

Monika Dąbrowska  
Katedra Inżynierii Materiałów  
i Procesów Budowlanych  
Wydział Budownictwa  
Politechnika Śląska

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

**„WPLYW POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO  
NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ KOMPOZYTÓW WYKONANYCH  
Z CEMENTU PORTLANDZKIEGO WIELOSKŁADNIKOWEGO”**

**Promotor:**

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

Wytworzenie 1 tony klinkieru portlandzkiego, stanowiącego nawet do 95% składu cementu, pochłania około 1,7 tony surowców naturalnych i powoduje emisję około 900 kg  $CO_2$ . 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.

Najczęściej stosowanymi nieklinkierowymi składnikami głównymi cementu są: granulowany żużel wielkopieczowy i popiół lotny krzemionkowy, a w ostatnich latach także mielony kamień wapienny. 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). Rocznie w kraju powstaje około 6 mln ton tego popiołu, przy czym sama Elektrownia Bełchatów produkuje około 5 mln ton. Ten rodzaj popiołu nie jest szeroko stosowany w Polsce w produkcji cementu. Zdaniem autorki sytuacja ta jest spowodowana brakiem dostatecznej ilości badań z monitoringu składu chemicznego i właściwości fizycznych popiołu lotnego wapiennego oraz brakiem oceny wpływu tego rodzaju popiołu na właściwości cementu i betonu, zwłaszcza właściwości związanych z trwałością betonu.

Celem niniejszej rozprawy było określenie odporności na agresję chemiczną zapraw z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B lub cementów pucolanowych CEM IV/B zawierających w swoim składzie popiół lotny wapienny (W) oraz inne nieklinkierowe składniki główne cementu.

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 wywołaną wodą morską**, gdzie badania prowadzono w temperaturze 8 i 20°C,
- określenie **wplywu ilości popiołu lotnego wapiennego** na odporność korozyjną kompozytów z cementów zawierających ten rodzaj popiołu,
- określenie w jaki sposób **zmienność 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,
- identyfikację produktów korozji siarczanowej w różnych rodzajach roztworów siarczanowych.

W świetle przeprowadzonego przeglądu literatury można stwierdzić, 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.

W przeprowadzonych badaniach własnych dokonano oceny wpływu popiołu lotnego wapiennego na odporność na korozję chemiczną (przenikalność jonów chlorkowych, karbonatyzację i odporność na korozję siarczanową oraz korozję wywołaną przez wodę morską) zapraw z:

- cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/A-W,

- cementów portlandzkich popiołowych CEM II/B-W (wykonanych z trzech klinkierów portlandzkich, w tym z klinkieru spełniającego wymagania normy PN-EN 197-1:2012 dla klinkieru przeznaczonego do produkcji cementów siarczanoodpornych),
- cementu pucolanowego CEM IV/B-W,
- cementów pucolanowych CEM IV/B (V-W) (wykonanych z dwóch różnych klinkierów portlandzkich),
- cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M (S-W), CEM II/B-M (V-W) i CEM II/B-M (LL-W).

Wyniki badań własnych potwierdziły, że stosowane w badaniach popioły lotne wapienne charakteryzowały się zmiennym składem chemicznym i fazowym, co w znaczący sposób wpłynęło na odporność korozyjną zapraw 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 w roztworach siarczanowych i w wodzie morskiej, natomiast karbonatyzacja wyraźnie przyspieszyła.

Stwierdzono, że dodatek popiołu lotnego wapiennego utrudnił przepuszczalność jonów  $Cl^-$ . Zwiększenie zawartości w cemencie lub aktywacja mechaniczna popiołu lotnego wapiennego bardzo korzystnie wpłynęła na poprawę odporności na przenikanie jonów chlorkowych przez badane zaprawy. Pozytywny wpływ aktywacji mechanicznej popiołów lotnych wapiennych na odporność na przenikalność  $Cl^-$  należy wiązać z większą aktywnością zmielonych popiołów w porównaniu z popiołem w stanie dostawy. Najlepsze efekty dało stosowanie popiołu lotnego wapiennego w kompozycji z popiołem lotnym krzemionkowym. Wydłużenie czasu dojrzewania zapraw z 28 do 90 dni także korzystnie wpłynęło na ograniczenie przenikalności jonów chlorkowych.

Zgodnie z kryteriami zawartymi w amerykańskiej normie ASTM 1202-05, badane zaprawy normowe po 180 dniach twardnienia, można zakwalifikować do klasy przepuszczalności jonów chlorkowych od średniej do bardzo niskiej.

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

Pielęgnacja w wodzie w pierwszym okresie hydratacji miała decydujące znaczenie dla szybkości karbonatyzacji. Zaprawy, które pielęgnowano w wodzie tylko przez pierwsze 7 dni, a później do dnia umieszczenia w komorze z 4%  $CO_2$  przebywały w laboratorium warunkach powietrzno-suchych, wykazały zdecydowanie większą karbonatyzację niż zaprawy, które dojrzewały w wodzie do dnia umieszczenia w komorze z  $CO_2$ . Co więcej, krótka pielęgnacja w wodzie spowodowała, że głębokość karbonatyzacji zwiększyła się wraz z wiekiem zapraw, natomiast dla zapraw, które do dnia umieszczenia w komorze z  $CO_2$  przebywały w wodzie, karbonatyzacja uległa zmniejszeniu wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania. Zatem wydłużenie pielęgnacji wilgotnościowej zapraw pozwala ograniczyć głębokość karbonatyzacji.

Zastąpienie w składzie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M części popiołu lotnego wapiennego popiołem lotnym krzemionkowym przyspieszyło karbonatyzację. Zaprawy z cementów zawierających oba rodzaje popiołu charakteryzowały się największą głębokością karbonatyzacji. Najmniejszą głębokość karbonatyzacji wykazały za-

prawy z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B M (S-W), zawierających mieszaninę granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego wapiennego, jednak była ona większa niż dla zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R.

Analiza uzyskanych wyników badań odporności na agresję siarczanową i w wodzie morskiej pozwoliła stwierdzić, że najważniejszym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji była temperatura w jakiej dojrzewały zaprawy. W temperaturze 8°C ekspansja i spadki wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw zwiększyły się. Przyspieszenie korozji w niskiej temperaturze można było ocenić także makroskopowo. Próbkę charakteryzowały się większymi zniszczeniami niż te przechowywane w temperaturze 20°C.

Istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji siarczanowej i w wodzie morskiej był rodzaj roztworu korozyjnego. Ekspansja zapraw w roztworze siarczanu amonu  $(NH_4)_2SO_4$  była największa i malała wg szeregu:  $NH_4^+ >$  mieszaninie  $Mg^{2+}$  i  $Na^+ > Mg^{2+} > Na^+ >$  sztuczna woda morska. Wyjątek od tej prawidłowości zaobserwowano dla zapraw z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W), zawierającego zmielony kamień wapienny oraz cementów portlandzkiego popiołowego CEM II/B-W i pucolanowego CEM IV/B-W, wykonanych z innego rodzaju klinkieru. W tym przypadku najbardziej agresywnym roztworem okazał się roztwór  $Na_2SO_4$ .

Oceniając odporność na agresję siarczanową i w wodzie morskiej, poprzez wyznaczenie spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw przebywających w roztworach korozyjnych, okazało się, że najbardziej agresywnym roztworem jest sztuczna woda morska, a agresywność malała wg szeregu: sztuczna woda morska  $> Mg^{2+} > Na^+$ .

Zaobserwowane różnice w ocenie agresywności poszczególnych roztworów korozyjnych, badanych poprzez 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.

Wpływ popiołu lotnego wapiennego na odporność na korozję siarczanową i w sztucznej wodzie morskiej (oceniając poprzez wyznaczenie ekspansji oraz spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw) 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.

Wzrost ilości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementów, z 15 do 50%, zwiększył odporność na korozję siarczanową (oceniając poprzez wyznaczenie spadków wytrzymałości na ściskanie zapraw) w każdym z roztworów agresywnych. W początkowym okresie przebywania zapraw w roztworach korozyjnych zaobserwowano wzrost wytrzymałości. Było to związane z doszczelnieniem mikrostruktury przez powstające produkty korozji. W późniejszym okresie powstające produkty korozji spowodowały gwałtowne spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw, zwłaszcza w roztworze  $MgSO_4$ .

Zastąpienie w składzie cementu części popiołu lotnego wapiennego granulowanym żużlem wielkopieczowym lub popiołem lotnym krzemionkowym pozwoliło na zwiększenie odporności na korozję siarczanową (oceniając poprzez ekspansję i spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw). Natomiast dodatek zmielonego kamienia wapiennego nie poprawił odporności na agresję siarczanową. Najlepszą odporność na agresję siarczanową uzyskały próbki

wykonane z zaprawy z cementu pucolanowego CEM IV/B (V-W), gdzie wprowadzono po 25% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego (łącznie 50% dodatków mineralnych).

Aktywacja mechaniczna popiołu lotnego wapiennego korzystnie wpłynęła na odporność na korozję siarczanową, za wyjątkiem cementu, w którym obecny był zmielony kamień wapienny. W tym przypadku zmielenie popiołu lotnego wapiennego zwiększyło ekspansję i spadki wytrzymałości na ściskanie zapraw w roztworach siarczanowych.

Stwierdzono, że głównymi produktami korozji były gips i ettringit, a w próbkach poddanych działaniu siarczanu magnezu i sztucznej wody morskiej – brucyt  $Mg(OH)_2$ . W żadnym z roztworów korozyjnych nie stwierdzono obecności portlandytu  $Ca(OH)_2$  w strefie przypowierzchniowej, ponieważ uległ on całkowitemu przereagowaniu. Zaobserwowano strefowe zmiany składu fazowego produktów korozji, związane ze zmniejszającym się stężeniem jonów siarczanowych i rodzajem roztworu korozyjnego. W próbach badanych w temperaturze 8°C stwierdzono analogiczne produkty korozji co w temperaturze 20°C, a także potwierdzono obecność thaumasytu.

Zaobserwowano także, że w przypadku wszystkich badanych rodzajów korozji bardzo duże znacznie na odporność zapraw na agresję chemiczną miał rodzaj klinkieru, z którego wykonano cement. Niestety nie zaobserwowano żadnej zależności pomiędzy składem chemicznym lub fazowy zastosowanych klinkierów a odpornością na poszczególne rodzaje korozji. Jedynie w przypadku korozji siarczanowej zaprawa z cementu wykonanego z siarczano-odpornego klinkieru (o zawartości  $C_3A$  równej 1,7%) charakteryzowała się najmniejszą ekspansją.

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%.