

Dominika DĘBSKA\*  
Politechnika Krakowska

## ODPORNOŚĆ TWORZYW CEMENTOWYCH W ŚRODOWISKU SIARCZANOWYM

**Streszczenie.** W referacie przedstawiono wyniki badań odkształcalności i wytrzymałości na ściskanie w zależności od zawartości jonów siarczanowych w betonach i zaprawach poddanych ekspozycji korozyjnej w warunkach przemiennego nasycania, suszenia i mrożenia elementów próbnych. Stwierdzono, że:

- istotny wzrost odkształceń związany jest głównie z rodzajem zastosowanego cementu, a nie sposobem działania środowiska. Dotyczy to zarówno badanych betonów, jak i zapraw, przy czym maksymalne odkształcenia występują przy zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  wynoszącej: pomiędzy 7% a 9% masy spoiwa.

- zwiększona zawartość jonów siarczanowych powoduje wzrost wytrzymałości badanych zapraw. W przypadku betonów następuje wzrost lub spadek wytrzymałości, przy czym istotny spadek  $R_c$  zaobserwowano już przy stężeniu jonów siarczanowych wynoszącym około 3% m.s. dla betonów o niskiej zawartości  $\text{C}_3\text{A}$  w cemencie (2,5%).

## RESISTANCE OF THE CEMENT MATERIALS IN A SULPHATE

**Summary.** This paper presents the results of laboratory tests, which examined the deformation and compression strength of concrete samples, varying according to the content of sulphate ions in the concrete exposed to corrosion in the conditions of alternate saturation, drying and freezing. One can conclude that:

- The substantial increase in deformations mainly results from the type of applied cement, and not the way in which the environment affects concrete. As well as for concrete this is true for binders, whereas maximal concrete deformation occurs when the content of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions averages between 7 and 9% of the mass of the binder.

- When the content of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions is high we observe an increase of compression strength of the examined binders. In case of concrete a decrease or increase in strength is observed, while a substantial decrease in  $R_c$  was seen when the content of  $\text{C}_3\text{A}$  in cement was low (2,5%).

### 1. Wprowadzenie

Reakcje siarczanów ze stwardniałym zaczynem cementowym prowadzą do powstania gipsu ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) będącego produktem agresji typu kwasowego bądź powodującego ekspansję ettringitu ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) [1, 2].

\* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Maria Fiertak.

Ekspansja siarczanowa tworzyw cementowych jest zależna od warunków ekspozycji korozyjnej, w tym stężenia siarczanów w roztworze, przemiennego nasycania i suszenia oraz występowania gradientu temperatury. Efektem tych działań są nie tylko zarysowania i spękania będące wynikiem pęcznienia matrycy cementowej, lecz również spadek wytrzymałości elementu powodowany zmniejszeniem sił kohezji w zhydratyzowanym zaczynie cementowym oraz osłabienie adhezji pomiędzy zaczynem i kruszywem [3, 4, 5, 6].

Poniżej przedstawiono wyniki badań odkształcalności i wytrzymałości zapraw i betonów o zróżnicowanej charakterystyce poddanych działaniu środowiska siarczanowego działającego w warunkach przemiennego nasycania i suszenia. Określono także wpływ zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  na wytrzymałość i odkształcalność tworzyw cementowych.

## 2. Wprowadzenie

### 2.1. Charakterystyka badanych tworzyw cementowych

Badaniami objęto zaprawy i betony wykonane z trzech cementów CEM I o różnej zawartości  $\text{C}_3\text{A}$ . Skład tlenkowy cementów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Skład tlenkowy badanych cementów

Oznaczenie cementu			Skład tlenkowy [% masy]				
			CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Z I	B I	CEM I 42,5	63,8	20,9	4,2	5,1	2,4
–	B II	CEM I 32,5	63,1	20,6	5,4	3,4	2,8
Z III	B III	CEM I 32,5	62,6	19,8	6,0	2,5	3,3

Zaprawy normowe przygotowano zgodnie z wymaganiami normy [7]. Elementy próbne stanowiły beleczki o wymiarach 20×20×160 mm zaopatrzone w bolce umożliwiające pomiar odkształceń aparatem Graf–Kaufmana. Nasiąkliwość badanych zapraw wynosiła:

- zaprawa Z I (CEM I 42,5 ;  $\text{C}_3\text{A}$ =2,5%): 6,12% m,
- zaprawa Z III (CEM I 32,5 ;  $\text{C}_3\text{A}$ =11,8%): 6,02% m.

Skład i charakterystykę badanych betonów podano w tablicy 2.

Elementy próbne stanowiły belki o wymiarach 5×5×35 cm zaopatrzone w bolce umożliwiające pomiar aparatem Demeca. Nasiąkliwość badanych betonów wynosiła:

- beton B I (CEM I 42,5 ;  $\text{C}_3\text{A}$ =2,5%): 4,62% m,
- beton B II (CEM I 32,5 ;  $\text{C}_3\text{A}$ =8,22%): 4,90% m,
- beton B III (CEM I 32,5 ;  $\text{C}_3\text{A}$ =11,8%): 5,12% m.

Tablica 2

## Skład i charakterystyka badanych betonów

Oznaczenie	Składniki [kg/m <sup>3</sup> ]				Właściwość		
	cement		kruszywo		woda	$\bar{R}_c$	nasiąkliwość
	CEM I 32,5	CEM I 42,5	piasek	2/8		[MPa]	[% masy]
B I	–	352	611	1207	181	64,13	4,62
B II	352	–	611	1207	181	39,70	5,20
B III	352	–	611	1207	181	46,17	4,85

## 2.2. Cechy diagnostyczne

Jako cechy diagnostyczne zachodzących procesów korozyjnych przyjęto zmiany:

- wymiarów liniowych elementów próbnych
- wytrzymałości na ściskanie

zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w badanych tworzywach cementowych.

## 2.3. Ekspozycja korozyjna

Elementy pomiarowe podane były ekspozycji korozyjnej w następujących środowiskach:

- 5% wodny roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wg PN-EN 196 2 [7],
- woda destylowana.

Środowisko ciekłe oddziaływało w sposób ciągły lub cykliczny. Oddziaływanie cykliczne realizowano według następującego schematu:

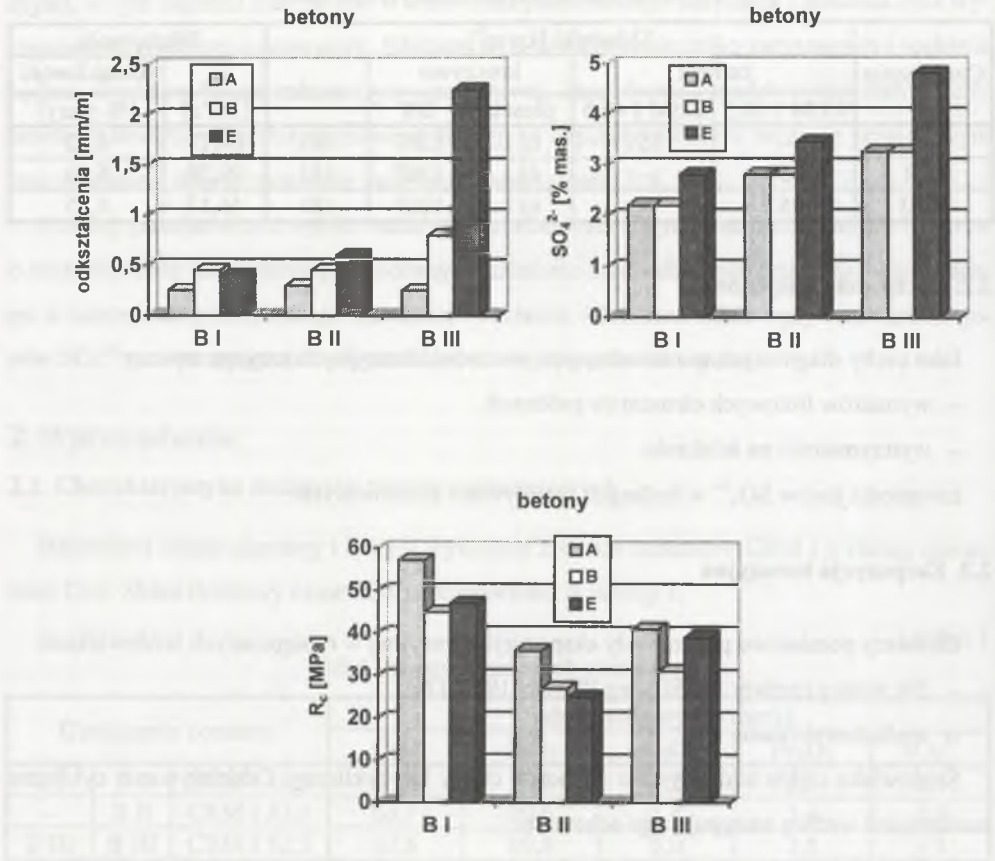
- 24-godzinna ekspozycja próbek odpowiednio w środowisku siarczanowym i wodnym,
- 24-godzinna ekspozycja próbek w środowisku jw. o temperaturze  $+60^\circ\text{C}$ .

Próbki poddane były całkowitemu zanurzeniu w środowisku siarczanowym i wodnym.

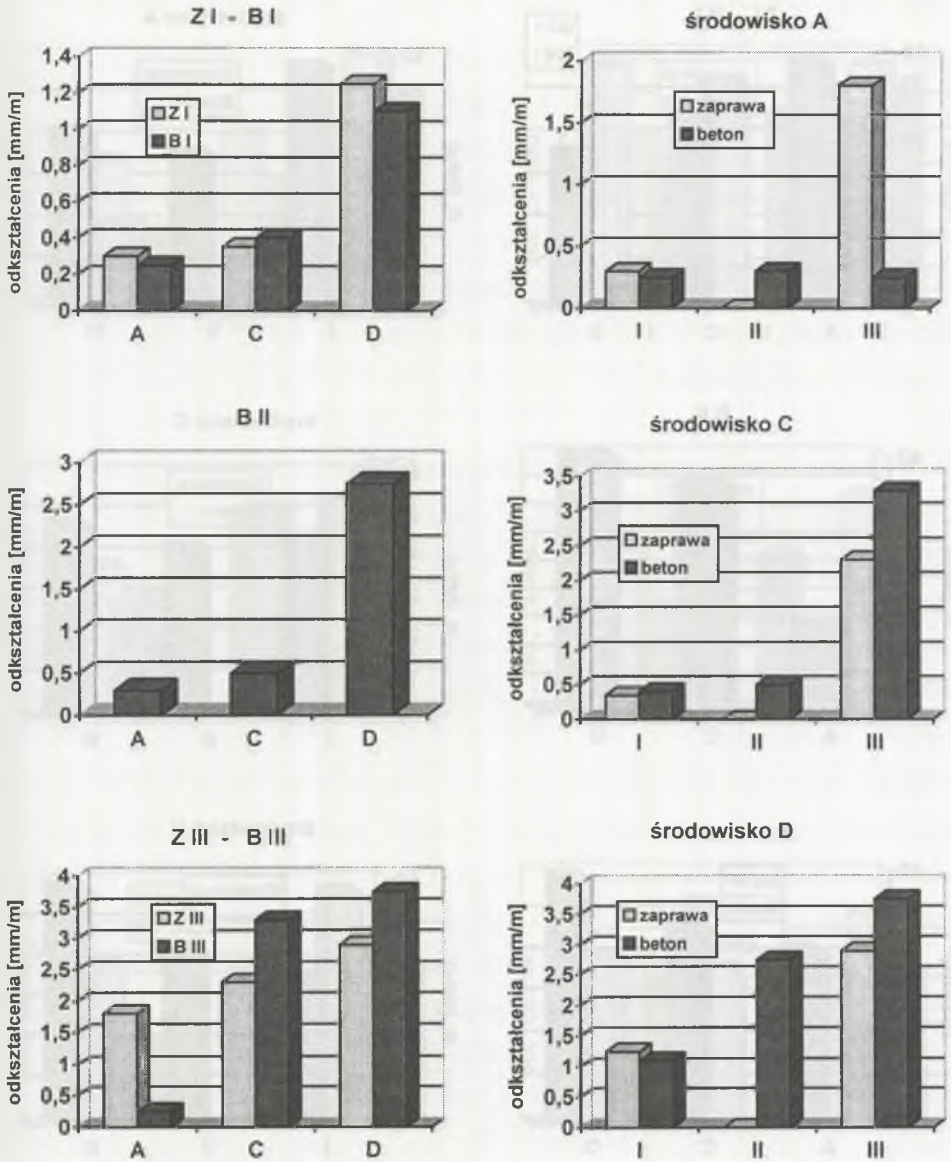
Przyjęto następujące oznaczenia:

- A: próbki przechowywane w wodzie w temperaturze  $t = +20^\circ\text{C}$ ,
- B: próbki poddane cyklicznemu działaniu wody i temperatury  $t = -20^\circ\text{C}$ ,
- C: próbki poddane ciągłemu oddziaływaniu roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w temperaturze  $t = +20^\circ\text{C}$ ,
- D: próbki poddane cyklicznemu działaniu roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i temperatury  $t = +60^\circ\text{C}$ ,
- E: próbki poddane cyklicznemu działaniu roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i temperatury  $t = -20^\circ\text{C}$ .

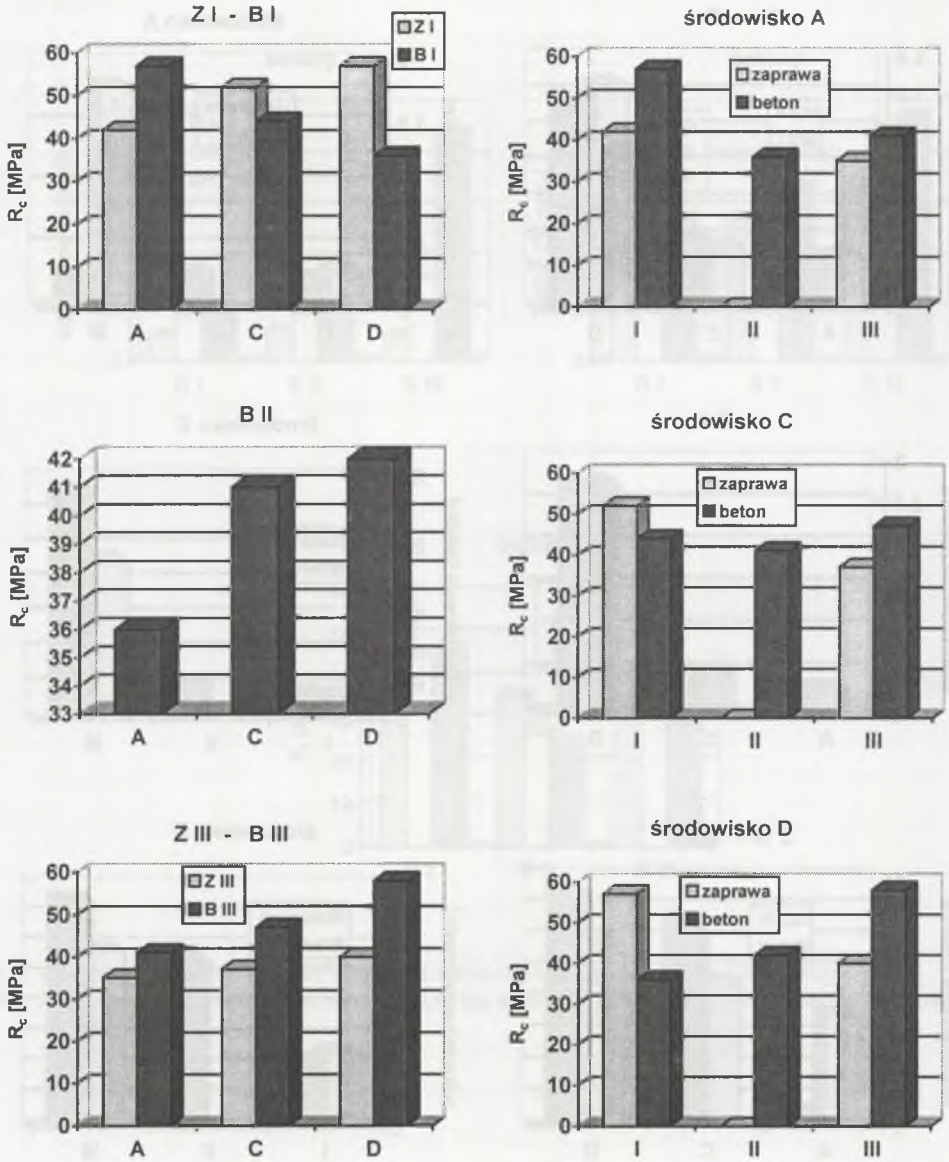
Po każdym 4 tygodniach ekspozycji korozyjnej część próbek poddano niszczącym badaniom wytrzymałościowym oraz analizie chemicznej przeprowadzonej wg normy BS 1881 [8] pozwalającej określić zawartość jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w tworzywach cementowych.



Rys. 1. Zmiana cech diagnostycznych w badanych betonach po 16 tygodniach ekspozycji korozyjnej  
 Fig. 1. Change of diagnostic characteristics due to the exposure of examined types of concrete to corrosive environment

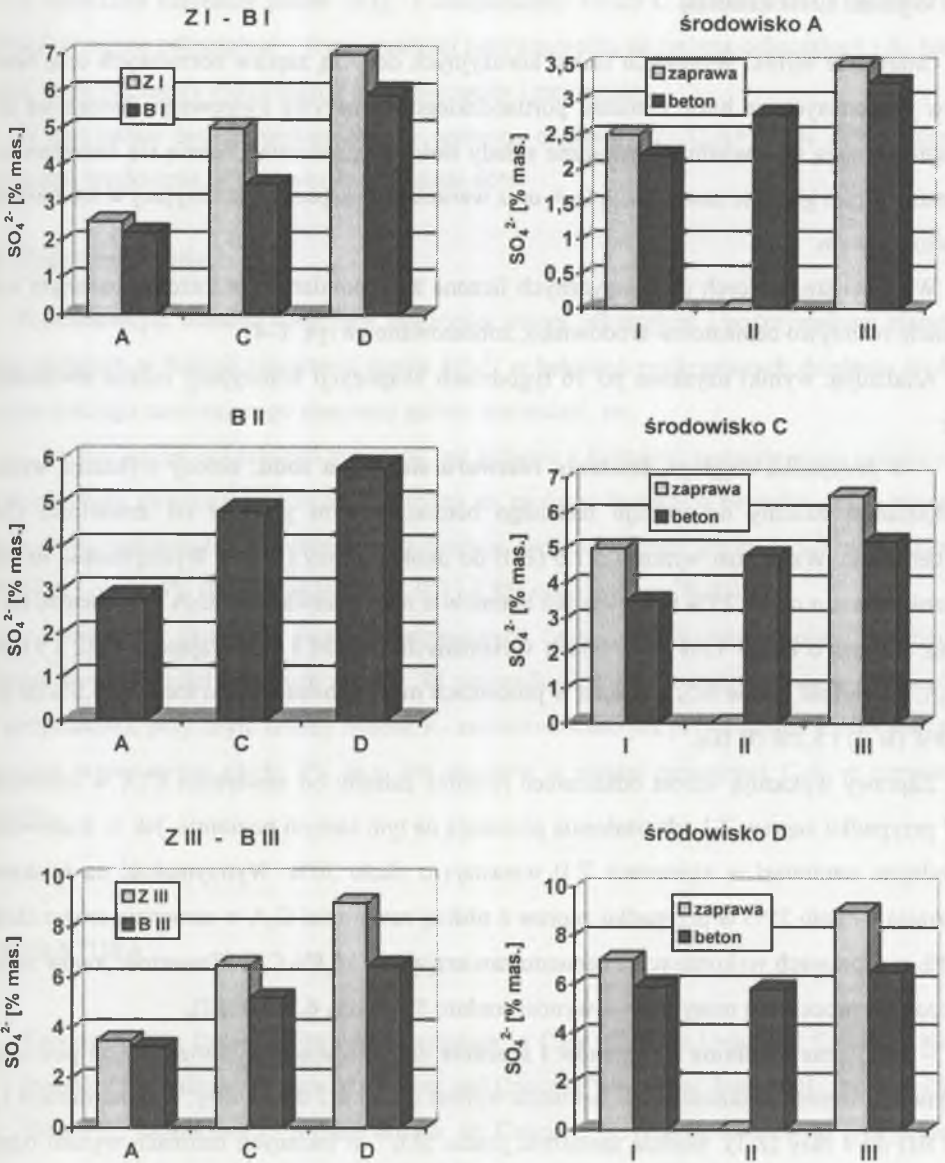


Rys. 2. Zmiana odkształceń badanych tworzyw cementowych po 16 tygodniach ekspozycji korozyjnej  
 Fig. 2. Change in deformations due to the 16 weeks of exposure of examined materials to corrosive environment



Rys. 3. Zmiana wytrzymałości na ściskanie badanych tworzyw cementowych po 16 tygodniach ekspozycji korozyjnej

Fig. 3. Change in compression strength due to the 16 weeks of exposure of examined materials to corrosive environment



Rys. 4. Zawartość jonów  $SO_4^{2-}$  w badanych tworzywach cementowych po 16 tygodniach ekspozycji korozyjnej  
 Fig. 4.  $SO_4^{2-}$  ion content after 16 weeks of exposure of examined materials to a corrosive environment

### 3. Wyniki i ich analiza

Omawiane wyniki wstępnych badań korozyjnych dotyczą zapraw normowych oraz betonów wykonanych na bazie cementu portlandzkiego i kruszywa żwirowego. Tworzywa cementowe mają odpowiednio identyczne składy ilościowe, natomiast różnią się rodzajem cementu, w tym głównie zawartością  $C_3A$  oraz warunkami ekspozycji korozyjnej w środowisku siarczanowym.

Wartości średnie cech diagnostycznych liczone z 12 pomiarów, w każdym badanym wariancie tworzywo cementowe–środowisko, zobrazowano na rys. 1–4.

Analizując wyniki uzyskane po 16 tygodniach ekspozycji korozyjnej, można stwierdzić, że:

– w przypadku **ciągłego działania roztworu siarczanu sodu**, betony wykazują wzrost odkształceń zależny od rodzaju badanego betonu, w tym głównie od zawartości  $C_3A$  w cemencie. Wzrost ten wynosi od 1,6 (B I) do około 13 razy (B III). Wytrzymałość na ściskanie spada o około 25% w przypadku betonów o niskiej zawartości  $C_3A$  w cemencie (B I) oraz wzrasta o około 15% w betonach wykonanych z CEM I zawierającego 8,22 i 11,8%  $C_3A$ . Zawartość jonów  $SO_4^{2-}$  liczona w procentach masy spoiwa wynosi średnio: 3,5% (B I) ; 4,8% (B II) i 5,2% (B III).

Zaprawy wykazują wzrost odkształceń również zależny od zawartości  $C_3A$  w cemencie. W przypadku zapraw Z I odkształcenia pozostają na tym samym poziomie, jak w środowisku wodnym, natomiast w zaprawach Z II wzrastają o około 30%. Wytrzymałość na ściskanie wzrasta o około 25% w przypadku zapraw o niskiej zawartości  $C_3A$  w cemencie oraz o około 10% w zaprawach wykonanych z cementu zawierającego 11,8%  $C_3A$ . Zawartość jonów  $SO_4^{2-}$  liczona w procentach masy spoiwa wynosi średnio 5% (Z I) , 6,5% (Z III),

– **cykliczne działanie siarczanów i suszenie** umożliwiające krystalizację soli powoduje silniejszy wzrost odkształceń. W betonach wynosi on od 4,3 do 15 razy, a w zaprawach 1,6 (Z III) do 4 razy (Z I). Średnia zawartość jonów  $SO_4^{2-}$  w badanych betonach wynosi odpowiednio 5,0% (B I) ; 5,75% (B II) i 6,4% (B III), natomiast w zaprawach jest wyższa i wynosi 7% (Z I) i około 9% (Z III) masy spoiwa.

Wytrzymałość na ściskanie spada o około 35% w przypadku betonu o wyjściowo najwyższej z badanych wartości  $R_c$  i niskiej zawartości  $C_3A$  w cemencie oraz wzrasta odpowiednio o 16,5% (B II) i 43% (B III). W badanych zaprawach wytrzymałość  $R_c$  w takich warunkach wzrasta odpowiednio o około 30% (Z I) i 15% (Z III),



– cykliczne działanie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i temperatury  $t=-20^{\circ}\text{C}$  powoduje w przypadku betonu B I zmianę odkształceń i wytrzymałości porównywalną ze zmianą odkształceń i  $R_c$  betonów, które podlegały cyklicznemu działaniu wody i zamrażaniu.

W przypadku betonu wykonanego z cementu o zawartości  $\text{C}_3\text{A}=11,8\%$  odkształcenia wzrastają trzykrotnie, a wytrzymałość o około 60%.

#### 4. Podsumowanie

Podsumowując badania dotyczące zależności zmian odkształceń i wytrzymałości elementów próbnych w funkcji zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w betonach podlegających działaniu środowiska ciekłego zawierającego siarczany należy stwierdzić, że:

– istotny wzrost odkształceń związany jest głównie z rodzajem zastosowanego cementu, a nie sposobem działania środowiska. Dotyczy to zarówno badanych betonów, jak i zapraw, przy czym maksymalne odkształcenia występują przy zawartości jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  wynoszącej: 7% (Z I) i około 6% (B I), a także 9% (Z III) i 6,5% masy spoiwa (B III).

– zwiększona zawartość jonów siarczanowych (powyżej 4% masy spoiwa) powoduje wzrost wytrzymałości badanych zapraw. W przypadku betonów następuje wzrost lub spadek wytrzymałości, przy czym istotny spadek  $R_c$  zaobserwowano już przy stężeniu jonów siarczanowych wynoszącym około 3% m.s. dla betonów o niskiej zawartości  $\text{C}_3\text{A}$  w cemencie (2,5%).

#### LITERATURA

1. Kurdowski W.: Delayed Ettringite formation in Case of Some Untypical Cements, Kurdowski Symposium „Science of Cement and Concrete”, Kraków, June 2001, pp. 139–157.
2. Skalny J., Marchand J.: Sulfate Attack on Concrete Revisited, Kurdowski Symposium „Science of Cement and Concrete”, Kraków, June 2001, pp. 171–187.
3. Kurdowski W.: Chemia cementu, PWN, Warszawa 1991.
4. Neville A.M.: Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków 2000.
5. Fiertak M., Dębska D.: Effect of the Conditions of Exposure to a Corrosive environment on the Deformation and Strength of Cement Concrete Contaminated with Sulphates, Kurdowski Symposium „Science of Cement and Concrete”, Kraków, June 2001, pp. 236–244.

6. Fiertak M., Dębska D.: Wpływ warunków eksploatacji korozyjnej na odkształcenia i wytrzymałość zapraw cementowych, XLVII Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica, wrzesień 2001, t. I, ss. 301–306.
7. ENV 196-10 Determination of the resistance of cements to attack by sulphate solution or by sea water.
8. BS 1881 : Part 124 Methods for analysis of hardened concrete.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. S. Grzeszczyk

### Abstract

Laboratory tests on resistance to sulphate attack are generally carried out on samples of hydrated pastes. During such examinations samples were immersed in solutions of sodium or magnesium sulphate. The adverse effect of the environment is assessed by measuring the reduced resistance of a sample, changes in the dynamic coefficient of elasticity, as well as changes in the mass, dimensions and volume of samples.

Though tests carried out on pastes enable us to determine the chemical resistance of cement, such examinations do not allow us to estimate the effect of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on the microstructure of hydrated cement paste in the particular type of concrete.

This paper presents the results of laboratory tests, which examined the deformation and compression strength of concrete samples, varying according to the content of sulphate ions in the concrete exposed to corrosion in the conditions of alternate saturation, drying and freezing. One can conclude that:

- The substantial increase in deformations mainly results from the type of applied cement, and not the way in which the environment affects concrete. As well as for concrete this is true for binders, whereas maximal concrete deformation occurs when the content of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions averages between 7 and 9% of the mass of the binder.
- When the content of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions is high we observe an increase of compression strength of the examined binders. In case of concrete a decrease or increase in strength is observed, while a substantial decrease in  $R_c$  was seen when the content of  $\text{C}_3\text{A}$  in cement was low (2,5%).