

# Odporność siarczanowa napowietrzonych zapraw cementowych z dodatkiem popiołów lotnych

Monika Jaworska

Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Świętokrzyska, e-mail: monikajaworska@o2.pl

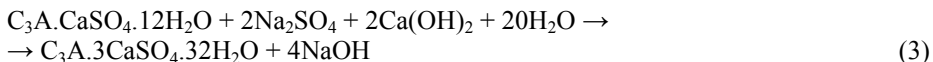
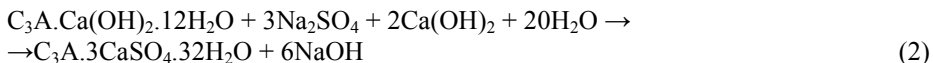
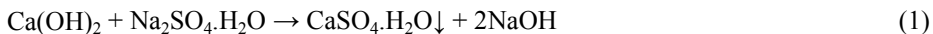
**Streszczenie:** W artykule przedstawiono wyniki badań wytrzymałości, ekspansji w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dyfrakcji rentgenowskiej oraz mikroskopii skaningowej zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego i wapiennego. W roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  napowietrzone zaprawy uległy szybszej ekspansji i rozpadowi niż zaprawy nienapowietrzone. W zaprawach napowietrzonych wykryto większą ilość ettringitu, który występował w porach powietrznych i w mikrostrukturze zaczynu oddalonego od porów. Zastąpienie 20% cementu popiołami lotnymi przyniosło znaczącą poprawę odporności zapraw na korozję siarczanową. Zaprawy z popiołem wapiennym wykazały najmniejsze odkształcenia i największą trwałość. We wszystkich zaprawach produktami korozji siarczanowej były gips i ettringit.

**Słowa kluczowe:** korozja siarczanowa, zaprawy napowietrzone, pory powietrzne, popioły lotne.

## 1. Wprowadzenie

### 1.1. Korozja siarczanowa

Agresja siarczanowa jest przyczyną jednego z najgroźniejszych procesów niszczących kompozyty cementowe. Korozja zachodzi w wyniku mieszanego (połączonego) sposobu niszczenia – ekspansji i rozpuszczania. Reakcje ekspansywne, polegające na zwiększaniu objętości produktu, mogą powodować pęknięcia i niszczenie betonu w wyniku powstania związków o małej rozpuszczalności gipsu i ettringitu, które wytrącając się z fazy ciekłej, wywołują ciśnienie krystalizacji. Proces rozpuszczania i wymywania, zachodzący w wyniku obniżania pH, powoduje rozluźnienie i rozpad mikrostruktury zaczynu. W stwardniałym zaczynie z cementu portlandzkiego związkami zaczynu najłatwiej ulegającymi reakcji z siarczanem sodu są: wodorotlenek wapnia, uwodniony glinian i monosiarczanoglinian wapnia. Powstawanie związków ekspansywnych (gipsu i ettringitu) może przebiegać wg reakcji (1–3):



Powstaniu gipsu towarzyszy już ekspansja, a będzie on dalej reagował z uwodnionymi glinianami, co doprowadzi do powstania ettringitu, który jest jeszcze bardziej ekspansywny. Pod wpływem ciągłego dostępu jonów siarczanowych wodorotlenek wapnia będzie dalej reagował z jonami siarczanowymi, zwiększając ilość gipsu i potęgując negatywne

skutki korozji. Najbardziej odporna na korozję jest faza C-S-H, która ulega rozpadowi dopiero po wyczerpaniu wodorotlenku [1].

## 1.2. Mikrostruktura napowietrzonego zaczynu cementowego

Kolejnym niebezpiecznym procesem, często występującym w naszym klimacie jest niszczenie mrozowe. Destrukcja kompozytów cementowych jest związana z powstaniem ciśnienia hydraulicznego rozsadzającego kompozyt wskutek zwiększenia objętości lodu w porach kapilarnych wraz z zamarzaniem wody oraz z powstawaniem złuszczenia się powierzchni kompozytu pod wpływem ciśnienia osmotycznego powodującego dyfuzję wody żelowej. Powszechnie uznaje się, że poza ograniczeniem stosunku w/c napowietrzenie związane z wprowadzeniem porów powietrza o właściwej objętości i strukturze skutecznie chroni beton przed niszczeniem mrozowym. Przykładowo wg zaleceń ACI 201.2R-01 [2] objętość powietrza w betonie powinna wynosić 3–7.5% w zależności od maksymalnej wielkości ziaren kruszywa i surowości ekspozycji, a wskaźnik rozmieszczenia L porów, najlepiej o średnicy mniejszej niż 0,3 mm, nie może być większy niż 0,2 (0,25) mm. W efekcie napowietrzenia kompozytu za pomocą domieszki napowietrzającej (surfaktantu) w wodzie świeżego zaczynu cementowego podczas mieszania powstają pęcherzyki powietrza pozostające w stwardniałym zaczynie kulistymi porami powietrznymi o średnicy rzędu 20–500  $\mu\text{m}$  [3]. Jednak wprowadzanie porów powietrza powoduje także zmiany w mikrostrukturze zaczynu. Od pierwszych godzin hydratacji por powietrzny jest otoczany otoczką o grubości ścianek 1–2  $\mu\text{m}$  (1–5  $\mu\text{m}$ ), która jest budowana z fazy C-S-H i nie zawiera portlandytu. W dojrzałym zaczynie cementowym stosunek wapnia do krzemu fazy C-S-H w otoczce jest równy 1,1 [3]. Na powierzchni wewnętrznej otoczki podczas hydratacji cementu wytrącają się pojedyncze, bardzo małe kryształki ettringitu. Mikrostruktura otoczki jest dużo bardziej jednorodna i ciągła, a także bardziej zagęszczona niż zaczyn cementowy, ponieważ nie występują w niej pory. W zaczynie wokół otoczki pora do ok. 15–30  $\mu\text{m}$  w zależności od wielkości pora i stosunku w/c powstaje strefa przejściowa por powietrzny-zaczyn [4,5]. Tam bowiem w świeżym zaczynie gromadzi się więcej wody i mniej cementu niż w zaczynie oddalonym od pora. Dlatego stosunek w/c zaczynu otaczającego pora jest istotnie większy, w wyniku czego porowatość warstwy przejściowej wokół dużych porów jest nawet ponad 2 razy większa niż zaczynu oddalonego [4,5]. Występowanie porów powietrznych i towarzyszące im zmiany w mikrostrukturze zaczynu mają istotny wpływ na właściwości stwardniałego betonu, redukcję wytrzymałości, wzrost dyfuzji gazowej i przepuszczalności, a także zmiany w absorpcji wody [4,5]. Nawiązując do tematu korozji siarczanowej należy podkreślić, że dotąd nie publikowano bezpośrednich wyników badań ekspansji siarczanowej napowietrzonych zapraw cementowych. Olek [6] na podstawie badań fizycznych sugeruje, że zaprawy napowietrzone mają większą odporność na oddziaływanie siarczanu sodu aniżeli zaprawy nienapowietrzone.

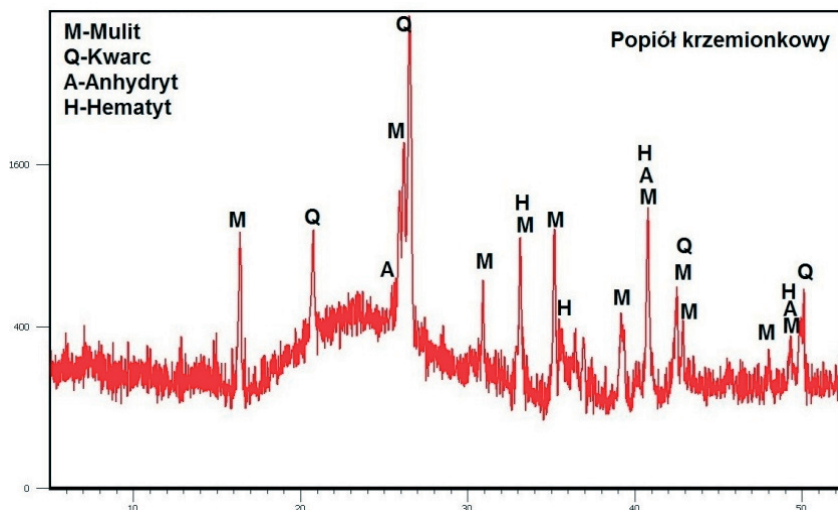
## 1.3. Charakterystyka popiołów lotnych

Właściwości fizyczne popiołów lotnych opisywane są przez charakterystykę ziaren popiołów: ich barwy, kształtu, składu ziarna gęstości i gęstości nasypowej. Popioły lotne mają barwę od jasnoszarej do czarnej. Barwa popiołu zależy od rodzaju spalanego węgla, zawartości niespalonych części organicznych oraz zawartości żelaza występującego zwykle w postaci magnetytu i hematytu. Popioły lotne mają zróżnicowany skład ziarnowy, który zależy przede wszystkim od stopnia zmielenia i rodzaju węgla, który jest spalany oraz od technologii jego spalania. Popioły lotne mają również zróżnicowany skład chemiczny. Zmienność składu chemicznego zależy od rodzaju spalanego paliwa ( węgla brunatnego, kamiennego czy biomasy), a także od rodzaju instalacji, w której odbywa się spalanie (typ

kotła, technologiczne warunki spalania). Skład chemiczny popiołów bazuje na składzie chemicznym części mineralnych węgla, jednak nie jest on taki sam. Różnice wynikają z tego, że tylko część spośród niespalonych składników węgla tworzy popiół lotny (pozostała część to żużel paleniskowy bądź najdrobniejsze frakcje niewychwytywane przez elektrofiltry) [7].

#### 1.4. Popiół krzemionkowy

Popiół lotny krzemionkowy otrzymywany jest ze spalania węgla kamiennego w paleniskach pyłowo-wirowych w temperaturze 1300–1450°C. Ma sferyczne ziarna o różnej średnicy, zbudowane ze szkła glino-krzemianowego ze znacznym udziałem potasu. Powierzchnia właściwa popiołów lotnych  $V$  waha się od 2500 do 4200 cm<sup>2</sup>/g wg Blaine'a. Duży udział fazy szklistej wskazuje na korzystne właściwości pucolanowe popiołu, który sam nie wykazuje właściwości wiążących, bądź są one bardzo słabe. Natomiast rozdrobniony popiół reaguje w obecności wody z wodorotlenkiem wapnia [8,9]. Popiół lotny  $V$  składa się głównie z reaktywnego dwutlenku krzemu SiO<sub>2</sub>, którego zawartość nie powinna być mniejsza niż 25% masy [9] i tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pozostałymi tlenkami wchodzącymi w skład popiołu krzemionkowego są: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O oraz CaO. Zawartość reaktywnego tlenku wapnia nie powinna przekraczać 10% masy, a wolnego tlenku wapnia nie większa niż 1% masy [8]. Wysoka zawartość niespalonego węgla ma wpływ na wodoodporność popiołu, a także istotne zmniejszenie mrozoodporności kompozytów cementowych. Składnikiem, który w głównej mierze decyduje o właściwościach pucolanowych popiołów lotnych jest nietrwałe szkło krzemionkowo-glinowo-potasowe [8]. Podczas reakcji pucolanowej, następuje zanikanie wodorotlenku wapnia oraz powstawanie nisko wapniowej fazy C-S-H i C-S-A-H. Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego, który został wykorzystany do badań. Fazami krystalicznymi występującymi w popiele krzemionkowym są: kwarc, mulit, hematyt i magnetyt.

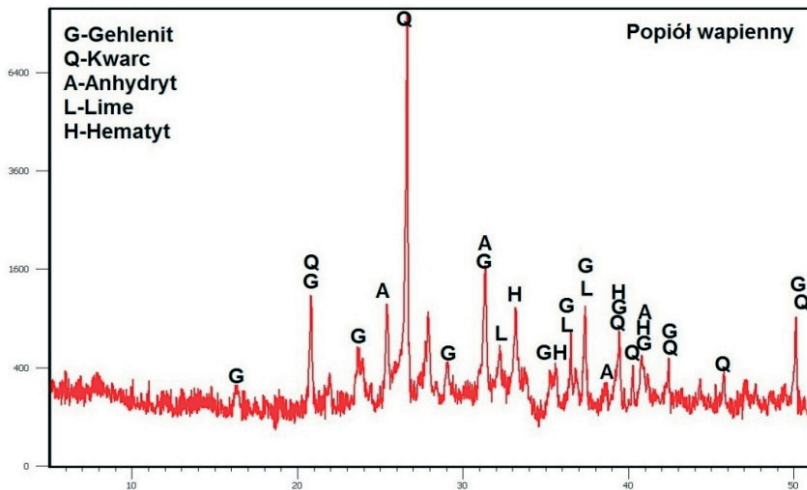


Rys. 1. Dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego

#### 1.5. Popiół wapienny.

W Polsce popiół lotny wapienny jest ubocznym produktem spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych. Popiół W składa się przede wszystkim z reaktywnego tlenku wapnia CaO (powyżej 10% masy), reaktywnego dwutlenku krzemu SiO<sub>2</sub> (zawartość ok 25%

masy), tlenku glinu  $Al_2O_3$  i siarki. Popioły wapienne oprócz aktywności pucolanowej charakteryzują się właściwościami hydraulicznymi. Szkła o dużej zawartości wapna są zbliżone do melilitu i mają dobre właściwości wiążące. Poza fazą szklaną w popiele występują także ziarna niespalonego węgla, które koncentrują się zazwyczaj w grubszej frakcji popiołu [10]. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram popiołu wapiennego, którego użyto do badań. Fazami krystalicznymi popiołów wapiennych są: anhydryt, gehlenit, anortyt, kwarc i wolne CaO. W popiele W mogą występować także związki:  $C_2S$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2F$ ,  $C_4A_3S$ . Duża zawartość faz amorficznych zapewnia aktywność krzemionki, w wyniku czego zwiększa się wydajność reakcji pucolanowej i tworzenie fazy C-S-H [7].



Rys. 2. Dyfraktogram popiołu lotnego wapiennego

Zmienność składu chemicznego i fazowego koreluje z rozmiarem ziaren. Ziarna bardzo drobne są bogatsze w związki wapnia, natomiast w ziarnach grubszych powyżej 40  $\mu m$  dominuje kwarc [11]. Popioły lotne wapienne charakteryzują się odmiennym składem chemicznym i bardziej złożonym składem fazowym w porównaniu do popiołu lotnego krzemionkowego. Różnica ta dotyczy zarówno fazy szklistej jak i składników krystalicznych. Zasadniczą różnicą między popiołem wapiennym, a krzemionkowym jest zawartość związków wapnia CaO (10–40%) oraz jonów  $SO_3$  do 7% [7,8]. W związku z aktywnością hydrauliczno-pucolanową popiołów wapiennych podczas hydratacji w reakcji pucolanowej powstają fazy C-S-H i C-S-A-H te same co w popiele krzemionkowym. Faza C-S-H powstaje również w reakcji belitu z wodą. Zawartość glinianów wapiennych i anhydrytu powoduje powstawanie ettringitu.

## 2. Badania własne

Zrealizowane badania miały na celu określenie wpływu napowietrzenia na odporność siarczanową zapraw z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego i wapiennego. Istnieją wątpliwości, czy wprowadzenie porów powietrza będzie miało wpływ na odporność siarczanową kompozytów cementowych. Plan badań zakładał badanie wytrzymałości oraz odkształceń liniowych próbek zapraw napowietrzonych (AE) i nienapowietrzonych (nAE) poddanych oddziaływaniu 5% roztworu siarczanu sodu. Wykonano również badania mikrostrukturalne przy użyciu mikroskopu skaningowego oraz badanie składu fazowego XRD.

## 2.1. Charakterystyka badanych zapraw

Do badań zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R, popioły krzemionkowy (*V*) i wapienny (*W*). Doświadczenie objęło 6 rodzajów zapraw wykonywanych z cementu portlandzkiego lub cementu i popiołu lotnego (krzemionkowego lub wapiennego). W tabeli 3 został podany ilościowy skład zapraw oraz zawartość popiołów w spoiwie. Stosunek wagowy składników, cement: piasek: woda wynosił 1:3:0,6, a w/s było stałe i wynosiło: 0,6. Zaprawy zostały przygotowane według ujednoczonej procedury dotyczącej dozowania, mieszania i formowania próbek. Połowa próbek została napowietrzona za pomocą domieszki napowietrzającej. Zawartość procentowa powietrza w świeżych zaprawach wynosiła:  $10 \pm 1$  %.

Tabela 1. Skład wagowy analizowanych zapraw

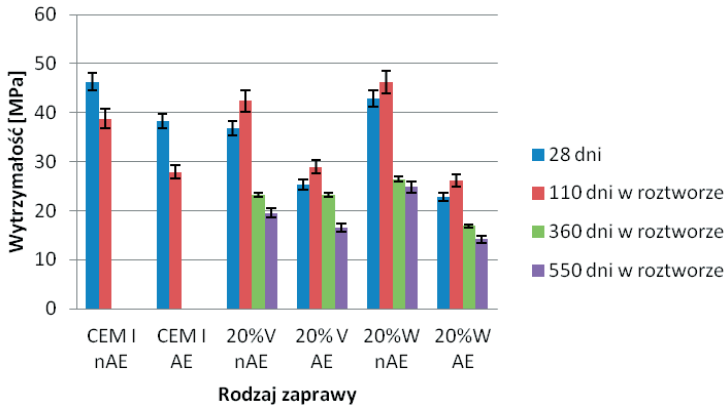
Zawartość [%]	Zawartość cementu [g]	Zawartość <i>V</i> [g]	Zawartość <i>W</i> [g]
CEM I 100%	500	0	0
CEM I 80%+V20%	400	100	0
CEM I 60%+W20%	400	0	100

## 2.2. Metody badań

Próby wytrzymałości na ściskanie wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-1:2005. Każdemu badaniu wytrzymałości na ściskanie poddano sześć próbek zapraw 40x40x160 mm po 28 dniach dojrzewania w wodzie oraz po 110, 360, 550 dniach przebywania próbek w 5% roztworze siarczanu sodu. Za pomocą aparatu Graff-Kaufmana wykonano badanie odkształceń liniowych stwardniałych zapraw cementowych zaformowanych w postaci beleczek o wymiarach 20x20x160 mm przechowywanych w 5% roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Próbkę zostały zanurzone w roztworze po 28 dniach dojrzewania w wodzie. Pomiary długości beleczek wykonywano co 4 tygodnie. Badanie to jest wykonywane zgodnie z PN-B-19707. Zostały również przeprowadzone badania mikrostruktury zapraw za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i mikroskopu skaningowego. Zawartość powietrza w świeżych zaprawach zbadano za pomocą metody ciśnieniowej w aparacie do badania zawartości powietrza o pojemności 1 dm<sup>3</sup>.

## 3. Omówienie wyników badań

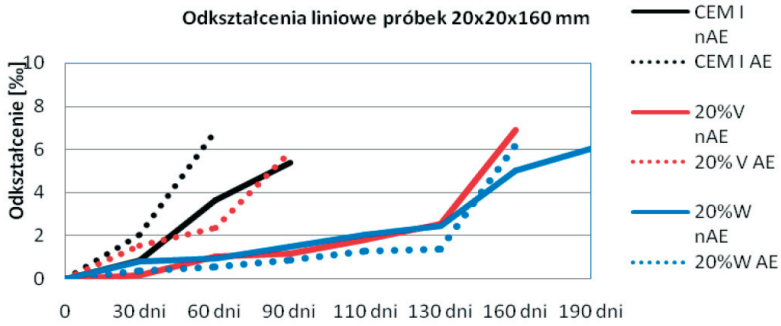
Na rysunku 3 zostały przedstawione wartości wytrzymałości zapraw po 28 dniach dojrzewania próbek w wodzie oraz po 110 i 360 dniach przebywania w  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oraz na koniec badania, czyli po 550 dniach przebywania w roztworze siarczanu (podano wartości średnie z 6 próbek oraz rozrzut wyników). Wytrzymałość próbek z cementu portlandzkiego po 28 dniach była znacznie wyższa niż zapraw z popiołem lotnym. Niższą wytrzymałością charakteryzują się zaprawy z dodatkiem mineralnym, co jest związane ze stosunkowo wolnym przebiegiem reakcji w początkowym okresie hydratacji i jej wpływem na właściwości mechaniczne zapraw [12]. Po 110 dniach przebywania w roztworze siarczanu sodu zaprawy z popiołem krzemionkowym i wapiennym uzyskały wyższą wytrzymałość w stosunku do wytrzymałości 28 dniowej. Zaprawy zawierające popiół wapienny wykazały większą wytrzymałość na ściskanie niż zaprawy z popiołem krzemionkowym. Po 550 dniach przebywania próbek w roztworze, w przypadku zapraw z popiołem krzemionkowym, różnica pomiędzy wytrzymałością po 110 dniach, a w chwili zniszczenia wynosiła ok 55%, natomiast z popiołem wapiennym spadek wytrzymałości był w granicach 40%. Wytrzymałość zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego po 110 dniach w  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  była znacznie niższa niż zapraw z popiołami lotnymi.



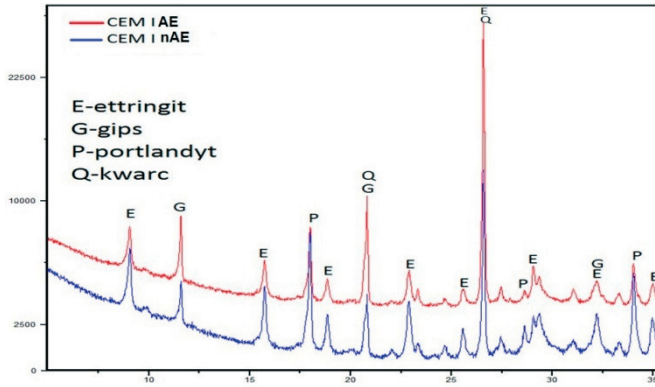
Rys. 3. Wyniki wytrzymałości próbek na ściskanie

Na rysunku 4 przedstawiono odkształcenia liniowe próbek 20x20x160 mm zanurzonych w roztworze siarczanu sodu. Wszystkie próbki zaprawy napowietrzonej z cementu CEM I uległy zniszczeniu już po 60 dniach, przy ekspansji wynoszącej 6,9%. Zaprawy napowietrzone zarówno z popiołem krzemionkowym jak i wapiennym wykazały mniejszą odporność na agresję siarczanową aniżeli nienapowietrzone. Próbki zaprawy nienapowietrzonej z cementu portlandzkiego i napowietrzone, w której zastąpiono 20% cementu popiołem krzemionkowym rozpadły się po 90 dniach, gdy osiągnęły odkształcenie równe 6%. Próbki nienapowietrzone z dodatkiem popiołu *V* oraz napowietrzone i nienapowietrzone z popiołem *W* przez cały okres badania wykazywały powolny, równomierny przyrost ekspansji. Zaprawa nienapowietrzona z popiołem krzemionkowym i zaprawa napowietrzona z popiołem wapiennym dopiero po 160 dniach wykazały przyśpieszenie odkształcenia, które osiągnęło wartość powyżej 6%. Próbki, w których 20% cementu portlandzkiego zastąpiono popiołem wapiennym, wykazały największą odporność na agresję siarczanu sodu. Najlepsza odporność na korozję siarczanową miały zaprawy nienapowietrzone, w których dodano popiół wapienny. Pozytywny wpływ dodatku popiołu *W* jest związany z jego aktywnością pucolanowo-hydrauliczną. W wyniku reakcji pucolanowej następuje zmniejszenie ilości wodorotlenku wapnia powstałego w czasie hydratacji cementu, stąd ilość powstałego gipsu w wyniku oddziaływania roztworu siarczanowego będzie mniejsza niż w przypadku cementu portlandzkiego. Faza C-S-H w reakcji pucolanowej oraz w opóźnionej hydratacji popiołu wapiennego wytrąca się głównie w pustych przestrzeniach wokół ziaren popiołu dzięki czemu zmniejsza przepuszczalność zaczynu i poprawia odporność. Zdaniem niektórych [13] autorów skład fazy szklistej w popiołach wapiennych jest zbliżony do składu fazy szklistej granulowanego żużla wielkopiecowego. W zaprawach z popiołem wapiennym występuje zwiększona ilość fazy C-S-H powstałej w wyniku reakcji pucolanowej jak i hydraulicznej co może mieć również korzystny wpływ na odporność siarczanową kompozytów zawierających w składzie popiół *W*.

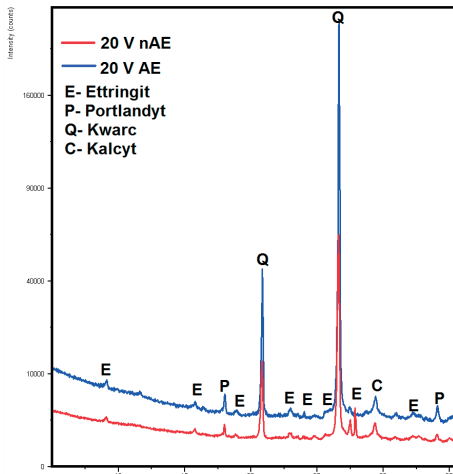
Analiza dyfraktogramów (rys. 5–7) wykazała, że podstawowym produktem powstającym w wyniku oddziaływania roztworu siarczanu sodu jest ettringit i gips. W próbce z popiołem krzemionkowym nie stwierdzono występowania gipsu i dużo mniejszą ilość ettringitu. Sugeruje to opóźnione reakcje jonów siarczanowych z fazami zaczynów zawierających popioły krzemionkowe. Można to uznać za potwierdzenie korzystnego wpływu reakcji pucolanowej – czyli popiołu lotnego, na odporność siarczanową. Oprócz tych faz w próbkach stwierdzono obecność kwarcu, znaczącą ilość portlandytu w zaprawie z cementu portlandzkiego oraz dużo mniejszą ilość w próbkach z popiołem.



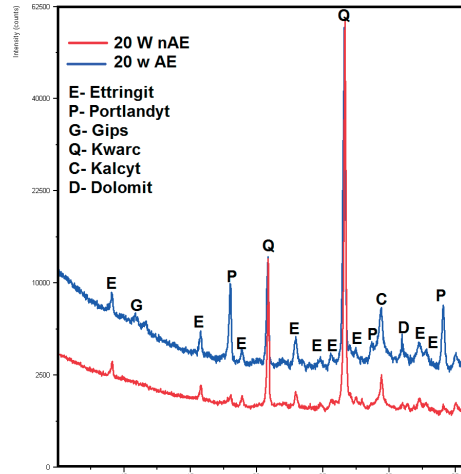
Rys. 4. Odkształcenia liniowe próbek 20x20x160 mm



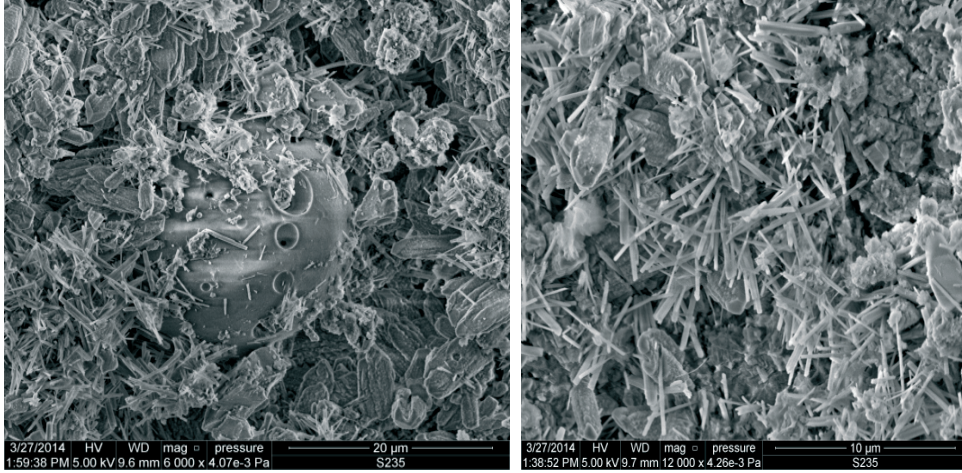
Rys. 5. Dyfraktogram zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego po 110 dniach przebywania w 5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (czas rozpadu zaprawy napowietrzonej)



Rys. 6. Dyfraktogram zapraw z cementu portlandzkiego i 20% zawartością popiołu krzemionkowego po 110 dniach przebywania w 5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

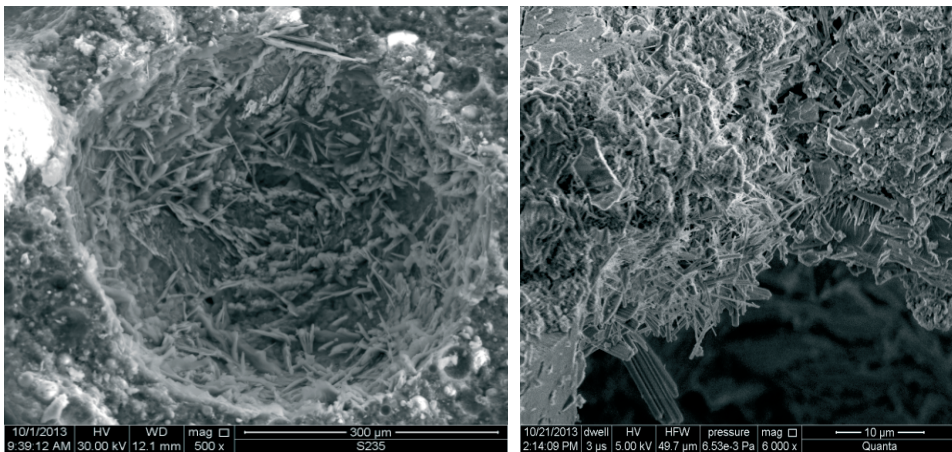


Rys. 7. Dyfraktogram zapraw z cementu portlandzkiego i 20% zawartością popiołu wapiennego po 110 dniach przebywania w 5%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Rys. 8. Mikrostruktura nienapowietrzonych zapraw z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych przechowywanych w roztworze 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obserwowana pod mikroskopem skaningowym

Wyniki badania (rys. 8) przeprowadzone przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego potwierdziły wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej. Stwierdzono, że główne produkty korozji to ettringit i gips. Dodatkowo można zauważyć (rys. 8), że produkty hydratacji narastają na ziarnach popiołu lotnego. Wyraźnie widać, że dominującą fazą jest ettringit, który występuje w charakterystycznej dla siebie morfologii. W nienapowietrzonych zaprawie z cementu CEM I występują kryształy ettringitu (rys. 8), które są luźno ułożone w porach kapilarnych, ale także wbudowane w fazę C-S-H.



Rys. 9. Mikrostruktura napowietrzonych zapraw z cementu portlandzkiego przechowywanych w roztworze 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  obserwowana pod mikroskopem skaningowym

Wyniki mikroskopowych badań przełamów próbek napowietrzonych zapraw z cementu portlandzkiego poddanych agresji  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  przedstawiono na rysunku 9. W napowietrzonych zaprawie z cementu CEM I, która uległa zniszczeniu po niecałych trzech miesiącach, pory powietrzne są częściowo wypełnione dość gęsto ułożonymi kryształami ettringitu. Obraz sugeruje, że kryształy wchodzą także częściowo w mikrostrukturę zaczynu otaczającego por. W zaprawie napowietrzonych w wielu porach powietrznych przy ich ścian-



kach stwierdzono obecność raczej luźno ułożonych kryształów ettringitu. Mimo dużej szczelności otoczek, wskazywanej także przez Ley [3] w największej ilości ettringit obserwowano w porach powietrznych, co może wynikać z faktu, że przed rozpoczęciem korozji siarczanowej występowały tam bardzo małe kryształy tej fazy, będące źródłem nukleacji. Może to wynikać z występowania o większej przepuszczalności porowatej strefy przejściowej między zaczynem a porem powietrza, ale także z powodu połączeń z porami kapilarnymi, które powodują, że pory powietrzne są przepuszczalne. Dostęp roztworu siarczanowego do porów powietrznych może być także zwiększony w związku z występowaniem mikrorys i lokalnych nieciągłości otoczek. W wyniku oddziaływania siarczanu sodu na nienapowietrzonych zaprawach kryształy ettringitu wbudowują się w sposób nieuporządkowany w strukturę fazy C-S-H. Kryształy tworzące się w fazie C-S-H są najczęściej dużo mniejsze, niż te gromadzące się w porach powietrznych w zaprawach napowietrzonych.

#### 4. Wnioski

W roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  napowietrzono zaprawy z cementu portlandzkiego i cementów zawierających popioły uległy szybszej ekspansji i rozpadowi niż zaprawy nienapowietrzono wykonane z odpowiednich cementów. W zaprawach napowietrzonych wykryto większą ilość ettringitu, który występował także w znaczącej ilości w porach powietrznych. Wytrącanie się ettringitu w znaczącej ilości w porach powietrznych jest indukowane przez jego bardzo małe kryształki występujące na powierzchni otoczki porów w zaprawie nie poddanej korozji siarczanowej. Dostęp roztworu do porów powietrznych ułatwia występowanie przepuszczalnej strefy przejściowej między zaczynem cementowym a porem powietrza. Także połączenie porów powietrza z porami kapilarnymi powoduje, że są one przepuszczalne dla roztworu siarczanowego.

Wprowadzenie popiołów lotnych do spoiwa przyniosło znaczącą poprawę odporności napowietrzonych i nienapowietrzonych zapraw na korozję siarczanową. Korzystny wpływ popiołu wapiennego na odporność siarczanową jest związany z powstaniem w wyniku reakcji pucolanowej i hydraulicznej dodatkowej fazy C-S-H i ze zmniejszeniem ilości portlandytu łatwo reagującego z jonami siarczanowymi. W konsekwencji powstania dodatkowej fazy C-S-H oprócz zaniku wodorotlenku wapnia następuje uszczelnienie mikrostruktury zaczynu, istotnie poprawiające odporność siarczanową zapraw.

Potwierdzono, że główną przyczyną zniszczenia kompozytów cementowych było powstanie ettringite i gipsu. Obserwacje mikroskopowe sugerują, że kryształy ettringitu mogły przechodzić w niektórych porach przez zwartą mikrostrukturę otoczki do zaczynu otaczającego por.

#### Literatura

- 1 Yu Ch., Sun W., Scrivener K. *Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions*. Cement and Concrete Research, 2012.
- 2 ACI 201.2R-01. *Guide to durable concrete*. ACI Manual of Concrete Practice, 2005.
- 3 Ley M.T, Chancey R., Juenger M., Folliard K.J. *The physical and chemical characteristics of the shell of air-entrained bubbles in cement paste*. Cement Concrete Research 39 (2009) 417-425.
- 4 Rashed A.I., Williamson R.B. *Microstructure of entrained air voids in concrete. Part I*. J. Mater. Research 6(9) (1991) 2004–2012.
- 5 Santhanam M., Cohen M. D., Olek J. *Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms*. Cement and Concrete Research 33 (2003) 341–346.
- 6 Wong H.S., Pappas A.M., Zimmerman R.W., Buenfeld N.R. *Effect of entrained air voids on the microstructure and mass transport properties of concrete*. Cement and Concrete Research 41 (2011) 1067–1077.

- 7 Giergiczny Z. *Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*. Monografia, Kraków 2006.
- 8 Giergiczny Z. *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*. Monografia, Gliwice 2013.
- 9 PN-EN 197-1. *Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użycia*.
- 10 Baran T., Drożdż W. *Ocena właściwości krajowych popiołów lotnych wapiennych i metody ich uzdatniania*. Roads and Bridge 12(1) 2013.
- 11 Galos K, Ulisza-Bocheńczyk A. *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 21(1) 2005.
- 12 Szponder K. *Badania wybranych właściwości popiołów lotnych z zastosowaniem analizy obrazu*. Rozprawa doktorska, Kraków 2012.
- 13 Ramachandran V.S. *Concrete admixtures handbook. Properties, Science and Technology*, Noyes Publications, Westwood s.571, 1984.

## Sulphate resistance of air entrained mortars with admixture of fly ashes

**Monika Jaworska**

*Department of Civil Engineering and Architecture, Kielce University of Technology  
e-mail: monikajaworska@o2.pl*

**Abstract:** The effects of entrained air on sulphate resistance of fly ash blended cements mortars long term immersed in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution were investigated. The expansion strains and decrease in strength of air entrained mortars were faster than those of non-air entrained ones. It was found with SEM and XRD analyses that ettringite and gypsum were the main sulfate attack products. The SEM studies of mortars microstructure showed that the highest amount of ettringite observed occurred in air voids partially filled with this phase. The sulphate resistance of AE and nAE mortars containing high or low calcium fly ash blended cements was significantly higher compared to plain OPC mortar.

**Keywords:** sulphate attack, air voids, air entrainment, mortars, fly ashes.