

DARIA JÓZWIAK-NIEDŹWIEDZKA¹⁾
KAROLINA GIBAS²⁾
MICHAŁ A. GLINICKI³⁾
GRZEGORZ NOWOWIEJSKI⁴⁾

WPŁYW DODATKU POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO NA PRZEPUSZCZALNOŚĆ BETONÓW W ODNIESIENIU DO MEDIÓW AGRESYWNYCH

STRESZCZENIE. Celem przeprowadzonych badań była ocena przepuszczalności betonu zawierającego popiół lotny wapienny pochodzący ze spalania węgla brunatnego, w stanie surowym i po dodatkowym domieleniu. W badaniach skoncentrowano się na określeniu wpływu ilości popiołu jako dodatku do betonu na wnikanie mediów agresywnych. Określono podstawowe właściwości mieszanki betonowej oraz wytrzymałość na ściskanie. Oznaczono współczynnik migracji jonów chlorkowych przy nieustalonym ich przepływie, głębokość penetracji wody pod ciśnieniem oraz współczynnik gazoprzepuszczalności betonu. Mikrostrukturę badanych betonów przeanalizowano na cienkich płytkach w mikroskopie polaryzacyjnym do światła przechodzącego. Stwierdzono, że zastąpienie cementu przez dodatek popiołów lotnych wapiennych do betonu w ilości 15% lub 30% przy $w/s=0,55$ powoduje poprawę ich wodo- i gazoszczelności, z tą jednak różnicą, że do zmniejszenia gazoprzepuszczalności betonu odpowiedniejsze jest stosowanie popiołów domielonych. Niższe wartości współczynnika migracji jonów chlorkowych otrzymano w betonach zawierających popiół lotny wapienny, wzrost w/s zwiększył przenikalność jonów chlorkowych. Analiza obrazów na cienkich szlifach betonowych wykazała, że w miarę wzrostu zawartości popiołu w betonie wzrasta również ilość niespalonych cząstek węgla w matrycy, których wielkość jest zależna od czasu mielenia popiołu.

SŁOWA KLUCZOWE: gazoprzepuszczalność, migracja chlorków, mikrostruktura, popiół lotny wapienny, wodoprzepuszczalność

¹⁾ dr inż. – Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

²⁾ mgr inż. – Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

³⁾ prof. nadzw. dr hab. inż. – Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

⁴⁾ mgr inż. – Hydrobudowa-1 Betoniarnia-Laboratorium, doktorant w IPPT PAN

1. WSTĘP

Trwałość elementów betonowych konstrukcji inżynierskich jest ściśle związana z odpornością betonu na przenikanie agresywnych mediów. Beton jest wieloskładnikowym materiałem kapilarno-porowatym, a jego odporność na agresję środowiska zależy od dostępności mikrostruktury porów dla szkodliwych mediów pochodzących z otaczającego środowiska [1]. Mediami agresywnymi są gazy (powietrze zawierające tlen, azot i dwutlenek węgla) oraz ciecze, przede wszystkim woda środowiskowa, tj. wodne roztwory różnych substancji, w tym siarczanów i chlorków. Jak podaje Śliwiński [2], badanie przepuszczalności wody może być stosowane do materiałów mniej szczelnych, natomiast pomiary przepuszczalności gazów pozwalają na rozróżnienie materiałów o wyższej szczelności. W związku z rozpowszechnieniem zastosowań dodatków mineralnych do cementu i do betonu obserwuje się różnice w mikrostrukturze polegające na obniżeniu całkowitej objętości porów otwartych w stwardniałym zaczynie cementowym oraz w strefie kontaktowej między zaczynem a ziarnami kruszywa. Następuje także przesunięcie rozkładu porów w kierunku mniejszych średnic [2], [3]. Tradycyjna ocena szczelności betonu na podstawie nasiąkliwości i stopnia wodoszczelności może być w tych przypadkach niedostatecznie precyzyjna. Niestety, metody określania przepuszczalności mediów ciekłych i gazowych przez beton nie są jeszcze powszechnie uznane, a kryteria nie zostały uzgodnione [4].

Ważnym zagadnieniem jest możliwość poszerzenia zakresu stosowanych dodatków mineralnych do betonu o popioły lotne wapienne, które powstają ze spalania węgla brunatnego w energetyce – w Polsce w ilości około 4 mln ton rocznie. Również w innych krajach europejskich (np. Niemcy, Grecja, Turcja) powstają znaczne ilości ubocznych produktów spalania węgla w postaci popiołów lotnych wapiennych. Krajowe popioły lotne wapienne nie były dotychczas stosowane do produkcji betonu z uwagi na wysoką zawartość wolnego wapna (powyżej 3%) oraz dużą zawartość SO_3 (powyżej 4%) przekraczające ograniczenia normowe PN-EN 450-1 [5]. W porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi popioły wapienne charakteryzują się większą zmiennością składu chemicznego. Wysoka zawartość CaO oraz duże rozdrobnienie popiołów wapiennych wpływają na ich wysoką reaktywność [3], [6]. Pomimo niezgodności z wymaganiami normy [5] podejmowano próby stosowania popiołów lotnych wapiennych uzyskując pozytywne rezultaty. Doświadczenia naukowców greckich i tureckich [6 - 8] wykazały, że w przypadku zastąpienia części cementu popiołem lotnym wapiennym wytrzymałość betonu wzrastała, gdy zawartość aktywnej krzemionki w popiele była wyższa niż w cemencie. Papadakis [6] w zaprawach zastępował kruszywo przez popiół lotny wapienny. Przy zastąpieniu 50% masy cementu uzyskiwał wyższe wytrzymałości na ściskanie niż w przypadku zapraw bez popiołu. Według Felekoğlu i in. [7] wytrzymałość na ściskanie zapraw z popiołem lotnym wapiennym zależy od stopnia rozdrobnienia popiołu. Ziarna zbyt drobne wpływają negatywnie na wodozadržność z uwagi na zwiększoną powierzchnię właściwą popiołu. Tak więc istnieje optimum rozdrobnienia popiołu odpowiadające minimalnej zawartości wody zarobowej przy założonej stałej urabialności mieszanki. Tsimas i Moutsatsou-Tsima, [8] stwierdzili największy wpływ popiołu lotnego wapiennego na wytrzymałość betonu na ściskanie, gdy zawartość

CaO_w zawiera się w przedziale od 3% do 3,5% , natomiast popioły zawierające mniej niż 2% wolnego CaO należało jeszcze dodatkowo domielić.

Popioły lotne wapienne są znane także w USA i stosowane na podstawie normy ASTM C 618 [9], w której wyróżnia się je jako typ „C”. Tishmack i in. [10] badali wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na powstawanie ettringitu w zaczynach wykonanych z różnych cementów. Stwierdzili zawartość ettringitu w zaczynach w granicach od 2% do 7%, ale nie wykazali korelacji z zawartością C₃A w cemencie. Zauważyli również, że w zaczynach z 25% zawartością popiołu lotnego wapniowego zawartość krystalicznego ettringitu była o wiele mniejsza niż w odpowiadających im zaczynach bez popiołu. Naik i in. [11] stwierdzili, że częściowe zastąpienie cementu przez drobnoziarnisty popiół „C” powoduje utrzymanie tej samej wytrzymałości betonu na ściskanie lub nawet jej wzrost; zaobserwowano też pozytywne efekty w odniesieniu do skurczu przy wysychaniu. Trzeba zauważyć, że w porównaniu z popiołami krajowymi amerykańskie popioły lotne wapienne mają na ogół większe rozdrobnienie, które korzystnie wpływa na ich reaktywność. Dzięki temu zastosowania amerykańskich popiołów typu „C” w betonie należą do dość rutynowych.

Podjęty niedawno projekt badawczy dotyczący zastosowań krajowych popiołów lotnych wapiennych w betonie i w cemencie obejmuje szeroki zakres zagadnień [12]. W tym zakresie mieszczą się też badania szczelności betonów, które są tematem niniejszego artykułu. Biorąc pod uwagę podane powyżej spostrzeżenia metodyczne, zamiast tradycyjnej oceny szczelności betonu zakres badań objął trzy aspekty szczelności, tj. odporność na wnikanie powietrza, odporność na wnikanie jonów chlorków oraz odporność na wnikanie wody po ciśnieniu. Przeprowadzone pomiary zostały uzupełnione analizą mikrostruktury betonu na cienkich szlifach.

2. MATERIAŁY DO BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

2.1. MIESZANKI BETONOWE

Przeprowadzono badania doświadczalne betonów z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych, zastosowanych w formie zastąpienia 0%, 15% lub 30% masy cementu portlandzkiego. Zastąpienie cementu odbyło się przy założeniu współczynnika efektywności $k = 0,4$. Dwie serie mieszanek betonowych zostały zaprojektowane przy jednakowej zawartości wody, odpowiadającej ustalonym wskaźnikom wodno-spoiwowym w/s równym 0,45 i 0,55. Przyjęto również jednakową konsystencję mieszanek betonowych, odpowiadającą opadowi stożka 120 - 150 mm, regulowaną zawartością domieszki upłynniającej. Jako kruszywo drobne zastosowano piasek frakcji 0-2 mm, kruszywo grube: grys amfibolitowy z kopalni Ogorzelec frakcji 2-8 mm oraz 8-16 mm. Zastosowano dwie domieszki: plastyfikującą na bazie lignosulfonianów magnezowych i superplastyfikującą na bazie eterów polikarboksylanowych. Przy określaniu wskaźnika $w/s = w/(c + 0,4p)$ uwzględniono ilość wody zawartej w domieszce (około 65% ilości domieszki, przy 35% zawartości stałej masy). Skład mieszanek betonowych przedstawiono w tablicy 1. W oznaczeniu mieszanek zawarte są informacje o wartości w/s (0,45 lub 0,55) oraz o ilości i rodzaju popiołu (0%, 15%, 30%; S1-10, S1-28).

Tablica 1. Skład mieszanek betonowych
Table 1. Composition of the concrete mix

Oznaczenie składu	CEM I 42,5 R Górażdże [kg/m ³]	Popiół lotny wapienny Belchatów			Piasek 0-2 mm	Grys amfibolitowy 2-8 mm, 8-16 mm	Woda [kg/m ³]	Superplastyfikator	Plastyfikator
		czas mielenia [minuty]	zastąpienie cementu ^{*)} [%]	zawartość [kg/m ³]					
G/0,45/0	357	–	–	–	678	1280	155	5,4	–
G/0,45/S1/15	305	0	15	137	585	1263	153	7,2	–
G/0,45/S1/30	250	0	30	268	488	1253	152	10,7	3,1
G/0,45/S1-10/15	310	10	15	139	608	1223	140	9,1	–
G/0,45/S1-10/30	257	10	30	275	514	1288	142	11,0	3,3
G/0,45/S1-28/15	306	28	15	137	587	1265	153	7,2	–
G/0,45/S1-28/30	255	28	30	273	500	1280	153	10,9	3,3
G/0,55/0	323	–	–	–	670	1268	174	–	–
G/0,55/S1/15	272	0	15	120	581	1256	169	1,6	–
G/0,55/S1/30	226	0	30	241	504	1264	169	6,4	–
G/0,55/S1-10/15	275	10	15	121	600	1272	160	1,6	–
G/0,55/S1-10/30	228	10	30	244	520	1280	159	4,0	–
G/0,55/S1-28/15	277	28	15	122	590	1281	175	–	–
G/0,55/S1-28/30	228	28	30	244	507	1277	173	1,6	–

Objaśnienie:

^{*)} przy $k = 0,4$

Wykonano próbki sześciennie o boku 150 mm do badań wytrzymałości na ściskanie betonu oraz wodoszczelności, a także próbki o wymiarach 500 × 500 × 100 mm do badań gazoprzepuszczalności, do wyznaczenia współczynnika migracji jonów chlorkowych przygotowano walce o wys. 200 mm i średnicy 100 mm. Cienkie szlify betonowe wycinano z kostek o boku 150 mm. Próbki były przechowywane w normowo określonych warunkach wysokiej wilgotności $\geq 95\%$ i stałej temperatury $+20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ do chwili badania.

2.2. POPIOŁ LOTNY WAPIENNY

Popiół pochodził ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów. W tablicy 2 przedstawiono skład chemiczny stosowanego popiołu oraz wymagania stawiane popiołom lotnym według amerykańskiej i europejskiej normy. Popiół lotny z Elektrowni Bełchatów można uznać za popiół klasy „C” wg ASTM C618 [9], jednak nie spełnia wymagań PN-EN 450-1 [5] w zakresie zawartości SO_3 i wolnego tlenku wapnia.

Tablica 2. Wymagania dotyczące popiołu lotnego według ASTM C618 i PN-EN 450-1 oraz skład chemiczny popiołu lotnego wapiennego
Table 2. Requirements for fly ash according to ASTM C618 and PN-EN 450-1 and chemical composition of HCFA

Składnik	Wymagania wg ASTM C618		Wymagania wg PN- EN 450-1	Popiół lotny wapienny Elektrownia Bełchatów
	F	C	dodatek typu II	
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, min, %	70	50	— ^{*)}	58,28
SO_3 , max, %	5	5	3	4,33
Na_2O , max %	1,5	1,5	— ^{*)}	0,31
CaO wolne, max, %	— ^{*)}	— ^{*)}	2,5	3,43
LOI 1000°C/1h, max, %	6 ÷ 12	6	5	2,56
Objaśnienie ^{*)} wymagania nie ujęte w normach				

Aby polepszyć aktywność i jednorodność popiołu pobranego ze zbiornika retencyjnego elektrowni (popiół tzw. surowy, dalej oznaczony jako S1), popiół poddano mieleniu w okresowym młynku przez 10 min (popiół S1/10) oraz przez 28 min (popiół S1/28). W miarę wydłużania czasu mielenia powierzchnia właściwa popiołu zwiększała się, jednak cały czas pozostała zbliżona do powierzchni cementów portlandzkich. W tablicy 3 przedstawiono właściwości fizyczne popiołów lotnych wapiennych serii S1 przed i po mieleniu.

Tablica 3. Właściwości fizyczne popiołów lotnych wapiennych serii S1 przed i po mieleniu (wyniki badań ICMB – Oddział w Krakowie)

Table 3. Physical properties of HCFA, series S1, before and after grinding (results obtained at ICMB – Krakow Branch)

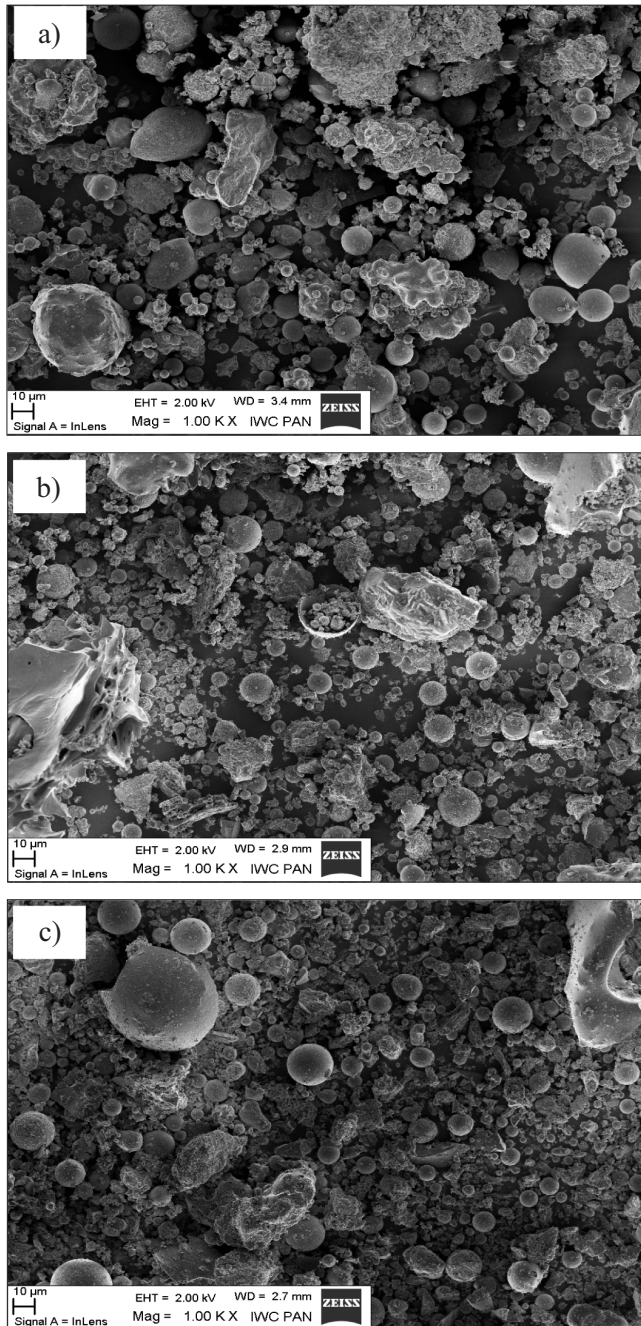
Oznaczenie próbki	Gęstość	Miałość – pozostałość na sicie #45 μm ,	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a
	[g/cm ³]	[%]	[cm ² /g]
S1	2,62	38,0	2860
S1/10	2,77	23,0	3500
S1/28	2,75	10,5	3870

Ziarna popiołu lotnego wapiennego przed i po mieleniu poddano obserwacjom w skaningowym mikroskopie elektronowym. Stwierdzono, że popiół przed mieleniem charakteryzował się zawartością ziaren głównie o kształcie kulistym i dominujących rozmiarach 8-12 μm . Zawierał również agregaty ziarn kulistych i o nieregularnym kształcie, przeważnie większe od cząstek kulistych, o rozmiarach w granicach od 60 μm do 70 μm . Po mieleniu przez 10 min próbka popiołu S1/10 zawierała głównie ziarna o kształcie kulistym i dominujących rozmiarach 10-16 μm , oraz agregaty ziarn kulistych i o nieregularnym kształcie, przeważnie większe od cząstek kulistych, o wielkości do 50 μm . Sporadycznie występowały połówki cząstek kulistych, wypełnione drobniejszymi utworami kulistymi. Zaobserwowana przykładowo cząstka kulista o średnicy 28 μm miała grubość ścianki od 0,8 μm do 1,0 μm . Popiół mielony przez 28 minut – S1/28 zawierał głównie ziarna o kształcie kulistym, o dominującym rozmiarze 4-12 μm oraz agregaty ziarn kulistych i o nieregularnym kształcie, przeważnie większe od cząstek kulistych, o rozmiarach w granicach od 25 μm do 30 μm . Powierzchnie cząstek kulistych były bardzo urozmaicone pod względem morfologii. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia popiołu lotnego wapiennego S1 przed i po mieleniu, obrazujące zmniejszanie się ilości agregatów ziarn popiołu wraz z wydłużaniem czasu mielenia.

3. METODY BADAŃ

Oznaczanie właściwości mieszanki betonowej przeprowadzono metodami normowymi, oznaczając konsystencję metodą opadu stożka i gęstość objętościową mieszanki. Wytrzymałość betonu na ściskanie określono zgodnie z PN-EN 12390-3 [13].

Odporność betonu na wnikanie chlorków badano na podstawie współczynnika migracji chlorków według przyspieszonej metody opisanej w normie skandynawskiej NT Build 492 [14]. Betonowe próbki walcowe o wys. 50 mm i średnicy 100 mm umieszczano w komorze pomiarowej między miedzianymi elektrodami. W jednej z dwóch przeciwległych części komory (badana próbka umieszczona była w środku) znajdował się 10% roztwór NaCl, w drugiej – 0,3 mol/dm³ roztwór NaOH. Do próbek podłącza się prąd o napięciu w zakresie od 10 V do 60 V, które jest dobierane według



Rys. 1. Porównanie morfologii cząstek popiołów lotnych wapiennych z węgla brunatnego S1, przed i po mieleniu: a) bez mielenia, b) po mieleniu przez 10 min, c) po mieleniu przez 28 min (SEM, powiększenie 1000×)

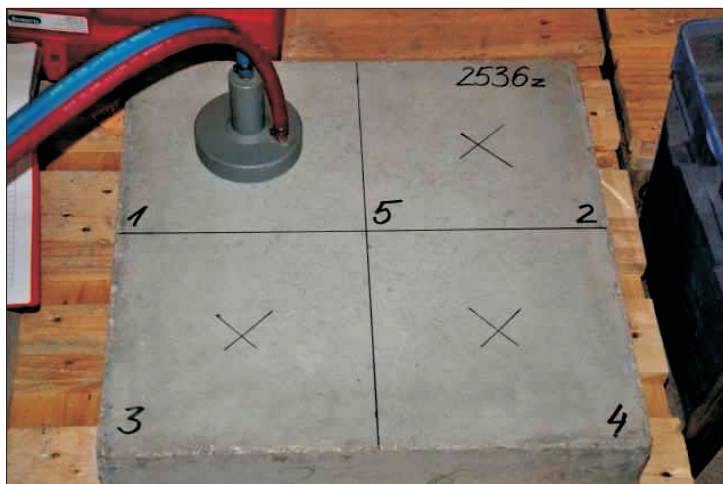
Fig. 1. Morphology of grains of high calcium fly ash from brown coal combustion: a) before grinding, b) after 10 min grinding, c) after 28 min grinding (SEM, 1000×)

wytucznych normowych. Pojedynczy pomiar trwa od 24 do 96 godzin. Wartość współczynnika migracji chlorków wyznacza się na podstawie wartości przyłożonego napięcia, temperatury anolitu mierzonej na początku i końcu badania oraz głębokości, na jaką wniknęły jony chlorkowe, mierzonej na osiowo rozłupanej próbce. Kryteria oceny współczynnika migracji chlorków badanego po 28 dniach dojrzewania betonu przedstawione są w tablicy 4.

Tablica 4. Ocena odporności betonu na wnikanie chlorków
Table 4. Estimation of the concrete resistance against chloride ingress

Współczynnik migracji	Odporność na wnikanie jonów chlorkowych
$< 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	bardzo dobra
$2 - 8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	dobra
$8 - 16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	dopuszczalna
$> 16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	niedopuszczalna

Badanie gazoprzepuszczalności przeprowadzono przy pomocy aparatu Torrenta na płytach o wymiarach $500 \times 500 \times 100 \text{ mm}$, tj. na ich gładkich powierzchniach w pięciu miejscach oznaczonych odpowiednio 1 – 5 (rys. 2). Badanie polega na wytworzeniu gradientu ciśnienia, które wywołuje przepływ powietrza przez beton. Jest to uzyskane przez przyłożenie do powierzchni badanego elementu podciśnienia bliskiego próżni (30 hPa do 50 hPa). Przepuszczalność określoną współczynnikiem przepuszczalności kT urządzenie wskazuje automatycznie na podstawie zarejestrowanej szybkości wyrównywania ciśnienia, określa również głębokość penetracji strumienia powietrza.



Rys. 2. Widok próbki betonu podczas badania gazoprzepuszczalności (pomiaru przeprowadzono w miejscach oznaczonych krzyżykami oraz 5)

Fig. 2. Specimen during air permeability testing (the measurements were done at marked locations)

Za najbardziej miarodajne uznaje się wyniki pomiarów betonu w wieku do 3 miesięcy w stanie powietrzno-suchym. Przy ocenie zawilgoconego betonu, konieczne jest uwzględnienie sytuacji, że pory wypełnione są częściowo wodą. Za miarę zawilgożenia przyjmuje się wartość oporu właściwego wyrażoną w $k\Omega \cdot \text{cm}$. Im opór jest większy, tym mniejsza jest zawartość wilgoci w badanym betonie. Wynik końcowy jest skorygowany względem wartości oporu właściwego betonu na podstawie nomogramu podanego w dokumentacji dołączonej do aparatu. W tabelicy 5 przedstawiono kryteria oceny gazoprzepuszczalności betonu mierzonej metodą Torrenta. Klasa 1 odpowiada betonowi wysokiej odporności na wnikanie powietrza, dobrze zagęszczonemu i prawidłowo pielęgnowanemu, klasa 5 odpowiada betonowi o niskiej odporności na wnikanie powietrza, w tym również niewłaściwie pielęgnowanemu.

Tablica 5. Ocena gazoprzepuszczalności betonu według Torrenta
Table 5. Estimation of the air-permeability of concrete according to Torrent

Klasyfikacja przypowierzchniowej warstwy betonu		Współczynnik kT
Klasa		$[10^{-16} \text{m}^2]$
1	bardzo dobra	$kT < 0,01$
2	dobra	$0,01 < kT < 0,1$
3	normalna	$0,1 < kT < 1,0$
4	zła	$1,0 < kT < 10$
5	bardzo zła	$kT > 10$

Badanie przepuszczalności wody przez beton polegało na poddaniu próbek działaniu wody, doprowadzonej pod ciśnieniem końcowym równym 1,2 MPa do dolnej powierzchni próbki. Wartość zadanego ciśnienia odpowiadała stopniu wodoszczelności W12. Po zakończeniu badania próbki rozłupywano aby zmierzyć głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.

Cienkie szlify betonowe impregnowane żywicą z żółtym barwnikiem fluorescencyjnym przygotowano zgodnie z zaleceniami normy NT BUILD 361 [15]. Analizę mikrostruktury betonu na cienkich szlifach przeprowadzono w świetle przechodzącym przy równoległych oraz skrzyżowanych nicołach (również z płytką gipsową) oraz w świetle ultrafioletowym. Szczegółowy opis przygotowania próbek podano w [16].

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. KONSYSTENCJA MIESZANEK BETONOWYCH I WYTRZYMAŁOŚĆ BETONU NA ŚCISKANIE

Podstawowe właściwości mieszanki betonowej oraz wytrzymałość na ściskanie badanych betonów przedstawiono w tabelicy 6. Badanie wytrzymałości na ściskanie sześciennych próbek betonowych przeprowadzono po upływie 7 dni, 28 dni oraz 90 dni od wykonania betonów. W każdym terminie badane były trzy próbki, w tabelicy 6 podano wartości średnie wytrzymałości na ściskanie.

Tablica 6. Podstawowe parametry mieszanek betonowych oraz wytrzymałość na ściskanie badana po 7, 28 i 90 dniach

Table 6. Basic parameters of concrete mix and compressive strength tested after 7, 28 and 90 days

Oznaczenie składu	Gęstość objętościowa [kg/m ³]	Opad stożka [mm]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] w wieku		
			7 dni	28 dni	90 dni
G/0,45/0	2465	210	51,4	60,8	68,1
G/0,45/S1/15	2450	120	49,6	62,1	68,9
G/0,45/S1/30	2425	30	51,4	60,2	73,7
G/0,45/S1-10/15	2490	220	56,9	66,0	78,3
G/0,45/S1-10/30	2490	10	55,8	72,7	81,7
G/0,45/S1-28/15	2455	220	54,6	66,9	76,4
G/0,45/S1-28/30	2475	180	55,4	70,7	80,7
G/0,55/0	2435	50	32,6	43,4	48,7
G/0,55/S1/15	2400	160	35,7	50,5	57,7
G/0,55/S1/30	2410	220	38,3	54,2	64,2
G/0,55/S1-10/15	2430	140	38,4	46,7	58,1
G/0,55/S1-10/30	2435	230	45,7	57,6	67,4
G/0,55/S1-28/15	2445	80	39,4	53,3	63,3
G/0,55/S1-28/30	2430	80	42,7	58,6	71,6

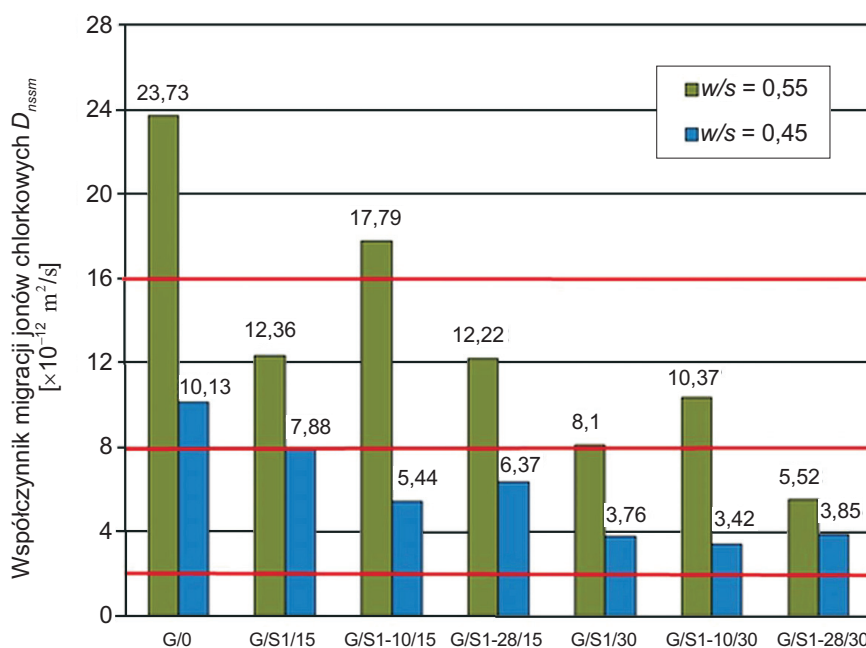
Gęstość objętościowa badanych betonów była zbliżona i wynosiła około 2 450 kg/m³. Natomiast konsystencja mierzona opadem stożka zmieniała się w zależności od ilości zastosowanego zamiennika cementu. Dodatek popiołu lotnego wapiennego powodował znaczne zagęszczenie mieszanki betonowej pomimo użycia zwiększonej ilości domieszek chemicznych.

Zastosowanie wapiennych popiołów lotnych pozytywnie wpłynęło na szybkość przyrostu wytrzymałości po 7 dniach w stosunku do wytrzymałości 28 dniowej, a także po 90 dniach w stosunku do wytrzymałości 28 dniowej. Dotyczyło to zarówno popiołu surowego S1, jak i popiołów domielonych (S1/10, S2/28) w ilościach 15% oraz 30%. Największy przyrost wytrzymałości otrzymano w przypadku betonów G/0,45/S1/30, G/0,55/S1-10/15 i G/0,55/S1-28/30 – przyrosty wytrzymałości były większe niż w betonach bez dodatku o około 10%. Najwyższe przyrosty wytrzymałości po 7 dniach w stosunku do wytrzymałości betonów referencyjnych zaobserwowano w przypadku betonów z domielanym popiołem lotnym wapiennym S1/10 oraz S1/28, stosowanym w ilościach 15% oraz 30%. Przyrosty były dużo wyższe przy wskaźniku wodno-spoiwowym $w/s=0,55$. Podobnie relacje zaobserwowano w przypadku betonów z popiołem surowym S1: przyrosty zbliżone przy $w/s=0,45$, a nieco większe przy $w/s=0,55$.

Betony z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych w ilości 30% charakteryzują się wyższymi przyrostami wytrzymałości w stosunku do betonów bez dodatku. Bardziej efektywnym dodatkiem jest popiół domielony, a ten wpływ jest lepiej widoczny przy wyższym wskaźniku w/s .

4.2. WSPÓŁCZYNNIK MIGRACJI JONÓW CHLORKOWYCH

Współczynnik migracji jonów chlorkowych D_{nssm} określono po 56 dniach dojrzewania betonów na trzech próbkach z każdej z serii. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badania współczynnika migracji jonów chlorkowych w betonach o $w/s=0,45$ oraz $w/s=0,55$.



Rys. 3. Wyniki badania współczynnika migracji jonów chlorkowych w próbkach betonów o $w/s=0,45$ i $w/s=0,55$ ze zmienną zawartością popiołu lotnego wapiennego (poziomą linią ciągłą oznaczono granice klasy odporności wg NT BUILD 492)

Fig. 3. The coefficient of chloride ion migration for concrete containing variable content of HCFA and $w/b=0,45$ and $w/b=0,55$ (the limits for concrete resistance classes according to NT BUILD 492 are shown as horizontal lines)

Przy niższej wartości współczynnika wodno-spoiwowego ($w/s=0,45$) uzyskane wyniki odpowiadały dobrej odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych, natomiast zwiększenie w/s do 0,55 spowodowało wzrost współczynnika migracji chlorków, a uzyskane wyniki kwalifikowały beton do dopuszczalnej kategorii odporności. Beton wykonany z mieszanki modyfikowanej 15% dodatkiem popiołu domielonego przez okres 10 minut (G/0,55/S1-10/15) zakwalifikowano jako nieodporny na przenikanie chlorków.

Średnie wartości współczynnika migracji jonów chlorkowych w betonach referencyjnych, tj. bez popiołu lotnego wapiennego, wynosiły $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz $24 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, odpowiednio przy w/s równym 0,45 i 0,55. Dodatek popiołu lotnego wapiennego spowodował zmniejszenie przepuszczalności jonów, co potwierdziło zależności opisane w [18-20]. Zwiększenie odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych wraz ze wzrostem zawartości popiołu w mieszance można przypuszczalnie przypisać uszczelnieniu mikrostruktury betonu przez produkty hydratacji cementu w obecności popiołu lotnego, polegającemu na redukcji porowatości w obszarze matrycy, jak też w otoczeniu ziaren kruszywa.

Wpływ domielania popiołów na współczynnik migracji jonów nie jest jednoznaczny i w tym wypadku wiąże się w sposób zasadniczy ze stosunkiem wodno-spoiwowym. Przy $w/s = 0,45$ popiół lotny wapienny domielany przez okres 10 minut jest bardziej efektywny niż dwa pozostałe rodzaje popiołu (surowy oraz domielany przez 28 minut), ale przy wyższym wskaźniku $w/s = 0,55$ tendencja ta ulega odwróceniu i współczynnik migracji okazuje się wyższy.

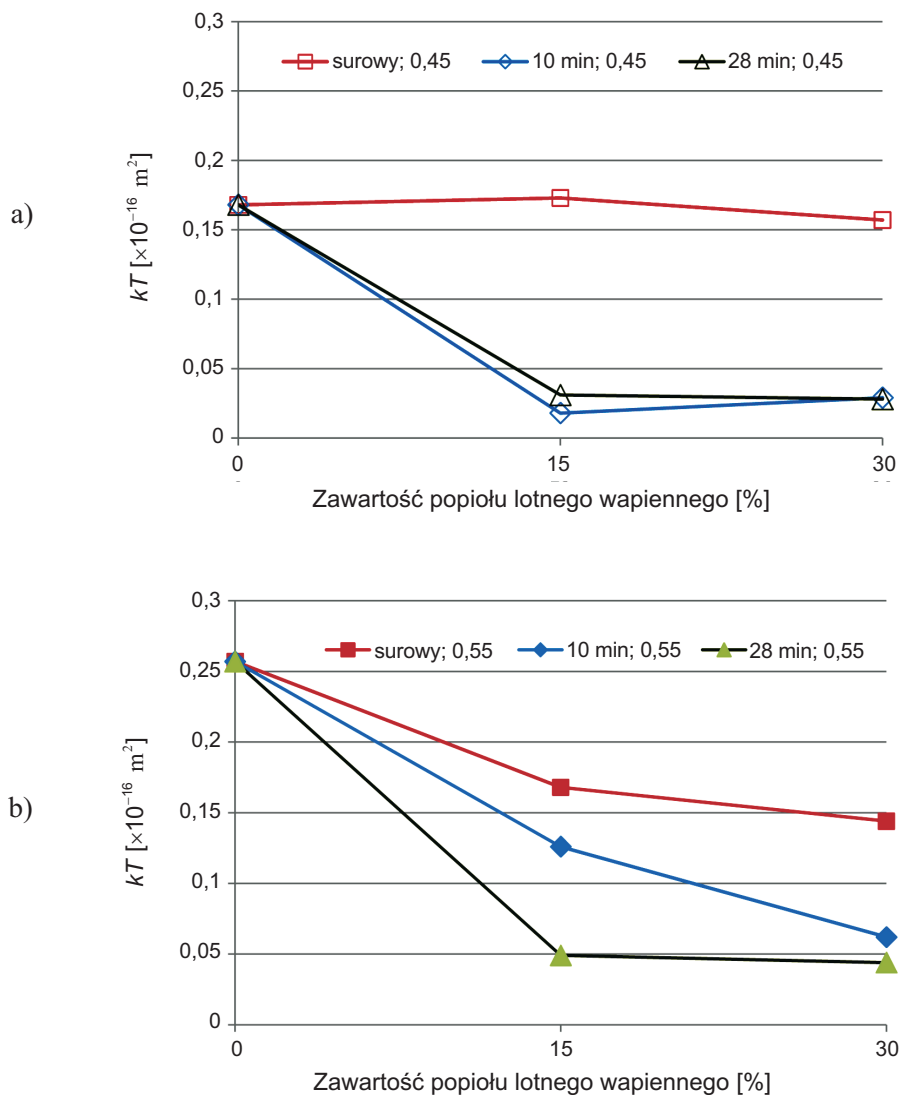
4.3. GAZOPRZEPUSZCZALNOŚĆ

Badanie gazoprzepuszczalności wykonano po upływie 60 dni dojrzewania betonu w warunkach laboratoryjnych, po wyjęciu próbek z komory klimatycznej. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badania współczynnika gazoprzepuszczalności kT betonu.

Zbliżone wartości kT przy obu wielkościach w/s otrzymano w przypadku betonów z 15 % i 30 % dodatkiem popiołu S1, bez mielenia. W obu przypadkach betony z popiołem S1 mieszczą się w klasie 3. Wpływ popiołu niemielonego S1 na gazoprzepuszczalność betonu widoczny jest dopiero przy $w/s=0,55$ i jest o około 40% niższy niż w przypadku betonów bez dodatku; przy $w/s=0,45$ dodatek popiołu S1 nie wpływa zauważalnie na gazoprzepuszczalność betonu.

W badanych betonach o $w/s=0,45$ wykonanych z dodatkiem 15% i 30% popiołu lotnego wapiennego mielonego przez 10 min oraz 28 min otrzymano zbliżone wyniki badania współczynnika gazoprzepuszczalności. Wszystkie cztery betony mieściły się w klasie 2, oznaczającej dobrą jakość betonu ze względu na gazoprzepuszczalność. Stwierdzono także, że w przypadku betonów o niższym w/s , tj. równym 0,45, na kT wpływała powierzchnia właściwa popiołu lotnego wapiennego, a nie wpływała ilość dodatku. Przy trzech rodzajach popiołów zastosowanych w ilościach 15% i 30%, wartości otrzymanego współczynnika gazoprzepuszczalności były porównywalne.

Najniższe wartości współczynnika gazoprzepuszczalności kT osiągnęły betony z dodatkiem popiołu domielonego S1/10 oraz S1/28, niezależnie od ilości ich dozowania. Były niższe średnio o 80% od wartości współczynnika kT w przypadku betonów bez dodatku popiołu. Najkorzystniejsze wyniki gazoprzepuszczalności betonu przy obu wielkościach w/s uzyskano w betonach z dodatkiem popiołu mielonego przez 28 min, jednak ilość zastosowanego popiołu nie wpływała na wartość współczynnika gazoprzepuszczalności.



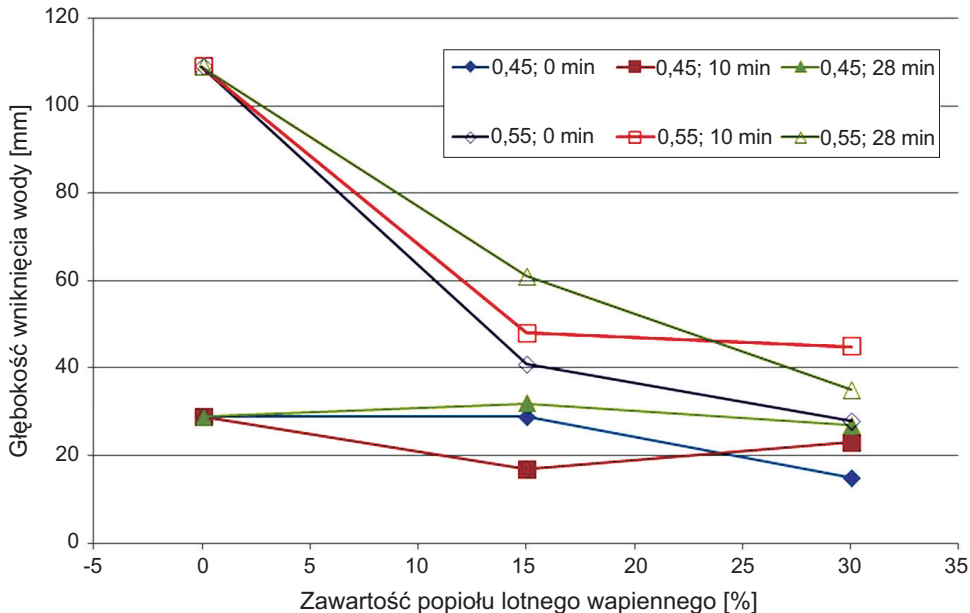
Rys. 4. Wyniki badania gazoprzepuszczalności betonu po upływie 60 dni dojrzewania:
 a) $w/s=0,45$; b) $w/s=0,55$ (popiół bez mielenia – surowy oraz popioły mielone przez 10 minut i 28 minut)

Fig. 4. Results of air permeability testing of concrete after 60 days of curing for: a) $w/b = 0.45$,
 b) $w/b = 0.55$ (fly ash before grinding and after grinding at 10 min and 28 min)

W betonach o $w/s=0,55$ zaobserwowano wyraźną zależność między współczynnikiem gazoprzepuszczalności a zawartością i czasem mielenia popiołu, a co za tym idzie – ze zwiększoną powierzchnią właściwą zastosowanego popiołu. Im większa była powierzchnia właściwa ziarn popiołu, tym niższy był współczynnik gazoprzepuszczalności betonu.

4.4. WODOSZCZELNOŚĆ

Badanie wodoszczelności wykonano po upływie 60 dni dojrzewania betonu w warunkach laboratoryjnych, po wyjęciu próbek z komory klimatycznej. Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badania wodoszczelności betonu.



Rys. 5. Wyniki badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem w próbki betonu po 60 dniach dojrzewania (popiół bez mielenia – surowy oraz popioły mielone przez 10 minut i 28 minut)

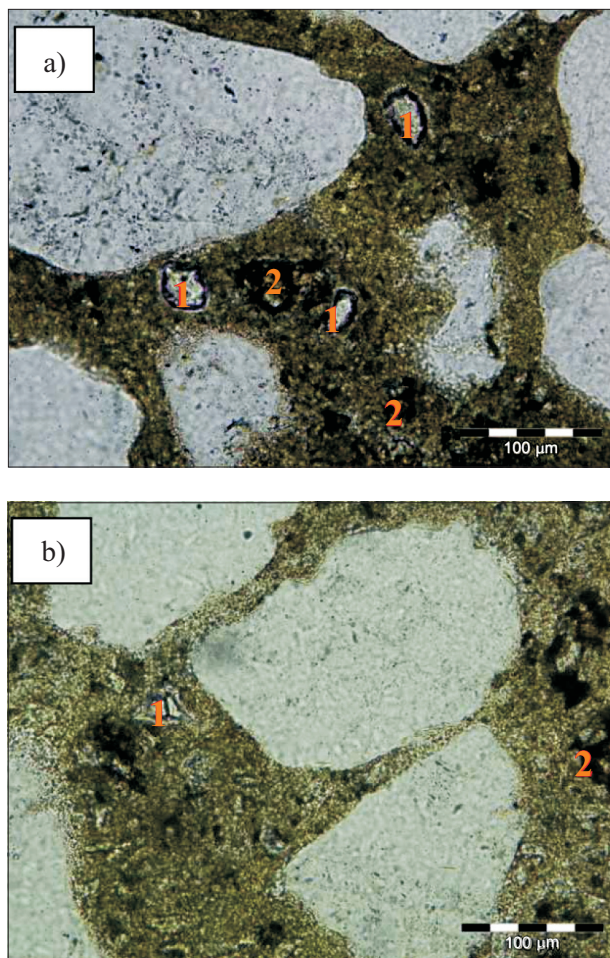
Fig. 5. Depth of water penetration into concrete specimens after 60 days of curing (fly ash before grinding and after grinding at 10 min and 28 min)

W przypadku betonów o $w/s=0,55$ widoczna jest wyraźna zależność między głębokością wniknięcia wody a zawartością popiołu. Wraz ze wzrostem zawartości popiołu w betonie wzrasta jego odporność na wnikanie wody, z tym że różnica między zawartością 15% i 30% popiołu nie jest tak duża, jak w przypadku betonu referencyjnego a betonami zawierającymi popiół. Głębokość penetracji wody w próbki betonów wykonanych z popiołem lotnym wapiennym niemielonym oraz mielonym przez 10 min oraz 28 min nie różniła się znacząco. W przypadku betonów o $w/s=0,45$ dodatek popiołu lotnego wapiennego nie wpływał na głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.

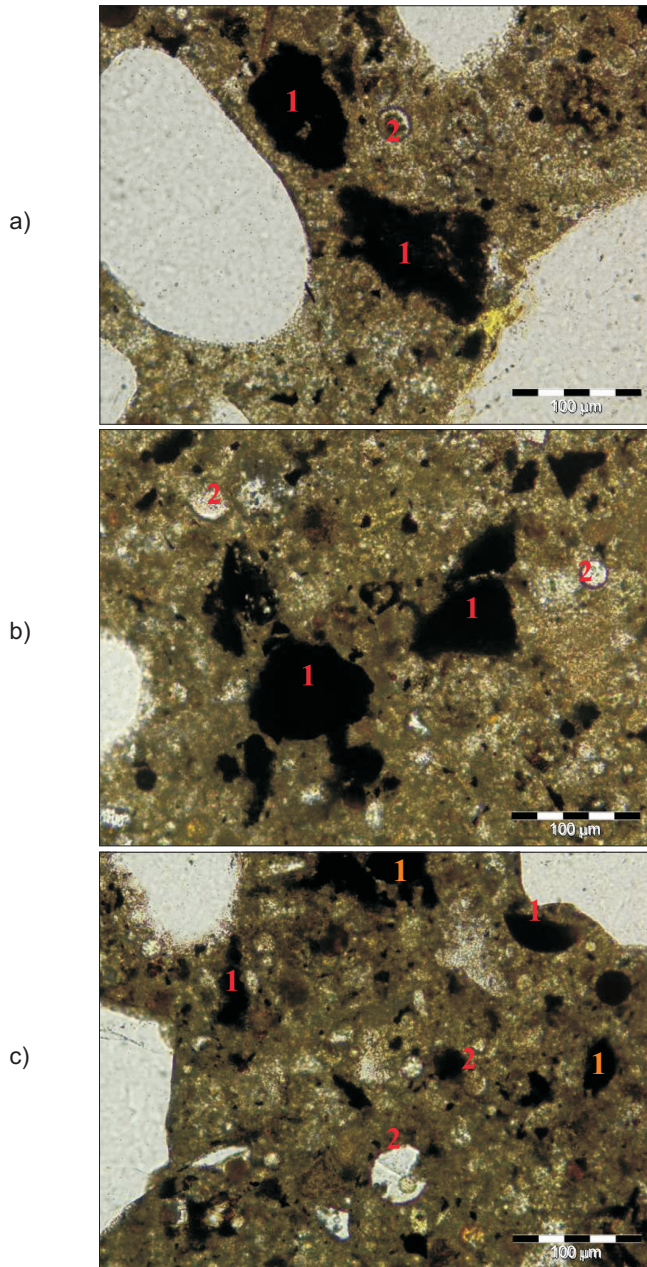
4.5. MIKROSTRUKTURA BETONU

Analiza cienkich szlifów betonowych wykazała, że w betonie referencyjnym o $w/s=0,45$ występuje więcej reliktywów ziarn cementu z widocznymi ziarnami alitu i belitu, niż w betonie o wyższym wskaźniku $w/s=0,55$, co świadczy o bardziej zaawansowanym procesie

hydratacji (rys. 6). Dodatkowo, w betonie o niższym wskaźniku w/s występują pojedyncze ziarna alitu (kształt heksagonalny), można też zauważyć strefę przereagowaną – zewnętrzną i jeszcze nie zhydratyzowaną – wewnętrzną, otoczoną ciemną obwódką. W matrycach betonów z popiołem lotnym wapiennym zaobserwowano znaczną zawartością sferycznych cząstek popiołu oraz niespalonych cząstek węgla, niezależnie od wielkości w/s oraz zawartości popiołu w mieszance betonowej (rys. 7). Analiza cienkich szlifów wykazała, że wraz z wydłużeniem czasu mielenia popiołu zmniejsza się wymiar niespalonych części węgla. Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego do betonu nie wywołało powstania mikrospękań ani rys w betonie, które mogłyby wpływać na szczelność betonu (rys. 8).

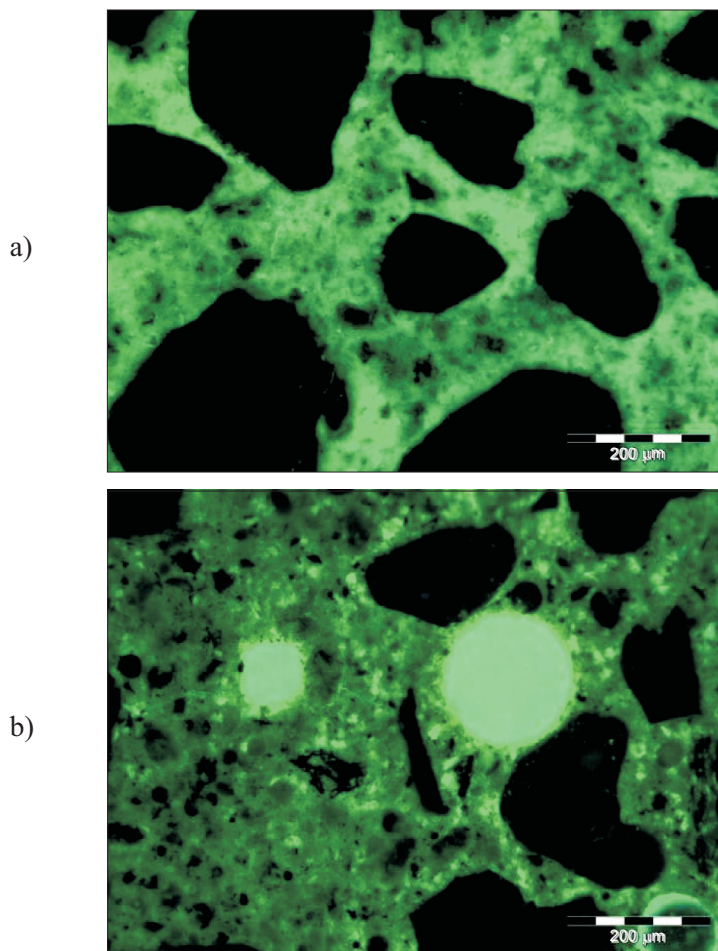


Rys. 6. Mikrostruktura zaczynu w betonach referencyjnych: a) $w/s=0,45$; b) $w/s=0,55$; światło przechodzące, równoległe nikole, powiększenie 200 \times , 1-alit, 2-belit
Fig. 6. Microstructural features of cement matrix in reference concrete for: a) $w/b=0.45$, b) $w/b=0.55$ (transmitted polarized light, 200 \times , 1-alite, 2-belite)



Rys. 7. Mikrostruktura zaczynu w betonach o $w/s=0,55$ z 30% dodatkiem popiołu lotnego wapiennego: a) popiół niemielony, b) popiół mielony przez 10 minut, c) popiół mielony przez 10 minut (światło przechodzące, równoległe nikiel, powiększenie 200 \times , 1 – niespalone cząstki węgla, 2 – sferyczne ziarna popiołu)

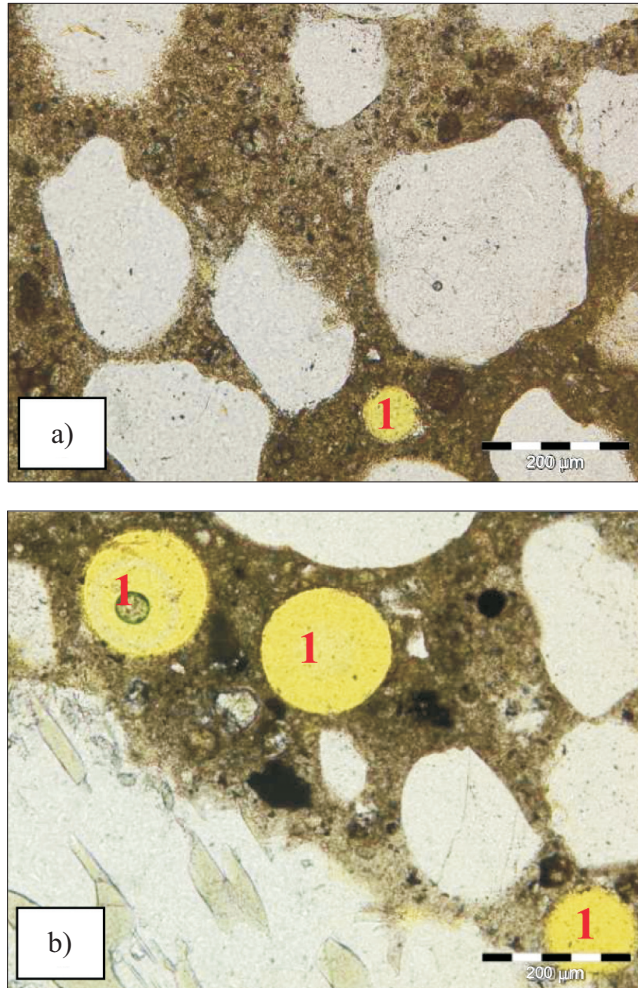
Fig. 7. Microstructural features of cement matrix in concrete containing 30% of HCFA for $w/b=0.55$: a) unprocessed HCFA, b) HCFA grinded at 10 minutes, c) HCFA grinded at 28 minutes (transmitted polarized light, 200 \times , 1 – unburned carbon particles, 2 – spherical fly ash grains)



Rys. 8. Mikrostruktura betonu o $w/s=0,45$ – referencyjnego (a) i z 30% dodatkiem popiołu lotnego wapiennego mielonego przez 28 minut (b); światło przechodzące UV, powiększenie $100\times$
Fig. 8. Microstructural features of cement matrix in reference concrete (a) and concrete containing 30% of HCFA grinded at 28 min (b) for $w/b=0.45$ (transmitted fluorescent light, $100\times$)

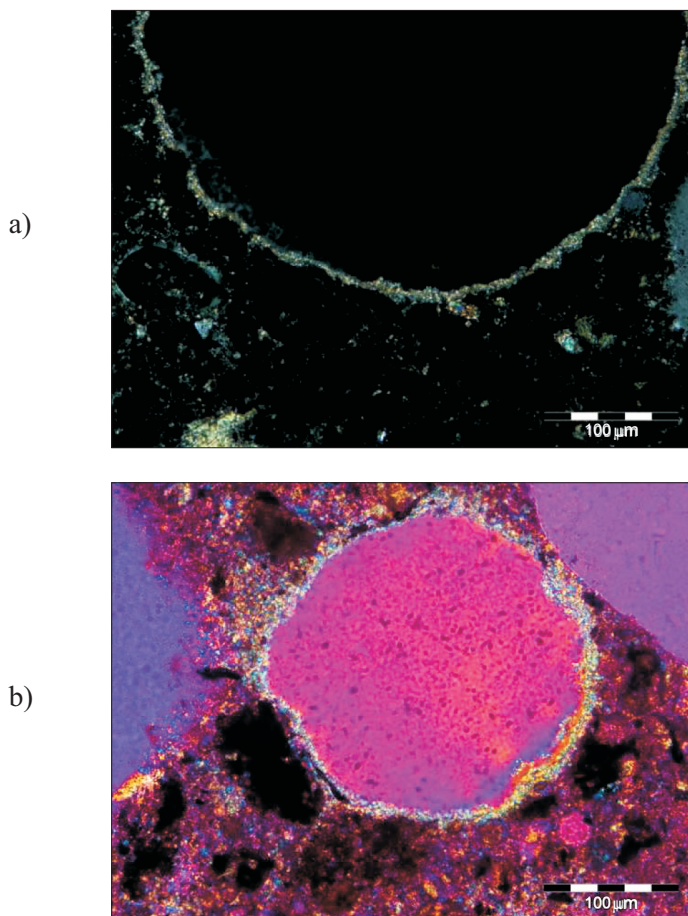
W betonach z dodatkiem popiołu zaobserwowano również większą liczbę sferycznych pustek powietrznych niż w betonach referencyjnych (rys. 9). Prawdopodobnie jest to skutek zastosowania większych ilości domieszek chemicznych w betonach z popiołem w celu utrzymania zbliżonej konsystencji mieszanek betonowych. Dodatkowo pustki powietrzne w betonach z popiołem wapiennym były wyściełane kalcytem (rys. 10). Najwięcej cząstek kalcytu CaCO_3 zaobserwowano w betonach, które zawierały popiół niemielony, niezależnie od wielkości współczynnika w/s oraz od stopnia dozowania popiołu. Obecność kalcytu w betonach wykonanych z popiołem wapiennym wymaga dalszych badań; jedną z przyczyn jego występowania może być obecność rozpuszczonego CO_2 roztworze porowym lub dużej ilości niespalonych cząstek węgla.

W matrycy betonów referencyjnych zaobserwowano występowanie kryształów portlandytu (rys. 10). Zaobserwowane śladowe ilości portlandytu występujące w betonach z popiołem lotnym wapiennym wynikają ze zdolności aktywnej krzemionki lub krzemionki i glinu do reagowania z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dodatkowo proces domielania popiołu wpłynął na jego aktywność poprzez wywołanie mikrospekkań powierzchniowych na ziarnach popiołu oraz rozbitcie większych ziaren i aglomeratów.



Rys. 9. Mikrostruktura betonu referencyjnego (a) i z 15 % dodatkiem niemielonego popiołu wapiennego (b) przy $w/s=0,55$ (światło przechodzące, równoległe niole, powiększenie 100×, 1 – pustki powietrzne)

Fig. 9. Microstructural features of reference concrete (a) and concrete containing 15% of raw HCFA (b) for $w/b=0,55$ (transmitted polarized light, 100×, 1 – air voids)



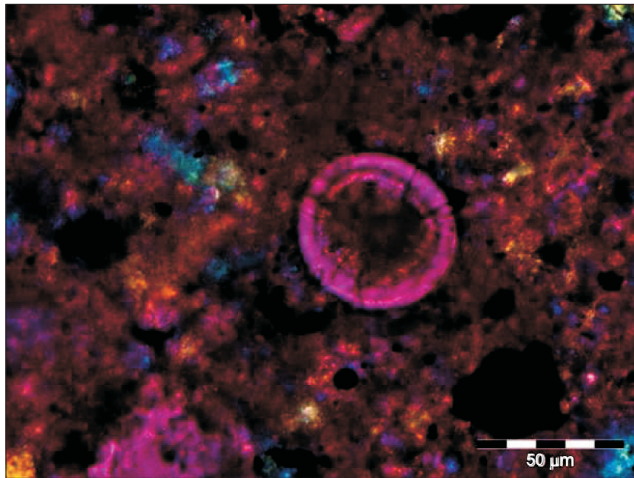
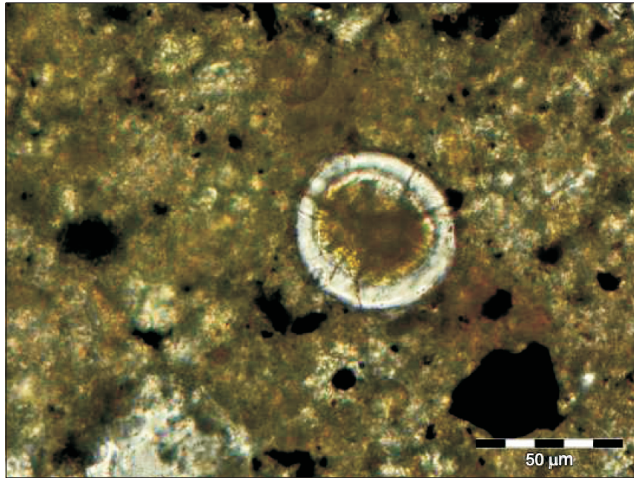
Rys. 10. Kalcyt wyścielający pustki powietrzne: $w/s=0,45$; 30% popiół niemielony (a), $w/s=0,55$; 15% popiół niemielony (b) (światło przechodzące, skrzyżowane nikole, obraz bez oraz z płytką gipsową, powiększenie 200×)

Fig. 10. Calcite lining air voids in concrete for $w/b=0.45$ and HCFA content of 30% (a) and for $w/b=0.55$ and HCFA content of 15% (b) (transmitted crossed polarized light, with and without gypsum plate, 200×)

Występowanie gipsu wewnątrz sferycznych ziarn popiołu wielkości $< 50 \mu\text{m}$ zaobserwowano przy powiększeniu rzędu 400 razy w betonach zawierających 30% popiołu lotnego wapiennego (rys. 11). Gips prawdopodobnie powstał w wyniku reakcji siarki pochodzącej z popiołu z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ znajdującym się w matrycy cementowej, co również wpłynęło na zmniejszenie ilości portlandytu jako produktu hydratacji cementu.

Analiza mikrostruktury betonu z popiołem wapieniowym wykazała zwiększoną obecność pęcherzyków powietrza, jednak nie wpłynęło to na wytrzymałość betonu na ściskanie betonu. Pęcherzyki nie były ze sobą połączone ani nie spowodowały powstania

spękań, które mogłyby osłabić mikrostrukturę betonu oraz sprzyjać wnikaniu agresywnych mediów ze środowiska. Kalcyt na brzegach porów oraz gips w ziarnach popiołu wpływa negatywnie na mikrostrukturę betonu, powodując jego pęcznienie, jednak zaobserwowane tu śladowe ich ilości nie stwarzają zagrożenia z uwagi na parametry trwałości betonu.



Rys. 11. Gips widoczny na brzegach sferycznego ziarna popiołu wapniowego: $w/s=0,55$; 30% popiołu wapniowego mielonego przez 10 minut (światło przechodzące, równoległe nikole, oraz skrzyżowane nikole z płytą gipsową, powiększenie 400 \times)

Fig. 11. Gypsum at the edge of spherical grain of HCFA in concrete for $w/b=0.55$ and HCFA content of 30%, grinded during 10 min (transmitted polarized light, and transmitted cross polarized light with gypsum plate, 400 \times)

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych można sformułować następujące wnioski. Zastosowanie popiołu lotnego wapiennego z Elektrowni Bełchatów jako dodatku do betonu zastępującego część cementu wywołało następujące efekty:

- zmniejszenie gazoprzepuszczalności betonu w stopniu uzależnionym od rozdrobnienia popiołów wskutek domielenia (najlepsze efekty przy popiołach domielonych) oraz wskaźnika w/s (im większy, tym szczelniejsze betony z dodatkiem popiołu);
- zmniejszenie głębokości penetracji wody pod ciśnieniem w przypadku betonów o $w/s=0,55$, niezależnie od rozdrobnienia popiołów i ich dozowania; w przypadku betonów o $w/s=0,45$ nie stwierdzono wpływu dodatków popiołowych na głębokość wnikania wody;
- zmniejszenie współczynnika migracji jonów chlorkowych, przy czym współczynnik migracji wzrastał ze wzrostem wskaźnika wodno-spoiwowego.

Stwierdzono, że w zakresie zmienności badanych materiałów dodatek popiołu lotnego wapiennego do betonu powodował polepszenie szczelności betonu, można więc przewidywać również polepszenie jego trwałości w środowiskach agresywnych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Perraton D., Carles-Gibergues A., Aïtcin P.C.*: La perméabilité vue par le chercheur. Les bétons à hautes performances, Du matériau à l'ouvrage, Sous la direction d'Yves Malier, 1990, 263 - 284
- [2] *Śliwiński J., Tracz T.*: Metody badania przepuszczalności betonu dla cieczy i gazu. Trwałość betonu. Metody badań właściwości determinujących trwałość materiału w różnych warunkach eksploatacji. II Sympozjum Naukowo-Techniczne „Cement – właściwości i zastosowanie”, Kraków 2008, 59 - 76
- [3] *Giergiczny Z.*: Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Seria: Inżynieria Lądowa, Monografia 325, Politechnika Krakowska, Kraków 2006
- [4] *Glinicki M.A.*: Trwałość betonu w nawierzchniach drogowych. Wpływ mikrostruktury, projektowanie materiałowe, diagnostyka. Seria „S” nr 66, IBDiM, Warszawa 2011
- [5] PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [6] *Papadakis V.G.*: Effect of fly ash on Portland cement systems Part II: High-calcium fly ash. Cement and Concrete Research, **30**, 2000, 1647 - 1654
- [7] *Felekoğlu B., Türkel S., Kalyoncu H.*: Optimization of fineness to maximize the strength activity of high-calcium ground fly ash – Portland cement composites. Construction and Building Materials, **23**, 5, 2009, 2053 - 2061

- [8] *Tsimas S., Moutsatsou-Tsima A.*: High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement and Concrete Composites*, **27**, 2, 2005, 231 - 237
- [9] ASTM C618 (2006) Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
- [10] *Tismack J.K., Olek J., Diamond S.*: Characterization of high-calcium fly ashes and their potential influence on ettringite formation in cementitious systems. *Cement, Concrete, and Aggregate, CCAGDP*, **21**, 1999, 82 - 92
- [11] *Naik T.R., Singh S.S., Hossain M.M.*: Properties of high performance concrete systems incorporating large amounts of high-lime fly ash. *Construction and Building Materials*, **9**, 1995, 195 - 204
- [12] *Garbacik A., Giergiczyński Z., Glinicki M.A., Golaszewski 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”, Wydawnictwo Instytut Śląski, Warszawa-Opole 2010, 173 - 185
- [13] PN-EN 12390-3:2009 Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ścislenie próbek do badania
- [14] NT BUILD 492 (1999) Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments
- [15] NT BUILD 361 (1991) Concrete hardened: water-cement ratio
- [16] *Józwiak-Niedźwiedzka D., Tucholski Z.*: Wiadukt żelbetowy z początków XX wieku – analiza mikrostruktury stuletniego betonu. *Drogi i Mosty* nr 3/2010, 5 - 19
- [17] *Andrade C., Sagrera J.L., Martínez I., García M., Zuloaga P.*: Monitoring of Concrete Permeability, Carbonation and Corrosion Rates in the Concrete of the Containers of El Cabril (Spain) Disposal. 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 17), Prague 2003
- [18] *Chindaprasirt P., Rukzon S., Sirivivatnanon V.*: Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*, **22**, 2008, 1701 - 1707
- [19] *Tsimas S.*: Supplementary cementing materials in concrete. Part I: efficiency and design. *Cement and Concrete Research*, **32**, 2002, 1525 - 1532
- [20] *Papadakis V.G.*: Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, **30**, 2000, 291 - 299

INFORMACJE DODATKOWE

Wyniki przedstawione w niniejszym artykule zostały uzyskane w ramach projektu POIG.01.01.02-24-005/09 „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”, finansowanego w latach 2009-2013.

INFLUENCE OF HIGH CALCIUM FLY ASH ON PERMEABILITY OF CONCRETE IN RESPECT TO AGGRESSIVE MEDIA

Abstract

The subject of the investigation was evaluation of the permeability of concrete made with high calcium fly ash (HCFA) from brown coal combustion. Raw (unprocessed) and additionally grinded HCFA was tested. The influence of HCFA type and content on the concrete resistance against penetration of aggressive fluids and gases was studied. HCFA was used for partial replacement of cement in concrete mix assuming the efficiency factor $k = 0.4$. The chloride migration coefficient in non-steady diffusion state, the water- and air-permeability as well as the compressive strength of concrete were measured. The evaluation of microstructure of concrete was performed using SEM and optical microscopy in transmitted light on thin sections.

It was been found that partial replacement of Portland cement by HCFA (15% or 30%) with water to binder ratio $w/b=0.55$ increased the resistance of concrete against water and air ingress. The grinding process of HCFA improved the air-impermeability of concrete. For $w/b=0.45$ the influence of HCFA on the water permeability of concrete was unnoticeable. A significant influence of partial replacement of cement by HCFA on the chloride resistance of concrete was found. The lowest value of the coefficient of chloride migration was obtained for concrete made with HCFA, for higher values of w/b the penetration of the chloride ions increased.

Image analysis performed on thin sections revealed an increased content of unburned carbon particles in the matrix for higher HCFA content in concrete. The size of unburned particles was inversely related to the grinding time of HCFA and this could influence the permeability of concrete.

Keywords

Chloride migration, gas permeability, high calcium fly ash, microstructure, water permeability

