M., *High-Volume Fly Ash System: Concrete Solution for Sustainable Development*, *ACI Materials Journal*, vol. 97, 2000, pp. 41-48
- 15 Boos P., Härdtl R., *Experience report Portland limestone cement*, Report HeidelbergCement Technology Center, 2004, p. 34
- 16 Bouzoubaâ N., Fournier B., Malhotra M. V., Golden D. M., *Mechanical properties and durability of concrete made with HVFA cement produced in a cement plant*, *Materials Journal*, vol. 99, 2002, pp. 560-567
- 17 Broomfield J.P., *Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair*, Taylor & Francis, 2007
- 18 Brylicki W., *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*, *Symposium Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice”*, Piła, 2001
- 19 Bukowiecki A., *Schweizerische Bauzeitung*, vol. 66, 1968, pp. 856
- 20 Burden D., *The durability of concrete containing high levels of fly ash*, *Portland Cement Association*, No 2989, 2006
- 21 Caldarone M. A., *High-strength concrete: A practical guide*, Taylor & Francis, 2008
- 22 Calleja J., 7th ICCB, Paris, T. 1, pp. VII-2/1, Paris 1980
- 23 CEN/TC 51/WG12/TG1, *Sulphate Resistance Testing – State of the Art*, 2006
- 24 Chalee W., Teekavanit M., Kiattikomol K., Siripanochgorn A., Jaturapikatakkul C., *Effect of w/c ratio on covering depth of fly ash concrete in marine environment*, *Construction and Building Materials*, vol. 21, 2007, pp. 965-971
- 25 Chalee W., Jaturapikatakkul C., Chindaprasirt P., *Predicting the chloride penetration of fly ash concrete in seawater*, *Marine Structure*, vol. 22, 2009, pp. 341-353
- 26 Chalee W., Ausapanit P., Jaturapikatakkul C., *Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis*, *Materials and Design*, vol. 31, 2010, pp. 1242-1249

- 27 Chi J.M., Huang R., Yang C.C., *Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method*, Journal of Marine Science and Technology, No 1, 2002, s. 14-20
- 28 Chindaprasirt P., Homwuttiwong 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
- 29 Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C. Sinsiri T., *Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste*, Cement and Concrete Composites, vol. 27, 2005, pp. 425-428
- 30 Chindaprasirt P., Chotithanorm C. Cao H. T., Sirivivatnanon V., *Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete*, Construction and Building Materials, vol. 21, 2007, pp. 356-361
- 31 Chindaprasirt 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
- 32 Chłędzyński S., Garbacik A., *Cementy wieloskładnikowe w budownictwie*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008
- 33 Czarnecki L., Emmons P. H., *Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych*, Polski Cement, Kraków 2002
- 34 Czarnecki L., Kurdowski W., *Tendencje kształtujące przyszłość betonu*, Materiały Konferencyjne Dni Betonu 2006, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2006, ss. 47-64
- 35 Czopowski E., Łażniewska-Piekarczyk B., Rubińska-Jończy B., Szwabowski J., *Właściwości betonów na cementach zawierających popiół lotny wapienny*, Roads and Bridges – Drogi i Mosty, vol. 12, 2013, ss. 31-40
- 36 Dąbrowska M., Dziuk D., Giergiczny Z., *Migracja jonów chlorkowych w betonach z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego (W)*, Ochrona przed Korozją, vol. 54, 2011, ss. 291-294
- 37 Dąbrowska M., Giergiczny Z., *Odporność na agresję chemiczną zapraw z cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego*, Roads and Bridges – Drogi i Mosty, vol. 12, 2/2013, ss. 131-146,
- 38 Dąbrowski M., Glinicki M. A., *Charakterystyka porów powietrznych i mrozoodporność betonów napowietrzonych z popiołem lotnym wapiennym*, Roads and Bridges – Drogi i Mosty, vol. 12, 1/2013, ss. 41-56,
- 39 Deja J., *Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych*, Polski biuletyn Ceramiczny, vol. 83, Kraków 2004
- 40 Dhole R., Praca doktorska pt.: *Sulfate resistance of high calcium fly ash concrete*, Univeristy of New Brunswick, Canada, 2009
- 41 Dhole R., Thomas M. D. A., Folliard K. J. Drimalas T., *Characterisation of Fly Ashes of Sulfate Resistance*, ACI Materials Journal, vol. 110, 2013, pp. 159-168
- 42 Diamond S., *On the glass present in low-calcium and in the high-calcium fly ashes*, Cement and Concrete Research, vol. 13, 1982, pp. 159-464
- 43 Domagała K., Śliwka A., Zybur A., *Wpływ dodatku popiołu wapiennego na ochronne właściwości betonu względem zbrojenia*, Ochrona przed korozją, vol. 55, 2012, ss. 176-180
- 44 Drożdż W., Giergiczny Z., *Odporność zapraw i betonu z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego na korozję alkaliczną*, Roads and Bridges – Drogi i Mosty, vol. 12, 2013, ss. 147-158,
- 45 Dunstan, E. R., *A Possible Method for Identifying Fly Ashes That Will Improve Sulfate Resistance of Concrete*, Cement, Concrete and Aggregates, vol. 2, 1980
- 46 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
- 47 Dziuk D., Giergiczny 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
- 48 Dziuk D., Giergiczny Z., Garbacik A., *Popiół lotny wapienny jako składnik główny cementów powszechnego użytku*, Roads and Bridges – Drogi i Mosty, vol. 12, 2013, ss. 57-70,

- 49 Dziuk. D, Rozprawa doktorska pt.: *Wpływ popiołu lotnego wapiennego na kształtowanie się właściwości cementu portlandzkiego wieloskładnikowego*, – promotor Zbigniew Giergiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach, Gliwice, 2013
- 50 Enders M., *The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany*, Cement and Concrete Research, vol. 26, 1996, pp. 243-251
- 51 Garbacik A., Giergiczny Z., Glinicki M. A., Gołaszewski J., *Założenia Projektu Strukturalnego Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka: Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, V Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych”, Warszawa – Opole 2010, ss. 173-185,
- 52 Geirgiczny Z., Giergiczny E., *Oporność na agresję chemiczną cement zawierającego wapniowy popiół lotny*, Ochrona przed korozją, vol. 49, 8/2004, ss. 92-99
- 53 Giergiczny Z., *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Wydaw. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006,
- 54 Giergiczny Z., *The hydraulic activity of high calcium fly ash*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 83, 2006, pp. 227-232
- 55 Giergiczny Z., *Wymagania graniczne dotyczące składu betonu wg PN-EN 206-1 a jego trwałość*, w: *Materiały szkoleniowe SPBT: Norma PN-EN 206-1 „Beton” ... – bez tajemnic*, Kraków 2006, ss. 45-60,
- 56 Giergiczny Z., Sokołowski M., *Mrozoodporność betonu na cementach z dodatkami mineralnymi*, VIII Sympozjum Naukowo-Techniczne Reologia w Technologii betonu, Gliwice 2006, ss. 19-30,
- 57 Giergiczny Z., *Metody badania odporności na korozję chlorkową i siarczanową*, II Sympozjum Naukowo-Techniczne Trwałość betonu, Gliwice, 2008, s. 77-96
- 58 Giergiczny E., Giergiczny Z., *Wpływ zmiennej jakości popiołów lotnych na właściwości kompozytów cementowo-popiołowych*, Cement. Wapno. Beton, vol. 15(77), 2010, ss. 157-163
- 59 Giergiczny Z., *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
- 60 Guerrero A., Goñi S., Allegro V. R., *Effect of temperature on the durability of class C fly ash belite cement in simulated radioactive liquid waste: Synergy of chloride and sulphate ions*, Journal of Hazardous Materials, vol. 165, 2009a, pp. 903-908
- 61 Guerrero A., Goñi S., Allegro V. R., *Durability of class C fly ash belite cement in simulated radioactive liquid waste: Influence of temperature*, Journal of Hazardous Materials, vol. 162, 2009b, pp. 1099-1102
- 62 Handke M., Rokita M., Adamczyk A., *Krystalografia i krystalochemia dla ceramików*, UWND AGH, Kraków 2008
- 63 Hansson C. M., Frølund Th., Markussen J. B., *The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts*, Cement and Concrete Research, vol.15, 1985, p. 65–73
- 64 Hester, J. A. *Fly Ash in Roadway Construction*, Proceedings of the First Ash Utilization Symposium. U.S. Bureau of Mines, Information Circular No. 8348, Washington, DC, 1967, pp. 87-100.
- 65 Ho D. W. S., Lewis R. K., *Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture*, Proceedings of the First International Conference on The Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete, Montebello, Canada, Sp-79, 1983, pp.. 333-346
- 66 Hui-sheng S., Bi-wan X., Xiao-chen Z., *Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete*, Construction and Building Materials, vol. 23, 2009, pp. 1980-1985
- 67 Informator Stowarzyszenia Producentów Cementu 2012 – www.polskicement.pl
- 68 Informator działalności PGE Elektrowni Bełchatów w dziedzinie ochrony środowiska, 2007
- 69 Jackiewicz-Rek W., Woyciechowski P., *Ocena podatności na karbonatyzację napowietrzonych betonów z dużą zawartością popiołu*, Cement. Wapno. Beton, vol. 16(78), 2011, ss. 249-256

- 70 Jiang L., Lin B., Cai Y., *A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete*, Cement and Concrete Research, vol. 30, 2000, pp. 699-702
- 71 Jiang L., Liu Z., Ye Y., *Durability of concrete incorporating large volume of low-quality fly ash*, Cement and Concrete Research, vol. 34, 2004, 1467-1469
- 72 Kasai Y., Matsui I., Fukushima U., Kamohara H., *Air permeability of blended cement mortars*, w: Proceedings of the 1st International Conference on the use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other mineral by-products in concrete, ACI SP vol. 29, 1983, pp 435-451
- 73 Khan M. I., Lynsdale C. J., *Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete*, Cement and Concrete Research, vol. 32 (2002), pp. 123–131
- 74 Khunthongkeaw J., Tangtermsirikul S., Leelawat T., *A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete*, Construction and Building Materials, vol. 20, 2006, pp. 744-753
- 75 Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa 2010, Polski Cement, Kraków 2010
- 76 Lach V., Matousek M., Int. Seminar on Calcium Aluminates, pod red. Murat M., Torino, 1982
- 77 Lea F. M., *The Chemistry of cement and concrete*, Arnold, London, 1970
- 78 Liu S., Yan P., Feng J., *Effect of limestone powder and fly ash on magnesium sulfate resistance of mortar*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., vol. 25, 2010, pp. 700-703
- 79 Łukowski P., *Powierzchniowe zabezpieczenia przed korozją*, XXV Ogólnopolskie Warsztaty Pracy Projektanta Konstrukcji WPPK 2010, Szczyrk 2010, T II, ss. 279-310
- 80 Małolepszy J., Deja J., Brylicki W., Gawlicki M., *Technologia betonu. Metody badań*, Kraków, 2000
- 81 Marks M., Józwiak-Niedźwiedzka D., Glinicki M. A., *Application of machine learning for prediction of concrete resistance to migration of chlorides*, in: Proceedings International Symposium „Brittle Matrix Composites 9” pod red. Brandt A.M., Olek J., Marshall I.H., Warsaw, 2009
- 82 Mehta P. K., *Scientific basis for determination the sulfate resistance of blended cement*, Symposium on Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization and Disposal IV, vol. 113, Materials Research Society, 1987, pp. 145-152
- 83 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
- 84 Morioka M., Yamamoto K., Hori A., Yokozeki K., Torichigai T., Watanabe K., *Application of γ -2CaO · SiO₂ for high durability concrete*, XIII ICCO, Madrid 2011
- 85 Naik T. R., Singh S. S., Hossain M. M., *Permeability of concrete incorporating large quantities of fly ash*, CBU Report No. 180, Center for By-Product Utilization, University of Wisconsin-Milwaukee, A Progress Report for EPRI, Palo Alto, 1993
- 86 Naik T. R., Singh S. S., Hassain M. M., *Permeability of concrete containing large amounts of fly ash*, Cement and Concrete Research, vol. 24, 1994, pp. 913-922
- 87 Naik T. R., Singh S. S., *Use of high calcium fly ash in cement based construction materials*, Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee 1995, pp. 1-44
- 88 Neville A. M., *Właściwości betonu*, Polski Cement, Kraków, 2000
- 89 NT Build 492 *Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady migration experiments*
- 90 Obla K. H., *Specyfifying fly ash for use in concrete*, Concrete in Focus, Spring 2008, s. 60-66
- 91 Ogha H., Nagataki S., *Prediction of carbonation depth of concrete with fly ash*, Proceedings of the Third International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trodheim, Norway, SP-114, 1989, pp. 275-294
- 92 Ostrowski M., *Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych*, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, nr 8, Opole 2011, ss. 136-150
- 93 Page C. L., Short N. R., El Tarras A., *Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 11, 1981, p. 395–406,
- 94 Papadakis V. G., Fardis M. N., Vayenas C.G., *Effect of composition, environmental factor and cement-lime mortar counting on concrete carbonation*, Materials and Structures, vol. 25, 1992, pp. 293-304

- 95 Papadakis V. G., *Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II. High-calcium fly ash*, Cement and Concrete Research, vol. 30, 2000, pp. 1647-1654
- 96 Papadakis V. G., Tsimas S., *Supplementary cementing materials in concrete. Part I: Efficiency and design*, Cement and Concrete Research, vol. 32, 2002, pp. 1525-1532
- 97 Papadakis V. G., Tsimas S., *Greek supplementary cementing materials and their incorporation in concrete*, Cement & Concrete Composites 27 (2005) 223–230,
- 98 Papayianni I., Tsimas S., Moutsatsou A., *Standardization aspects concerning high calcium fly ashes*, Word of Coal Ash Conference, Lexington 2009
- 99 Pedersen K. H., Jensen A. D., Skjøth-Rasmussen M. S., Dam-Johansen K., *A review of the interference of carbon containing fly ash with air entrainment in concrete*, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 34, 2008, pp. 135-154
- 100 PN-B-19707:2013-10 *Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności. Załącznik C: Oznaczanie odporności cementu na agresję siarczanową*
- 101 PN-EN 196-1:2006 *Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*
- 102 PN-EN 196-2:2013-11 *Metody badania cementu – Część 2: Analiza chemiczna cementu*
- 103 PN-EN 196-3+A1:2011 *Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości*
- 104 PN-EN 196-6:2011 *Metody badania cementu – Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia*
- 105 PN-EN 197-1:2012 *Cement – Część 1: Skład wymagania, i kryteria zgodności cementów powszechnego użytku,*
- 106 PN-EN 206:2014-04 *Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność,*
- 107 PN-EN 450-1:2012 *Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności,*
- 108 PN-EN 451-2:1998 *Metoda badania popiołu lotnego – Oznaczanie mialkości przez przesiewanie na mokro*
- 109 PN-EN 933-9:2009 *Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 9: Ocena zawartości drobnych cząstek - Badanie błękitem metylenowym*
- 110 PN-EN 13639:2004 *Oznaczanie całkowitej zawartości węgla organicznego w wapieniu*
- 111 PN-EN 14216:2005 *Cement – Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów specjalnych o bardzo niskim cieple hydratacji*
- 112 PN-EN 15167-1:2007 *Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności*
- 113 prENV 196-X:1995 *Methods of testing cement – Part X: Determination of the resistance of cements to attack by sulfate solution or by sea water*
- 114 prEN 12390-12:2010 *Testing hardened concrete – Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete. Accelerated carbonation method*
- 115 Prusinski J.R., Carrasquillo R.L., *Using Medium- to High-Volume Fly Ash Blended Cements to Improve the Sulfate Resistance of High-Lime Fly Ash Concrete*, ACI Special Publication, vol. 153, 1995, pp. 43-66
- 116 Raport z zadania 2: *Zmienność jakości popiołów i ich przydatności z uwagi na wymagania technologii cementu i betonu*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*
- 117 Raport z zadania 3: *Możliwości aktywacji fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, www.smconcrete.polsl.pl/raporty
- 118 Raport z zadania 4: *Badania cementów powszechnego użytku, zawierających popiół lotny wapienny i określenie ich właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych (skala laboratoryjna)*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, www.smconcrete.polsl.pl/raporty
- 119 Raport z zadania 5: *Produkcja i badania cementów powszechnego użytku zawierających popiół lotny wapienny i określenie ich właściwości fizycznych i mechanicznych (skala półtechniczna)*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-

- 005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, www.smconcrete.polsl.pl/raporty
- 120 Raport z zadania 9: *Badanie odporności korozyjnej stali zbrojeniowej chronionej betonem na cementach zawierających wapienny popiół lotny. Część I. Badania ochronnych właściwości betonu względem zbrojenia*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, www.smconcrete.polsl.pl/raporty
- 121 Raport z zadania 9: *Badanie odporności korozyjnej stali zbrojeniowej chronionej betonem na cementach zawierających wapienny popiół lotny. Część II. Badania postępu korozji zbrojenia w obciążonych i zarysowanych elementach próbnym betonu pod wpływem chlorków*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, www.smconcrete.polsl.pl/raporty
- 122 Raport z zadania 14: *Opracowanie wytycznych technicznych stosowania cementów powszechnego użytku z udziałem popiołu lotnego wapiennego oraz stosowania tego rodzaju popiołów jako dodatku typu II do betonów*, praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego POIG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*, www.smconcrete.polsl.pl/raporty
- 123 Regourd M., *Carbonation accélérée et résistance des ciments aux agressives*, Symp. Int. RILEM sur la carbonation du béton, Slough, Cement and Concrete Association, 1976
- 124 Shi C., Day R. L., *Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation*, Cement and Concrete Research, vol. 25, 1995, pp. 15-21
- 125 Schlorholtz S., Stapp R., *Testing Program for the Evaluation of Co-combustion Fly Ash Produced at Ottumwa Generating Station; Phase 2 (Second Trial Burn)*, Final Report, Iowa State University, 2005
- 126 Short N. R., Page C. L., *Diffusion of chloride ions through Portland and blended cement pastes*, Silicates Industriels vol. 47, 1982, p. 237-240,
- 127 Siddique R., Khan M. I., *Supplementary Cementing Materials*, Springer, 2011
- 128 Skalny, J., Marchand, J. and Odler, I., *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, London 2002
- 129 Soroka I., *Concrete in hot environments*, E & FN Spon, London 2003
- 130 Stanish K. D., Hooton R. D., Thomas M. D. A., *Testing the chloride penetration resistance of concrete: A literature review*, FHWA Contract DTFH61-97-R-00022 „Prediction of Chloride Penetration in Concrete”, Toronto, Ontario, 2000
- 131 Studium wykonalności dla Projektu PO IG 01.01.02-24-005/09 *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego*
- 132 Suzuki K., Nishikawa T., Ito S., *Formation and carbonation of C-S-H in water*, Cement and Concrete Research, vol. 15, 1985, pp. 213-224
- 133 Ściślewski Z., *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa 1999
- 134 Śliwka A., Domagała K., Zybur A., *Ocena właściwości ochronnych względem stali zbrojeniowej betonów na cementach zawierających popioły lotne wapienne*, Roads and Bridges – Drogi i Mosty, vol. 12, 2013, ss. 237-250
- 135 Taylor H. F. W., Gollob R. S., *Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting Portland cement: Ferrite composition and hydration chemistry*, Cement and Concrete Research, vol. 24, 1994, pp. 1374-1358
- 136 Tikalsky P. J., Carrasquillo R. L., *Influence of fly ash on the sulfate resistance of concrete*, ACI Materials Journal, vol. 89, 1993, pp. 69-75
- 137 Tishmack J. K., Olek J., Diamond S., Sahu S. *Characterization of pore solutions expressed from high-calcium fly-ash – water pastes*, Fuel, vol. 80, 2001, pp. 815-819
- 138 Tkaczewska E., Praca doktorska pt.: *Wpływ właściwości fizykochemicznych krzemionkowych popiołów lotnych na proces hydratacji cementu* – promotor: Jan Małolepszy, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych
- 139 Tsivilis S., Chaniotakis E., Kakali G., Batik G., *An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete*, Cement and Concrete Composites, vol. 24, 2002, pp. 371-378

- 140 von Fay K. F., Pierce J. S. *Sulfate resistance of concretes with various fly ashes*, ASTM (American Society for Testing Materials) Standardization News., vol. 17, 1989, pp. 32-37
- 141 Wang A., Zwang Ch., Sun W., *Fly ash effects III. The microaggregate effect of fly ash*, Cement and Concrete Research, vol. 34, 2004, pp.2061-2066
- 142 Wang S., Llamazos E., Baxter L., Fonseca F., *Durability of biomass fly ash concrete: Freezing and thawing and rapid chloride permeability tests*, Fuel, vol. 87, 2008, pp. 359-364
- 143 Wieczorek G., *Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2002
- 144 Więclawski G., Rozprawa doktorska pt.: *Przebieg karbonatyzacji betonów z środowisku miejsko-przemysłowym*, promotor Lech Czarnecki, Politechnika Warszawska, Warszawa 2002
- 145 Winburn R. S., Lerach S. L., Jarabek B. R., Wisdom M. A., Grier D. G., McCarthy G. J., *Quantitative XRD analysis of coal combustion by-products by Rietveld method – Testing with standard mixture*, Advance un X-Ray Analysisism vol. 42, 2000, pp. 387-396
- 146 Woyciechowski P., Czarnecki L., *Metody oceny przebiegu karbonatyzacji betonu*, Materiały II Sympozjum Naukowo-Technicznego „Trwałość Betonu” 2008, Góraźdze Cement S. A., Politechnika Krakowska, Kraków 2008, ss. 97-119
- 147 Woyciechowski P., *Model karbonatyzacji betonu*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2013
- 148 www.cement.org/for-concrete-books-learning/cencerete-technology/durability – strona The Portland Cement Association (Stowarzyszenia Cementu Portlandzkiego w USA)
- 149 www.corrosion-club.com
- 150 www.christianpfeiffer.net – strona Christian Pfeiffer (producenta młynów kulowych)
- 151 www.failures.wikispaces.com
- 152 www.kakanjcement.ba – bośniacka strona HeidelbergCement Group (producenta cementu)
- 153 Xu A., Shayan A., Baburamani P., *Test methods for sulfate resistance of concrete and mechanism of sulfate attack. A state of the art review*, Review Report 5, 1998
- 154 Yazıcı H., *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, vol. 22 2008, pp. 456-462
- 155 Zivica V., Bajza A., *Acidic attack of cement based materials – a review. Part 1. Principle of acidic attack*, Construction and Building Materials, 2001, s. 331–340