

Daria JÓZWIAK-NIEDŹWIEDZKA¹

WPLYW NAPOWIETRZENIA NA WSPÓLCZYNNIK MIGRACJI CHLORKÓW W BETONACH Z POPIOŁEM FLUIDALNYM

1. Wstęp

Konstrukcje żelbetowe narażone są na działanie chlorków zawartych w wodzie morskiej, zasolonych wodach śródlądowych oraz środkach stosowanych do odladzania jezdni. Proces korozji chlorkowej rozpoczyna się skurczem żelu cementowego, wywołanym przez jego zagęszczanie pod wpływem ciśnienia osmotycznego. Powoduje to powstawanie w zaczynie mikrospekkań, które mogą stać się drogami szybkiej migracji jonów chlorkowych do wnętrza zaczynu, [1]. Wskutek wnikania jonów chlorkowych następują zmiany w strukturze betonu, zaczyna się proces korozji stali zbrojeniowej oraz pojawiają się pęknięcia spowodowane wzrostem objętości skorodowanych prętów zbrojenia. Postęp korozji zbrojenia jest również uwarunkowany, między innymi, niską rezystywnością betonu. Rezystywność jest powiązana z transportem cieczy w materiałach porowatych i zachodzącymi procesami dyfuzyjnymi. Wzrost nasycenia porów, jak również zwiększona ilość porów o dużych średnicach, powodują obniżenie rezystywności. W warunkach stałej wilgotności, rezystywność wzrasta w miarę zaawansowania procesu hydratacji, [2].

Zmiany zachodzące w strukturze betonu, uszkodzenia zarówno betonu jak i stali, zależą od jakości betonu. Powszechnie stosowane dodatki do betonu mają na celu m.in. poprawę odporności na działanie szkodliwych czynników atmosferycznych. Jedną z form zapewnienia trwałości konstrukcji betonowej jest ochrona przed korozją chlorkową.

Wobec wprowadzenia odmiennych sposobów spalania węgla w kotłach fluidalnych i powstawania popiołów lotnych, dalej zwanymi popiołami fluidalnymi, powstaje potrzeba określenia możliwości wykorzystania tego dodatku w betonach konstrukcyjnych. Wykorzystaniem popiołów fluidalnych traktowanych jako surowiec hydrauliczno-pucolanowy do produkcji spoiw mineralnych zajmowali się m. in. [5-8].

W referacie przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu dodatku popiołu fluidalnego oraz napowietrzenia na wartość współczynnika migracji chlorków przy nieustalonym ich przepływie, a także na zmianę rezystywności elektrycznej w czasie.

Badania miały na celu sprawdzenie jak popioły fluidalne wpływają na odporność na korozję betonu napowietrzonego i nienapowietrzonego przez analizę rozkładu i sposób połączenia porów w stwardniałym betonie.

W związku ze znaczną czasochłonnością badania nad określeniem dyfuzji chlorków w celu oszacowania przepuszczalności materiałów o matrycy cementowej [9-11], opracowane

¹ Dr inż., Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

zostały metody przyspieszone, w których posłużono się zewnętrznym polem elektrycznym w celu przyspieszenia dyfuzji jonów, [12]. W niniejszych badaniach przeprowadzono pomiar współczynnika migracji chlorków przy nieustalonym ich przepływie (D_{nssm} - *non-steady-state migration coefficient*) i zmiany rezystywności w czasie.

Badano również zależność jak napowietrzenie wpływa na współczynnik migracji chlorków, a przez to na korozję uzbrojenia.

2. Opis przeprowadzonych badań

2.1. Próbkki i metody badania

Celem przeprowadzonych badań było porównanie odporności na wnikanie chlorków do betonów napowietrzonych i bez środka napowietrzającego. Dodatkowo monitorowano zmiany rezystywności elektrycznej w czasie. Wykonano betony podstawowe bez dodatku popiołu fluidalnego a także betony z 15 i 30 procentowym zastąpieniem cementu przez popiół fluidalny pochodzący z elektrociepłowni Katowice i elektrowni Turów. Popiół fluidalny z elektrociepłowni Katowice pochodzi ze spalania węgla kamiennego, natomiast z elektrowni Turów – węgla brunatnego.

Tabela 1. Skład mieszanek betonowych w kg/m^3 , seria B – betony nienapowietrzzone

Skład \ Seria	B0	B15K	B30K	B15T	B30T
Cement CEM I 32,5R	360	306	252	306	252
Popiół fluidalny Katowice (K)	-	54	108	-	-
Popiół fluidalny Turów (T)	-	-	-	54	108
Woda	162	162	162	162	162
Piasek 0-2 mm	595	593	591	592	589
Żwir 2-8 mm	706	705	702	703	700
Żwir 8-16 mm	558	556	554	555	552
Plastyfikator	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Superplastyfikator	4,3	3,2	3,2	4,7	5,6

Tabela 2. Skład mieszanek betonowych w kg/m^3 , seria C – betony napowietrzzone

Skład \ Seria	C0	C15K	C30K	C15T	C30T
Cement CEM I 32,5R	380	323	266	323	266
Popiół fluidalny Katowice (K)	-	57	114	-	-
Popiół fluidalny Turów (T)	-	-	-	57	114
Woda	171	171	171	171	171
Piasek 0-2 mm	583	580	577	579	576
Żwir 2-8 mm	692	689	685	688	684
Żwir 8-16 mm	547	544	541	543	540
Plastyfikator	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Superplastyfikator	2,7	2,5	3,4	3,8	4,8
Środek napowietrzający	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6

Próbki betonowe, oznaczenie podstawowych parametrów mieszanki betonowej i właściwości mechanicznych betonu wykonano w laboratorium Katedry Technologii Materiałów Budowlanych i Ochrony Budowli Wydziału Inżynierii Lądowej na Politechnice Krakowskiej pod kierunkiem profesora Jacka Śliwińskiego.

Betony nienapowietrzane (seria B) oraz napowietrzane (seria C) wykonano przy stałym stosunku wodno-spoiwowym, wynoszącym 0,45. Zastosowano dwie (seria B) lub trzy (seria C) domieszki: plastyfikującą na bazie lignosulfonianów magnezowych; superplastyfikującą na bazie eterów polikarboksylianowych oraz napowietrzającą na bazie tensydów syntetycznych. Domieszki stosowano w stosunku do łącznej masy cementu i popiołów fluidalnych. Składy mieszanek betonowych przedstawiono w tab. 1 oraz tab. 2.

Współczynnik migracji chlorków badano wg przyspieszonej metody NT Build 492, [3]. Metoda ta polega na określeniu współczynnika migracji chlorków przy nieustalonym ich przepływie. Betonowe próbki, wcześniej odpowiednio przygotowane, umieszcza się w komorze pomiarowej między miedzianymi elektrodami. W jednej z dwóch przeciwległych części komory (badana próbka umieszczona jest w środku) znajduje się 10% roztwór NaCl, w drugiej - $0,3 \text{ mol/dm}^3$ roztwór NaOH. Próbkę poddaje się przepływowi prądu o napięciu w zakresie od 10 do 60 V, które jest dobierane według wytycznych normowych. Pojedynczy pomiar trwa od 24 do 96 godzin. Wartość współczynnika migracji chlorków wyznacza się na podstawie wielkości 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 3.

Tablica 3. Ocena odporności betonu na wnikanie chlorków, [4]

Współczynnik migracji	Odporność na wnikanie chlorków
$< 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	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

Monitorowano również zmiany w czasie rezystywności elektrycznej betonów serii B i C za pomocą 4-punktowej sondy Wennera. Metoda ta w geotechnice przeznaczona jest do pomiarów rezystancji uziemień oraz rezystywności gruntu i stosuje się ją także do pomiarów rezystywności betonu. Polega na przepuszczaniu prądu zmiennego pomiędzy zewnętrzną parą czterech elektrod umieszczonych w równych odległościach i znajdujących się w kontakcie z badaną powierzchnią betonu.

Badania podstawowych parametrów określających system porów w betonie i świadczących o jakości napowietżenia przeprowadzono za pomocą cyfrowej analizy obrazu na specjalnie do tego celu przygotowanych próbkach o wymiarach 100x100x23 mm. Określono całkowitą zawartość powietrza A , współczynnik rozmieszczenia porów powietrznych L , powierzchnię właściwą porów α oraz zawartość mikroporów A_{300} , tj. porów mniejszych niż 300 μm .

2.2. Wyniki badań

Podstawowe właściwości mieszanki betonowej oraz wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu badanych betonów przedstawiono w tablicy 4 i 5.

Wyniki badania wytrzymałości stanowią średnią z sześciu sześciennych próbek o boku 150 mm. Współczynnik migracji chlorków badano na trzech próbkach z każdej z serii betonowej. Wyniki pomiaru rezystywności są średnią z czterech odczytów każdej z pięciu badanych próbek betonowych.

Tabela 4. Właściwości badanych betonów – mieszanka betonowa

Właściwości Seria	Konsystencja		Zawartość powietrza [%]	Gęstość [kg/dm ³]
	opad [mm]	rozplyw [mm]		
B0	160	360x370	2,1	2,37
B15K	110	400x410	1,8	2,36
B30K	115	350x340	1,3	2,34
B15T	140	390x390	1,6	2,35
B30T	165	445x465	1,6	2,31
C0	115	390x375	6,2	2,24
C15K	95	380x380	6,8	2,21
C30K	120	390x400	5,8	2,23
C15T	135	400x405	6,6	2,22
C30T	115	395x405	6,2	2,23

Tabela 5. Właściwości badanych betonów – beton w wieku 28 i 90 dni

Seria	Wiek [dni]	Gęstość [kg/dm ³]	Wytrzymałość [MPa]	
			na ściskanie	na rozciąganie przy rozluźnianiu
B0	28	2,310	55,0	4,7
	90	2,285	70,0	5,1
B15K	28	2,287	35,2	2,8
	90	2,286	64,3	4,6
B30K	28	2,281	51,6	3,9
	90	2,281	61,0	4,4
B15T	28	2,283	60,3	4,5
	90	2,283	60,3	4,5
B30T	28	2,276	58,7	4,4
	90	2,282	66,3	4,6
C0	28	2,229	46,3	3,4
	90	2,206	49,8	3,9
C15K	28	2,214	47,2	3,8
	90	2,200	48,4	4,0
C30K	28	2,203	46,8	4,1
	90	2,210	56,4	4,6
C15T	28	2,215	45,3	3,7
	90	2,206	50,1	3,9
C30T	28	2,191	46,3	3,5
	90	2,198	47,7	3,8

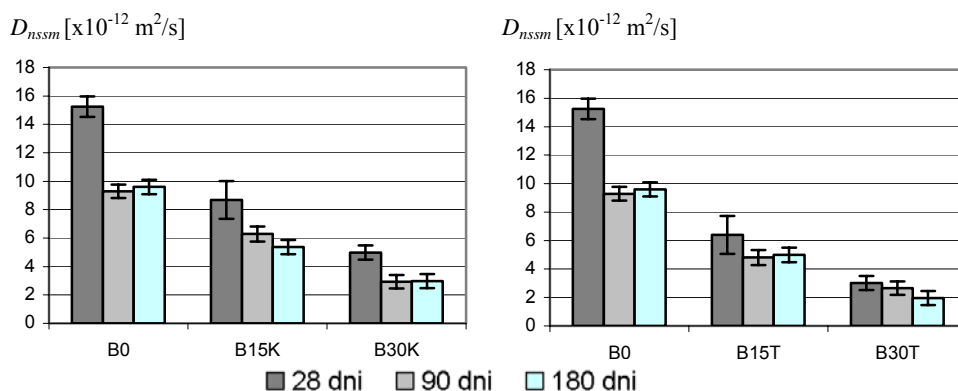
W tabelicy 6 zestawiono wartości parametrów struktury porów powietrznych w betonach napowietrzonych - seria C. Otrzymano zbliżone wyniki porowatości całkowitej wszystkich betonów. Podstawienie 30% popiołu fluidalnego spowodowało nieco większą porowatość

całkowitą niż przy 15% zastąpieniu cementu przez popiół fluidalny. Największą wartość współczynnika rozstawu porów oraz najmniejszą zawartość mikroporów wykazał beton podstawowy bez popiołu.

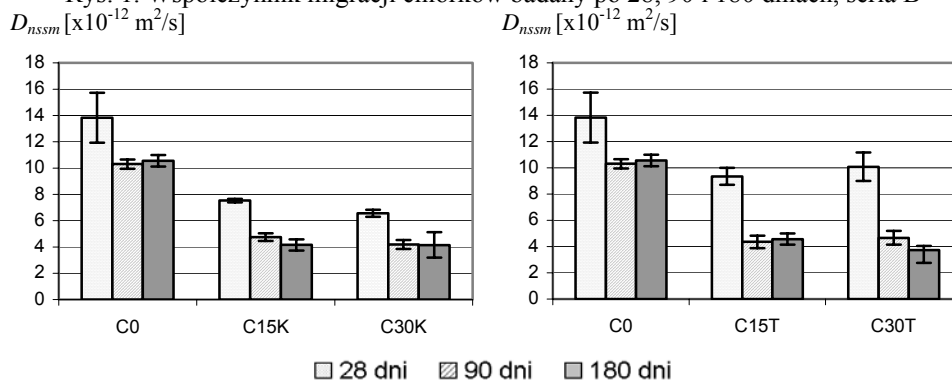
Tabela 6. Badane parametry mikrostruktury porów powietrznych

Seria	Porowatość [%]	Współczynnik rozstawu porów L [mm]	Powierzchnia właściwa α [mm ⁻¹]	Zawartość mikroporów A_{300} [mm]
C0	4,59	0,317	14,37	0,71
C15K	4,61	0,259	17,52	1,04
C30K	4,68	0,297	15,86	0,95
C15T	4,45	0,310	19,74	0,92
C30T	5,13	0,199	20,51	1,72

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki badania współczynnika migracji chlorków po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania betonów serii B i C. Największe wartości współczynnika migracji chlorków wykazały betony bez popiołu fluidalnego nienapowietrzone i napowietrzone (zaledwie dopuszczalna odporność na wnikanie chlorków).



Rys. 1. Współczynnik migracji chlorków badany po 28, 90 i 180 dniach, seria B



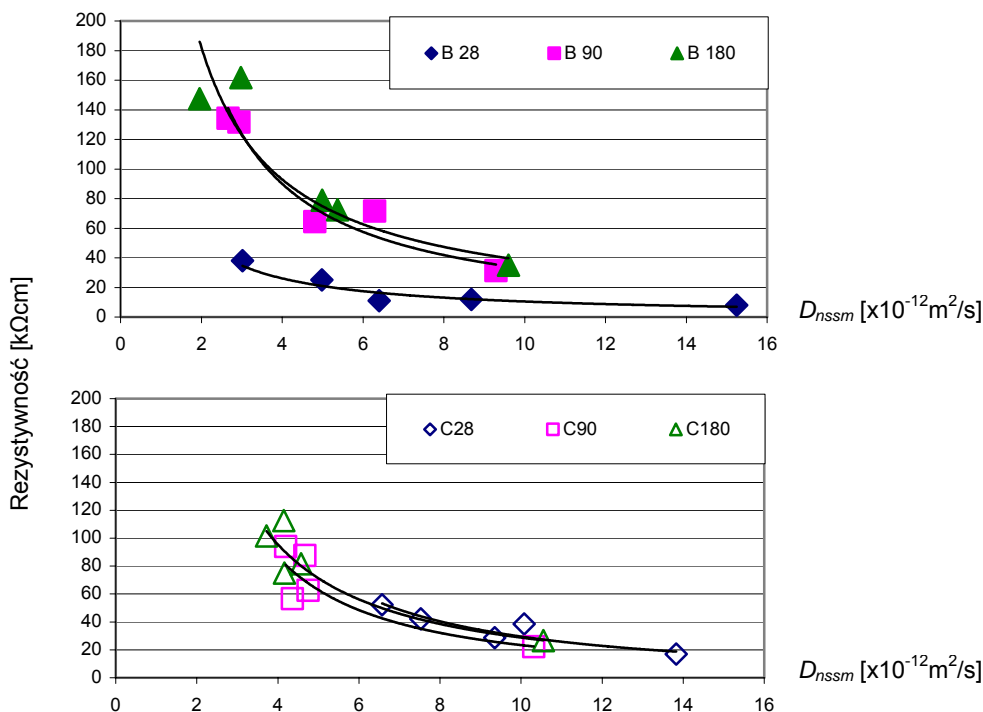
Rys. 2. Współczynnik migracji chlorków badany po 28, 90 i 180 dniach, seria C

W betonach serii B widoczne jest zmniejszanie się D_{nssm} w miarę postępu hydratacji – 28 dni i 90 dni. W większości badanych betonów różnice między wynikami badania po 90 i 180

dniach są niewielkie, mniejsze niż odchylenie standardowe. Betony serii B z popiołem z Turowa wykazały mniejsze wartości współczynnika migracji chlorków w porównaniu do betonów z popiołem z Katowic, zarówno przy 15% jak i 30% zastąpieniu cementu przez popiół fluidalny. W betonach napowietrzonych - seria C, lepszą odporność na wnikanie jonów chlorkowych wykazały betony z popiołem z Katowic niż z Turowa. Różnice w wartościach D_{nssm} między betonami z 15% i 30% zawartością popiołu fluidalnego z Katowic są niewielkie. Beton podstawowy oraz betony z popiołem z Katowic wykazują systematyczne zmniejszenie współczynnika migracji chlorków wraz z wydłużeniem okresu dojrzewania. Natomiast w betonach z popiołem z Turowa tylko po 180 dniach z zastąpieniem 30% cementu stwierdzono mniejszy współczynnik migracji chlorków niż w betonie z 15% popiołu fluidalnego.

W napowietrzonych betonach z popiołem różnice między współczynnikiem migracji chlorków badanym po 28 i 90 dniach są większe niż w betonach bez środka napowietrzającego.

Na rys. 3. pokazano zależność rezystywności elektrycznej od współczynnika migracji chlorków przy nieustalonym ich przepływie po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania betonu, serii B i C. W obu przypadkach, w miarę zmniejszania się oporu elektrycznego wzrasta współczynnik migracji chlorków. W betonach napowietrzonych czas nie wpływa na zmianę zależności rezystywności od odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych.



Rys. 3. Zależność rezystywności od wielkości współczynnika migracji chlorków przy nieustalonym ich przepływie po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania, seria B – betony nienapowietrzane, seria C – betony napowietrzane

3. Uwagi końcowe i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że zastąpienie cementu przez popiół fluidalny zwiększa wytrzymałość betonów na ściskanie oraz na rozciąganie przy rozłupywaniu. Otrzymano większe wartości wytrzymałości otrzymano nienapowietrzonych betonów.

Wszystkie napowietrzone betony serii C miały zbliżone wyniki porowatości całkowitej. Najlepsze parametry struktury napowietrzenia (pod kątem mrozoodporności) wykazał beton z zastąpieniem 30% cementu przez popiół fluidalny z elektrowni Turów – węgiel brunatny.

W nienapowietrzonych betonach współczynnik migracji chlorków przy nieustalonym ich przepływie zmniejsza się w miarę wzrostu zawartości popiołu fluidalnego obu rodzajów.

Betony z zastąpieniem cementu przez popiół fluidalny z Katowic, (zarówno seria nienapowietrzona B jak i napowietrzona C) wykazały zwiększenie odporności na wnikanie jonów chlorkowych przy zwiększaniu zawartości popiołu oraz w miarę postępu procesu hydratacji.

Opór elektryczny wszystkich betonów rośnie w czasie co jest ogólnie znane. Betony napowietrzone wykazały mniejszą rezystywność niż betony bez napowietrzenia, przy czym największa różnica jest widoczna w betonach z 30% zastąpieniem cementu.

Przy wyższych wartościach rezystywności otrzymano mniejsze wartości współczynnika migracji chlorków.

W betonach serii C zależność rezystywności od współczynnika migracji chlorków nie zależy od czasu dojrzewania.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost zawartości popiołu fluidalnego powoduje zmniejszenie współczynnika migracji chlorków oraz zwiększenie rezystywności elektrycznej betonu. Napowietrzenie betonu nie poprawia odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych a także powoduje zmniejszenie wartości oporu elektrycznego w stosunku do betonu nienapowietrzonego.

Badania są dalej prowadzone w celu określenia najkorzystniejszej zawartości popiołów fluidalnych z uwagi na odporność betonu na korozję chlorkową i mrozoodporność oraz aby wyjaśnić przyczyny uzyskanych zależności.

Publikacje cytowane

1. Kurdowski W., Korozja chlorkowa betonu, Cement Wapno Beton, 7/69, nr 2, s. 56-60, 2000.
2. Kosior-Kazberuk M., Rezystywność elektryczna betonu z dodatkami mineralnymi jako miara jego odporności na wnikanie jonów chlorkowych, Pol. Biul. Ceram., Vol. 91, s. 1159-1166, 2005.
3. NT Build 492, Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, 1999.
4. Tang L., Chloride transport in concrete – Measurement and prediction, Publication P-96:6, Chalmers University of Technology, Department of Building Materials, Göteborg 1996.
5. Kabała J., Brzozowski B., Roszczynialski W., Małolepszy J., Własności i zastosowanie ubocznych produktów spalania węgla w kotłach fluidalnych; XIII Międzynarodowa Konferencja "Popioły z energetyki", Kraków 2006, s. 121-142.
6. Roszczynialski W., Małolepszy J., Popioły fluidalne jako dodatek do cementów; Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne - "Przetwarzanie i wykorzystanie popiołów wysokowapniowych", 22-24 Lutego 2006, Bełchatów, s. 97-105.

7. Brylicki W., Małolepszy J., Właściwości cementów zawierających odpady z fluidalnego spalania paliw w paleniskach cyrkulacyjnych-atmosferycznych. Materiały III Konferencji Ceramicznej, Zakopane 20-23 września 2001.
8. Havlica J., Odler I., Brandstetr J., Cementitious materials based on fluidized bed coal combustion ashes, International Conference, Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, 2002.
9. Dhir R.K., Byars E.A., PFA concrete: Chloride diffusion rates, Magazine of Concrete Research, 45, 162, 1993, 1 – 9.
10. Li Z., Peng J., Ma B., Investigation of chloride diffusion for high-performance concrete containing fly ash, microsilica and chemical admixtures, ACI Materials Journal, 3, 1999, 391 – 396.
11. Page C.L., Short N.R., Tarros A., Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, 11, 3, 1981, 395 – 406.
12. Litorowicz A., Identyfikacja mezostruktury rys i ich związki z przepuszczalnością betonu, Rozprawa doktorska, IPPT PAN, Warszawa 2005.

INFLUENCE OF THE AIR ENTRAINMENT ON THE CHLORIDE MIGRATION COEFFICIENT IN CONCRETES CONTAINING FLUIDIZED BED COMBUSTION FLY ASH

The subject of the presented investigations was damage of the concrete due to chloride ion penetration. Two series of concretes were tested: air-entrained and without air-entrainment, both with 15% and 30% cement replacement by fluidized bed combustion fly ash.

The chloride migration coefficient was determined according to the Nordtest Method NT Build 492. Also the concrete resistivity development was monitored.

It has been found that the addition of fluidized fly ash reduced the chloride diffusion coefficient and increased the concrete resistivity.

The air-entraining admixture have not any beneficial influence on the chloride ion penetration.