

*Jan Małolepszy
Łukasz Kołodziej
Kamila Mrozowska
Paweł Trybalski*

Wpływ rodzaju cementu CEM I na wybrane właściwości betonu

INFLUENCE THE TYPE OF CEM I CEMENT RELATED TO THE CONCRETE PROPERTIES

Streszczenie

W artykule przedstawiono wpływ rodzaju cementu CEM I, tj. cementu powszechnego użytku oraz cementu specjalnego na parametry wytrzymałościowe i trwałościowe wytworzonych z ich udziałem betonów. Autorzy skupili się głównie na rozważaniach związanych z trwałością betonu, tj. jego odpornością na cykliczne zamrażanie oraz odpornością na korozyjne działanie chlorków. Z analizowanych aspektów korozja chlorkowa jest główną przyczyną uszkodzeń zbrojonych konstrukcji betonowych narażonych na oddziaływanie wody morskiej w klasie ekspozycji XS, jak również w klasie ekspozycji XD, gdzie źródłem chlorków są inne środowiska niż woda morska. Ten typ korozji betonu jest również związany z uszkodzeniem stali zbrojeniowej. Celem referatu jest próba powiązania składu chemicznego i parametrów użytych cementów z właściwościami i trwałością betonów. Dlatego też w części doświadczalnej poddano badaniom dwa składy betonów uwzględniające dwa rodzaje cementów.

Abstract

This study presents the influence cements of CEM I: ordinary Portland cement and special Portland cement with parameters of concrete, especially durability of concrete: frost resistance and corrosion induced by chlorides are reconsidered. From those aspects chloride attack is the main cause of structural damage in reinforced concrete construction exposed to marine environments in exposure class XS and XD (chlorides other than from sea water)

prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy – Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

dr inż. Łukasz Kołodziej – Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

mgr inż. Kamila Mrozowska – Grupa Ożarów S.A.

mgr inż. Paweł Trybalski – Grupa Ożarów S.A.

as well. The corrosion of concrete is also related with reinforced steel destruction. Authors try to investigate the influence chemical composition of cements and their parameters for properties and durability of concrete. Therefore two types of concrete composition were prepared and tested including two types of cements.

1. Wstęp

Autorzy referatu podjęli próbę określenia wpływu rodzaju zastosowanych cementów na wybrane parametry betonów, szczególnie w aspekcie ich trwałości. Przy ocenie trwałości betonów analizowano dane literaturowe dostępne w publikacjach [1–5]. Część doświadczalna obejmuje laboratoryjne porównanie parametrów betonów konstrukcyjnych wykonanych z cementu powszechnego użytku CEM I 42,5R, o zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} \leq 0,8\%$ oraz cementu specjalnego o wysokiej odporności na korozję siarczanową oraz niskiej zawartości alkaliów CEM I 42,5N-SR3/NA. Motywem przewodnim tworzenia tego typu porównań są uwarunkowania formalne zawarte w Ogólnych Specyfikacjach Technicznych GDDKiA, dopuszczające zastosowanie cementu CEM I 42,5R o ograniczonej zawartości alkaliów ekwiwalentnych w betonie konstrukcyjnym [6]. Zapisy tej specyfikacji skupiając się na parametrach finalnych stwardniałego betonu nie narzucają ograniczeń definiujących skład zastosowanego cementu, co daje szersze możliwości technologom betonu w szukaniu optymalnych rozwiązań. Wyniki badań zacytowane w artykule mogą być argumentem w dyskusji w obszarze aspektów trwałościowych związanych z zastosowaniem cementu CEM I 42,5R w betonach konstrukcyjnych budownictwa mostowego.

2. Materiały

2.1. Cementy

Do badań porównawczych zastosowano cementy czysto-klinkierowe CEM I spełniające wymagania Ogólnych Specyfikacji Technicznych „Beton Konstrukcyjny”: cement specjalny wg PN-B 19707 CEM I 42,5N-SR3/NA oraz cement powszechnego użytku wg PN-EN 197-1 CEM I 42,5R. Parametry cementów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry cementów użytych do badań

Parametr	Wymagania OST „Beton Konstrukcyjny”	CEM I 42,5N-SR3/NA „Rejowiec”	CEM I 42,5R „Ożarów”
Właściwa ilość wody	---	24,5%	27,2%
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach	---	15,3 MPa	29,7 MPa
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach	---	48,0 MPa	56,8 MPa
Wytrzymałość na zginanie po 2 dniach	---	3,2 MPa	6,2 MPa
Wytrzymałość na zginanie po 28 dniach	---	7,8 MPa	9,5 MPa
Powierzchnia właściwa wg Blaine’a	---	3100 cm ² /g	4100 cm ² /g
Początek wiązania	>120 min.	215 min	140 min
Koniec wiązania	---	275 min	220 min
Zawartość alkaliów $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	$\leq 0,80\%$	0,36%	0,78%

Porównując powyższe wyniki można zauważyć, że różnice pomiędzy cementami w niektórych przypadkach znacznie determinują ich cechy użytkowe. Pierwszą znaczącą różnicą jest zawartość $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. Używany w badaniu cement CEM I 42,5 N-SR3/NA ma również znacznie obniżoną zawartość fazy C_3A , co zapewnia wysoką odporność na korozję

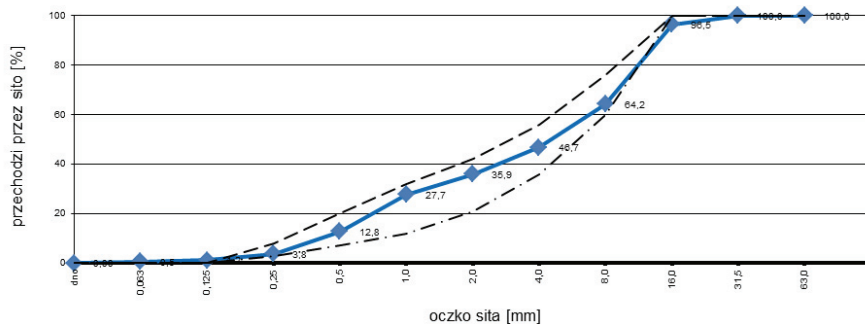
siarczanową. Warto również zwrócić uwagę na różnice wynikające z powierzchni właściwej cementów. Cement CEM I 42,5R charakteryzuje się znacznie większą powierzchnią właściwą. Wyższa powierzchnia i zawartość alkaliów w stosunku do CEM I 42,5N-SR3/NA będzie skutkowałą zwiększoną wodożądnością. Wyższa powierzchnia właściwa daje również większą reaktywność cementu, w efekcie czego cement ten charakteryzuje się szybszym początkiem wiązania, a w dalszych etapach również znacznie wyższą wytrzymałością na ściskanie w pierwszych dniach hydratacji. Składy fazowe sugerują również wyższe ciepło hydratacji cementu CEM I 42,5R.

Tabela 2. Skład fazowy cementów użytych do badań.

Skład fazowy	CEM I 42,5 N SR3/NA Rejowiec	CEM I 42,5 R Ożarów
C ₃ A [% wagowy]	1,2	7,7
C ₃ S [% wagowy]	59,2	68,0
β-C ₂ S [% wagowy]	15,3	10,3
C ₄ AF [% wagowy]	17,4	7,2

2.2. Kruszywa

Do badań zastosowano piasek naturalny płukany Gniewczyzna o uziarnieniu 0–2 mm oraz grys granitowy Graniczna o uziarnieniu 2–8 mm i 8–16 mm o łącznej krzywej uziarnienia zgodnie z rysunkiem 1.



Rys. 1. Łączna krzywa uziarnienia piasku 0–2 mm oraz grysu granitowego

Zastosowane kruszywa zgodnie z badaniami producenta wykazują zerowy stopień reaktywności alkalicznej.

2.3. Domieszki chemiczne

Zastosowano domieszki chemiczne: superplastyfikator polimerowy typu PCE ViscoCrete 3088M oraz domieszkę napowietrzającą będącą mieszaniną żywic naturalnych i syntetycznych tensydów Aer Pro-3. Z uwagi na kompatybilność domieszek z użytymi cementami zastosowano różne dozowania domieszek w recepturach betonowych.

2.4. Receptura mieszanki betonowej

W porównywanych recepturach zastosowano cement CEM I 42,5N-SR3/NA – receptura „A” oraz CEM I 42,5R – receptura „B”, zgodnie z poniższą tabelą.

Tabela 3. Receptura mieszanki betonowej

Składnik	Nazwa / pochodzenie	Receptura „A” [kg/m ³]	Receptura „B” [kg/m ³]
Cement	CEM I 42,5N-SR3/NA Rejowiec	390	
	CEM I 42,5R Ożarów		400
Piasek 0–2 mm	Gniewczyzna	620	610
Grys granitowy 2–8 mm	Graniczna	545	540
Grys granitowy 8–16 mm	Graniczna	660	645
Woda	wodociąg	154	158
Superplastyfikator	VC 3088M	2,34	3,20
Domieszka napow.	Aer Pro-3	0,62	0,88
Wskaźnik woda / cement		0,39	0,39

Założeniem było uzyskanie betonów o tym samym wskaźniku woda/cement, łącznej krzywej uziarnienia jak również zbliżonych parametrach mieszanki betonowej. Z uwagi na różną kompatybilność układu cement – domieszki chemiczne, powyższe receptury różnią się nieznacznie ilością poszczególnych składników, co jest konsekwencją spełnienia warunku szczelności projektowanych mieszanek.

3. Metody badań

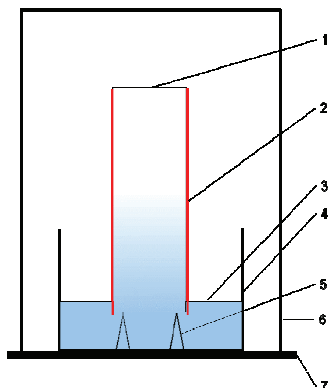
Przygotowane mieszanki betonowe zostały poddane badaniom konsystencji metodą opadu stożka Abramsa oraz zawartości powietrza metodą ciśnieniową. Analizy były wykonywane po 15 i 60 minutach od przygotowania mieszanek. Z przygotowanych i wyżej opisanych mieszanek betonowych zostały sporządzone próbki do badań. Badania wytrzymałościowe obejmowały:

- wytrzymałość na ściskanie po 2, 7, 28 i 56 dniach,
- wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu po 28 dniach,
- wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu po 28 dniach.

Badanie mrozoodporności betonów zostało wykonane według procedury opisanej w normie PN-88/B-06250 „Beton zwykły” [7]. Metoda pozwala ocenić odporność na mróz na podstawie obserwacji zewnętrznej i ubytku masy oraz uwzględnia zniszczenia wewnętrzne oceniane na podstawie spadku wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i odmrażania.

Uzupełnieniem zakresu badań na betonach było oznaczenie dyfuzji chlorków na beleczkach zaprawy cementowej. Badanie dyfuzji chlorków zostało przeprowadzone w oparciu o normę PN-EN 12390-11:2015 [8]. Do badania zostały przygotowane beleczki o wymiarach 40x40x160 [mm] i w/c=0,4, które dojrzewały przez 28 dni w wodzie. Następnie, aby umożliwić jednowymiarową dyfuzję jonów chlorkowych ich powierzchnia została pokryta powłoką z żywicy epoksydowej. Po wyschnięciu żywicy z jednego końca została

odcięta warstwa o grubości ok 10 mm. Tak przygotowane próbki zostały umieszczone w 16,5 [%] roztworze NaCl, w taki sposób, że odsłonięta powierzchnia próbki zanurzona była w roztworze na głębokość 10 mm. Zostało to zilustrowane na poniższym rysunku.

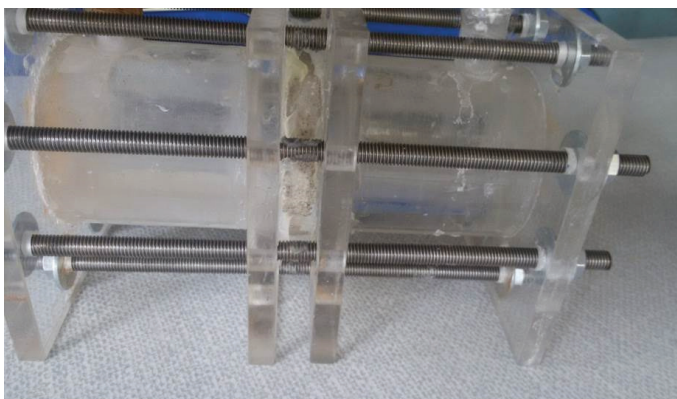


1. Badana próbka.
2. Pokrycie zabezpieczające (żywica epoksydowa)
3. Roztwór wnikaający.
4. Naczynie z roztworem wnikającym.
5. Podpory próbki.
6. Przykrycie zabezpieczające.
7. Podstawa.

Rys. 2. Schemat badania dyfuzji chlorków w stanie nieustalonym

Po określonym czasie badania (28, 56, 90 dniach korozji) próbki wyjęto i pocięto na suchu na warstwy o grubości ok 1,5 cm. W tak przygotowanych warstwach oznaczono zawartość jonów chlorkowych zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196-2:2006 [9]. Zacytowana procedura badawcza określa dyfuzję w stanie nieustalonym ponieważ strumień dyfundujących jonów chlorkowych zmienia się w czasie. Może to być spowodowane na przykład wiązaniem chlorków w materiale. W takim przypadku, gdy występują interakcje pomiędzy dyfundującymi jonami a materiałem przez które przechodzą mówi się o pozornym współczynniku dyfuzji [10–16].

Oprócz badania dyfuzji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym zbadano również dyfuzję jonów chlorkowych w stanie ustalonym. Procedura badawcza opierała się o przepuszczanie jonów chlorkowych przez ciekłą próbkę zaprawy o grubości 10 mm.



Fot. 1. Komora dyfuzyjna do badania dyfuzji w stanie ustalonym; po lewej stronie komora z nasyconym Ca(OH)_2 , pomiędzy komorami próbka, po prawej stronie komora z nasyconym NaCl

Niewielka grubość próbki w porównaniu do jej powierzchni powoduje, że zmiany strumienia jonów chlorkowych wywołane ich adsorpcją są pomijane. Dzięki temu do obliczenia współczynników dyfuzji można wprost skorzystać z prawa Ficka. Dyfuzja w stanie ustalonym zachodzi wtedy, gdy strumień dyfundujących jonów jest niezmienny w czasie. Przykładem jest dyfuzja przez cienką przegrodę. Badanie zostało przeprowadzone w oparciu o normę PN-EN 12390-11:2015 [8]. Do badania zostały przygotowane próbki zapraw o $w/c=0,4$ w kształcie walca o średnicy 80 [mm] i grubości 10 [mm]. Przygotowane próbki dojrzewały w wodzie przez okres 28 dni, a następnie umieszczono je pomiędzy komorami tak jak pokazano na fotografii 1. Poszczególne komory wypełniono odpowiednio roztworem nasyconym wodorotlenku wapnia oraz roztworem nasyconym chlorku sodu.

Po określonym czasie pobierany był roztwór z komory z Ca(OH)_2 . Tak przygotowana próbka była analizowana pod kątem zawartości jonów chlorkowych, zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196-2:2006 [9]. Na podstawie otrzymanych wyników zostały wyliczone współczynniki dyfuzji w warunkach ustalonych.

4. Wyniki doświadczeń i dyskusja

Założonym celem było otrzymanie mieszanek betonowych o takim samym wskaźniku woda/cement, łącznym stosie kruszywowym oraz porównywalnych parametrach roboczych określanych konsystencją początkową oraz zawartością powietrza. Parametry te były badane po ich ustabilizowaniu w ciągu 15 minut, oraz bezpośrednio przed formowaniem prób po upływie pierwszych 60 minut, zgodnie z danymi w poniższej tabeli:

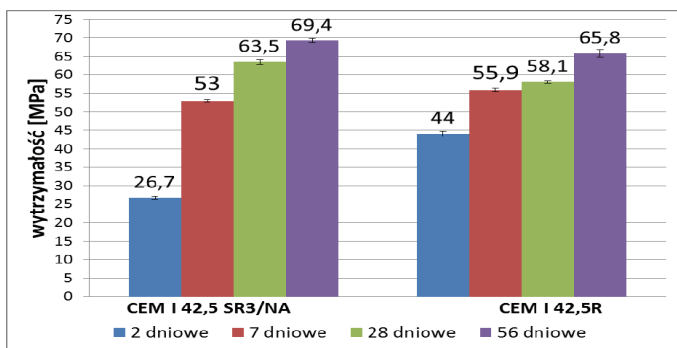
Tabela 4. Badania świeżej mieszanki betonowej [19]

Badany parametr	Beton „A” CEM I 42,5N	Beton „B” CEM I 42,5R
Opad stożka Abramsa po 15 min. [cm]	22,5	19,5
Opad stożka Abramsa po 60 min. [cm]	20,0	11,5
Zawartość powietrza po 15 min. [%]	4,5	4,0
Zawartość powietrza po 60 min. [%]	5,0	4,5

Jak łatwo zauważyć zawartość powietrza nieznacznie zwiększała się w czasie, przy jednoczesnym spadku konsystencji, co mieściło się w założeniach projektowych.

Do badania wytrzymałości na ściskanie z każdej z mieszanek betonowych zaformowano 12 próbek o wymiarach 150x150x150 [mm]. Próbki były przechowywane w komorze klimatyzacyjnej w wilgotności 95[%]. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie badanych betonów zamieszczono na rysunku 3.

W pierwszych dniach hydratacji znacząco wyższe wyniki wytrzymałości otrzymano dla betonu z cementu CEM I 42,5R. Kolejne wyniki natomiast pokazały, że beton z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA osiąga wyższe wytrzymałości końcowe. Efekt dynamicznego przyrostu wytrzymałości betonu z CEM I 42,5R w pierwszych dniach hydratacji należy łączyć ze znacząco wyższą zawartością fazy C_3A w tym cemencie oraz wyższą powierzchnią właściwą w porównaniu do CEM I 42,5N-SR3/NA, jak pokazano w tabeli 1 oraz 2. Może mieć to wpływ na kształtowanie się końcowych właściwości betonu, gdyż dynamiczny przyrost wytrzymałości wczesnej będzie skutkował mniej szczelną strukturą. Następstwem tego są zanotowane wyższe końcowe wyniki wytrzymałości betonu z CEM I 42,5 N-SR3/NA, którego



Rys. 3. Średnie wytrzymałości na ściskanie badanych betonów [18]

struktura jest najprawdopodobniej szczelniejsza. Do wykonania badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu zostały przygotowane po trzy próbki o wymiarach 150x150x700 [mm] z każdej receptury betonu. Próbki zostały poddane badaniu zgodnie z normą PN-EN 12390-5:2011 [17], według schematu cztero-punktowego. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu zostało wykonane zgodnie z normą PN-EN 12390-6:2011 [18] na próbkach sześciennych. Badaniu zostały poddane trzy próbki każdego z betonów. Wartości średnie z uzyskanych wyników przedstawia tabela 5:

Tabela 5. Średnie wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz rozciąganie przy rozłupywaniu badanych betonów [19].

Parametr \ Badany beton	Beton „A” z CEM I 42,5N-SR3/NA Rejewiec	Beton „B” z CEM I 42,5R Ożarów
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu (schemat 4-punktowy) [MPa]	5,70	5,50
Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu [MPa]	3,35	3,20

Wyniki poszczególnych betonów z tabeli 5 są bardzo zbliżone do siebie. Sytuacja jest analogiczna jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Po 28 dniach twardnienia niewiele wyższymi wytrzymałościami (4% w przypadku wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i o 5% w wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu) charakteryzuje się beton z cementu CEM I 42,5 N-SR3/NA. Uzupełnieniem badań wytrzymałościowych były badania trwałościowe. Pobrane próbki betonowe poddano 200 cyklom badania mrozoodporności zwykłej, zgodnie z wytycznymi normy PN-88/B-06250 [7].

Tabela 6. Zestawienie wyników badań mrozoodporności w wodzie F200 [18]

Parametr \ Badany beton	Kryterium	Beton „A” z CEM I 42,5N... Rejewiec	Beton „B” z CEM I 42,5R Ożarów
Mrozoodporność w wodzie po 200 cyklach zamrażania i odmrażania			
Spadek wytrzymałości [%]	≤ 20	2,3	2,4
Ubytek masy [%]	≤ 5	0,4	0,5

Otrzymane średnie wyniki kwalifikują badane próbki jako odporne na zamrażanie / rozmrażanie w stopniu F 200. Betony „A” oraz „B” charakteryzują się bardzo zbliżoną mrozoodpornością.

Uzupełnieniem badań betonów były badania dyfuzji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym oraz w stanie ustalonym, przeprowadzone na zaprawach cementowych o $w/c=0,4$. Poniżej w tabelach przedstawiono wyniki analizy zawartości chlorków w stanie nieustalonym, w zależności od rodzaju cementu oraz głębokości warstwy.

Tabela 7. Wyniki zawartości chlorków w kg na m^3 zaprawy dla cementu CEM I 42,5R po 28, 56 i 90 dniach [19]

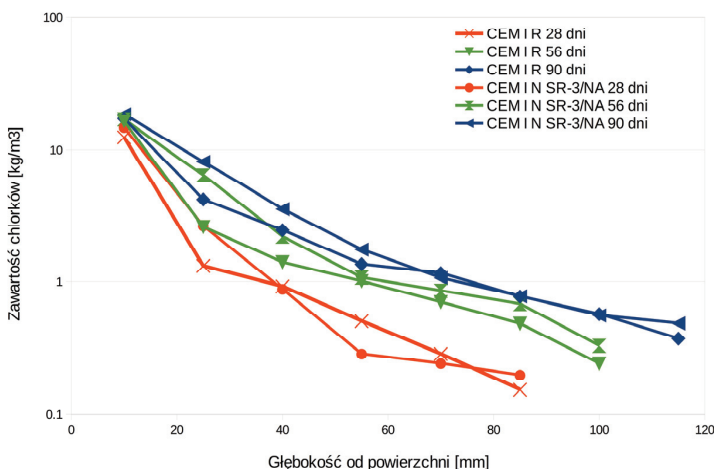
Głębokość warstwy [mm]	CEM I 42,5R 28 dni		CEM I 42,5R 56 dni		CEM I 42,5R 90 dni	
	Zawartość Cl ⁻ [kg/m ³]	Błąd standardowy	Zawartość Cl ⁻ [kg/m ³]	Błąd standardowy	Zawartość Cl ⁻ [kg/m ³]	Błąd standardowy
10	12,469	0,219	16,472	0,788	17,241	0,459
25	1,313	0,066	2,581	0,022	4,167	0,044
40	0,919	0,066	1,400	0,088	2,446	0,066
55	0,503	0,063	1,006	0,197	1,355	0,109
70	0,284	0,037	0,700	0,131	1,160	0,022
85	0,153	0,022	0,481	0,125	0,772	0,066
100	0,00	0,00	0,241	0,048	0,569	0,00
115	0,00	0,00	0,00	0,00	0,372	0,022

Analiza otrzymanych wyników pokazuje zmianę zawartości jonów chlorkowych wraz z głębokością badanej warstwy. Im głębsze warstwy, tym zawartość chlorków jest coraz mniejsza. Zawartość chlorków zmienia się również z czasem badania, gdzie obserwujemy wzrost stężenia chlorków w analogicznych warstwach.

Tabela 8. Wyniki zawartości chlorków w kg na m^3 zaprawy dla cementu CEM I 42,5N-SR3/NA po 28, 56 i 90 dniach [19]

Głębokość warstwy [mm]	CEM I 42,5N-SR3/NA 28 dni		CEM I 42,5N-SR3/NA 56 dni		CEM I 42,5N-SR3/NA 90 dni	
	Zawartość Cl ⁻ [kg/m ³]	Błąd standardowy	Zawartość Cl ⁻ [kg/m ³]	Błąd standardowy	Zawartość Cl ⁻ [kg/m ³]	Błąd standardowy
10	14,766	0,190	17,063	0,350	18,611	0,241
25	2,625	0,107	6,388	0,304	8,140	0,197
40	0,875	0,306	2,188	0,068	3,528	0,109
55	0,284	0,042	1,072	0,048	1,745	0,088
70	0,241	0,055	0,853	0,002	1,066	0,153
85	0,197	0,048	0,678	0,026	0,776	0,066
100	0,00	0,00	0,328	0,033	0,556	0,022
115	0,00	0,00	0,00	0,00	0,485	0,044

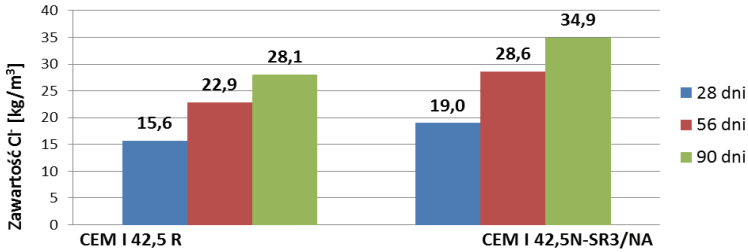
Porównując otrzymane wyniki w zakresie zawartości Cl⁻ pomiędzy badanymi próbkami, można jednoznacznie stwierdzić, że większa zawartość chlorków występuje w zaprawie z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA. Porównanie zawartości chlorków zostało zobrazowane na rysunkach. Otrzymane wyniki pokrywają się z danymi literaturowymi. Powodem wyższej zawartości Cl⁻ w zaprawie z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA jest mniejsza zawartość fazy C₃A, która w znacznym stopniu odpowiada za wiązanie chlorków. Mniejsze wiązanie chlorków powoduje większy ich przepływ w głębsze strefy próbki. Co więcej, duża ilość związanych chlorków w strefie stykowej próbki, powoduje uszczelnienie struktury i mniejszy przepływ w dalsze warstwy próbki. Wyniki tych badań zostały zilustrowane na poniższym rysunku.



Rys. 4. Wyniki zawartości chlorków w stanie nieustalonym w czasie od 28 do 90 dni oddziaływania nasyconego NaCl w zależności od głębokości warstwy [19]

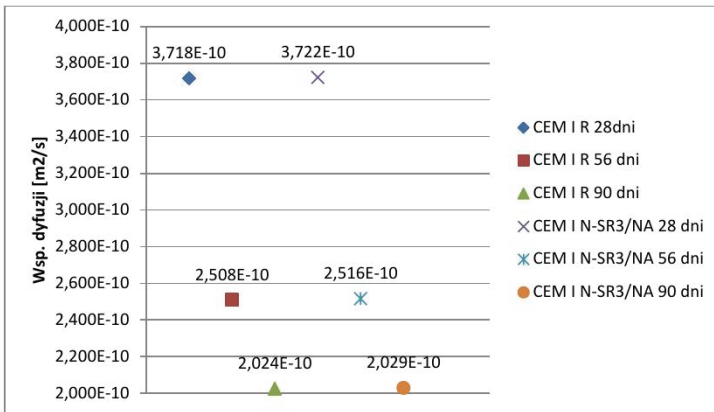
Z rysunku wynika, że wraz z głębokością ilość jonów chlorkowych w próbkach zapraw gwałtownie maleje. Porównując zaprawy cementowe między sobą zauważymy, że w pierwszej warstwie próbki wykonanej z cementu CEM I 42,5 R jest o 15% mniej chlorków niż dla analogicznej głębokości próbki zaprawy wykonanej z cementu CEM I 42,5 N-SR3/NA. W oparciu o dane w tabelach 7 oraz 8 wartości wnikania jonów chlorkowych po 56 dniach oddziaływania łatwo zauważyć, że nastąpił wzrost ilości chlorków w poszczególnych warstwach. Świadczy to o postępie dyfuzji jonów chlorkowych. Podobnie jak w przypadku próbki po 28 dniach, tak i tutaj zauważamy gwałtowny spadek zawartości chlorków pomiędzy warstwą pierwszą a drugą. Im dalej w głąb próbki tym spadki te są mniejsze. Po 90 dniach badania obserwujemy zachowanie ogólnej tendencji, jak w badaniach wcześniejszych. Tak jak poprzednio, zaprawa z cementu CEM I 42,5 R charakteryzuje się mniejszą zawartością chlorków w poszczególnych warstwach, w porównaniu do próbki z cementu CEM I 42,5 N-SR3/NA.

Poniżej zaprezentowano sumaryczne zawartości jonów chlorkowych dla próbek zapraw wykonanych z poszczególnych cementów.



Rys. 5. Zawartość jonów chlorkowych w próbkach zapraw w zależności od czasu oddziaływania stężonego NaCl [19]

Rysunek 5 przedstawia zawartość jonów chloru w próbkach zapraw narażonych na oddziaływanie nasyconego NaCl w czasie ekspozycji do 90 dni. Dla każdego z badanych okresów można zauważyć że zaprawy z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA charakteryzują się wyższą zawartością Cl⁻. Dodatkowo wraz z upływem czasu zawartość Cl⁻ w każdej z serii próbek przyrasta wolniej niż w okresie początkowym. Może to oznaczać, że w początkowych warstwach zostały zakończone reakcje wiązania chlorków przez fazy zaczynu. Na rysunku poniżej zaprezentowano średnie współczynniki dyfuzji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym.



Rys. 6. Wartości współczynników dyfuzji w stanie nieustalonym w zależności od cementu i wieku próbki [19]

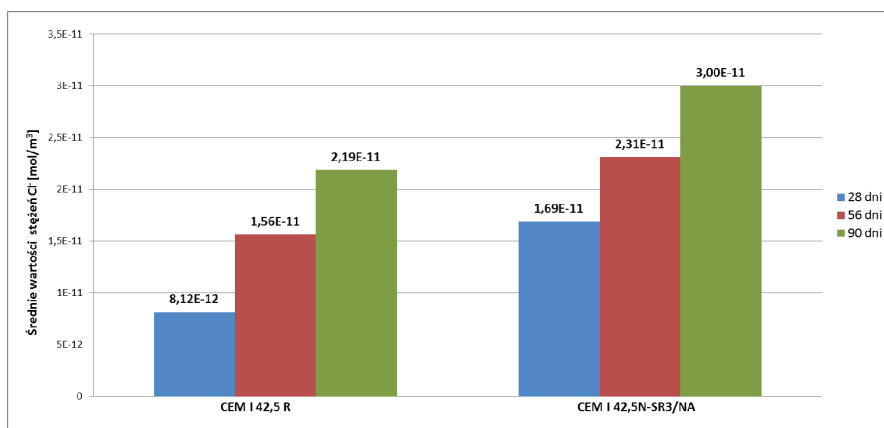
Otrzymane wyniki współczynników dyfuzji w stanie nieustalonym (rys. 6) pokazują, że wraz z upływem czasu ich wielkość maleje. Porównując badane próby można stwierdzić, że wyższe współczynniki dyfuzji odnotowano dla zapraw z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA w porównaniu do CEM I 42,5R. Dowodzi to faktu, że kompozyty (zaprawy, betony) z cementu CEM I 42,5R stanowią lepszą barierę dla dyfuzji jonów chlorkowych w porównaniu do kompozytów z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA

Poza badaniami dyfuzji w stanie nieustalonym przeprowadzono również badania dyfuzji jonów chlorkowych w stanie ustalonym.

Tabela 9. Wyniki badań zawartości chlorków i współczynnika dyfuzji w stanie ustalonym [18]

Rodzaj próbki	Stężenie Cl ⁻ [mol/m ³]	Błąd standardowy	Współczynnik dyfuzji [m ² /s]
CEM I 42,5R 28 dni	8,12E-012	6,25E-013	1,08E-005
CEM I 42,5R 56 dni	1,56E-011	6,25E-013	1,04E-005
CEM I 42,5R 90 dni	2,19E-011	6,25E-013	9,06E-006
CEM I 42,5N-SR3/NA 28 dni	1,69E-011	6,25E-013	2,25E-005
CEM I 42,5N-SR3/NA 56 dni	2,31E-011	6,25E-013	1,54E-005
CEM I 42,5N-SR3/NA 90 dni	8,12E-012	6,25E-013	1,08E-005

Na rysunku 7 przedstawiono zawartości jonów chlorkowych w komorze z nasyconym roztworem wodorotlenku sodu rejestrowane w czasie od 28 do 90 dni.

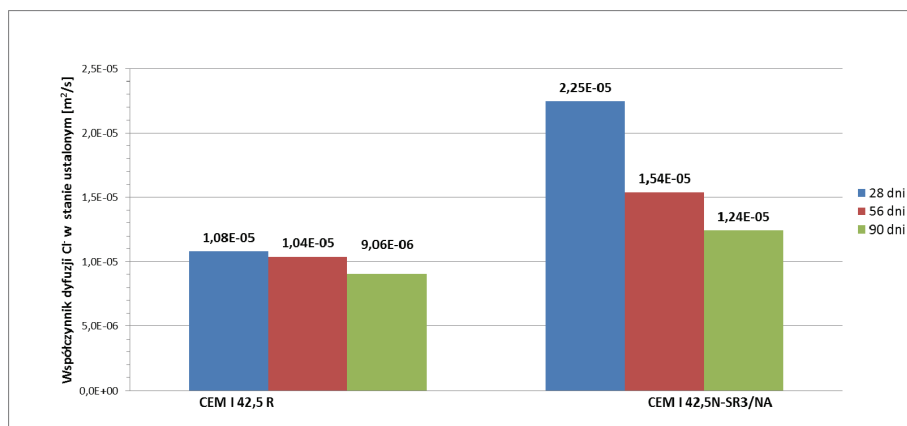


Rys. 7. Wyniki zawartości chlorków w stanie ustalonym w zależności od rodzaju cementu i wieku próbki [19]

Porównując wyniki stężeń jonów chlorkowych, które przeszły przez próbkę zaprawy wykonaną z danego cementu i zaprezentowanych na wykresie powyżej możemy zauważyć, że podobnie jak dla dyfuzji w stanie nieustalonym, również tu, mniej przepuszczalne dla chlorków okazały się zaprawy wykonane z cementu CEM I 42,5 R, w porównaniu do próbek wykonanych z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA. I tak przez barierę wykonaną z cementu CEM I 42,5 R po 28 dniach przeszło ponad połowę mniej jonów chlorkowych niż przez taką samą przegrodę wykonaną z cementu CEM I 42,5N-SR3/NA.

W miarę uszczelniania się struktury różnica ta się zmniejsza, lecz nadal pozostaje widoczna.

Poniżej zaprezentowano współczynniki dyfuzji jonów chlorkowych w stanie ustalonym.



Rys. 8. Porównanie współczynników dyfuzji w stanie ustalonym w zależności od rodzaju cementu i wieku próbki [18]

Porównując współczynniki dyfuzji obliczone dla stanu ustalonego i nieustalonego można zauważyć znaczne różnice w ich wielkości. Główną przyczyną jest to, że badanie współczynników dyfuzji w stanie nieustalonym zakłada wiązania wnikaających jonów chlorkowych przez produkty hydratacji cementów, w związku z tym współczynnik dyfuzji jest znacznie mniejszy. Użycie próbki o większej powierzchni oraz o grubości ok 1cm, pozwala zminimalizować zjawisko wiązania chlorków przez fazy zaczynu dzięki czemu obserwujemy dyfuzję w stanie ustalonym.

Porównując wyniki otrzymane dla komory dyfuzyjnej można zauważyć podobną zależność jak dla współczynnika dyfuzji obliczonego w stanie nieustalonym. Wraz z czasem współczynnik dyfuzji maleje, jest to najprawdopodobniej spowodowane zwiększeniem szczelności badanych próbek. Wielkość współczynnika dyfuzji przez przegrodę z zaprawy cementowej CEM I 42,5N-SR3/NA jest większa, niż w przypadku CEM I 42,5R. Szczególne różnice zaznaczają się po 28 dniach badania. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że w pierwszych 28 dniach badania w próbce zaprawy z CEM I 42,5 R nastąpiło wiązanie jonów chlorkowych przez fazy pochodzące z uwodnienia C_3A . Wiązanie to spowodowało uszczelnienie struktury kompozytu z CEM I 42,5R, a w związku z tym, zmniejszenie współczynnika dyfuzji. Badania w kolejnych terminach wskazują na znaczne spadki współczynników dyfuzji, a także na zmniejszenie się różnic między współczynnikami dla przegród z poszczególnych cementów.

5. Podsumowanie i wnioski

W oparciu o cytowane wyniki badań wytrzymałościowych oraz trwałościowych przeprowadzonych na betonach oraz zaprawach cementowych można stwierdzić, że wpływ parametrów cementu CEM I 42,5N-SR3/NA oraz CEM I 42,5R na właściwości tych kompozytów jest zbliżony. Badania z zakresu wytrzymałości, mrozoodporności oraz odporności na wnikanie chlorków kwalifikują betony „A” oraz „B” jako równorzędne rozwiązania do stosowania w betonach konstrukcyjnych, zgodnie z wymaganiami Ogólnych Specyfikacji Technicznych. Ponadto, na podstawie otrzymanych wyników badań

wysunięto wnioski, że cement CEM I 42,5R osiąga lepsze wyniki w zakresie odporności na korozję spowodowaną działaniem chlorków, co potwierdzają wyniki badań dyfuzji zarówno w stanie nieustalonym, jak i ustalonym. Betony i zaprawy z cementu CEM I 42,5R stanowią więc szczelniejszą barierę przed wnikaniem jonów Cl^- , ponieważ jony chlorkowe reagując z większą zawartością C_3A tworzą chloroglinian wapnia – sól Friedela, co uszczelnia strukturę [2]. Z tego też względu cementy o wysokiej zawartości C_3A jak w CEM I 42,5R podnoszą odporność kompozytów na korozję chlorkową.

Literatura

- [1] Kurdowski W. Chemia Cementu i Betonu. Kraków, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [2] Neville A.M. Właściwości betonu, Wydawnictwo Polski Cement, 2012.
- [3] Furtak K. i Śliwiński J. Materiały Budowlane w Mostownictwie. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2004.
- [4] Rusin Z. Technologia betonów mrozoodpornych, Wydawnictwo Polski Cement, 2002.
- [5] Kiernożycki W. Betonowe konstrukcje masywne, Wydawnictwo Polski Cement, 2003.
- [6] Generalna Dyrekcja Dróg Krajowych i Autostrad Ogólna Specyfikacja Techniczna Beton konstrukcyjny, 2016.
- [7] Norma. PN-88-B 06250 Beton zwykły.
- [8] Norma PN-EN 12390-11:2015-09 Badania betonu – Część 11: Oznaczanie odporności betonu na wnikanie chlorków w warunkach jednokierunkowej dyfuzji
- [9] Norma PN-EN 196-2:2006 Metody badania cementu – Część 2: Analiza chemiczna cementu
- [10] Kurdowski W. Korozja chlorkowa betonu. Cement-Wapno-Beton. 2/2002, strony 56–60.
- [11] Nilsen E.P. Binding of chloride and alkalis in Portland cement systems. Cement and Concrete Research, 2005, Tom 35.
- [12] Powers T.C. Resistance to weathering- freezing and thawing. 1956, strony 182–7.
- [13] Tuthill L.H. Resistance to chemical attack. ASTM Sp. Tech. Publ. Nr 169B. 1978, s. 79–87.
- [14] Małolepszy J. Wybrane zagadnienia z trwałości betonów. Konferencja Dni Betonu. 2000.
- [15] Małolepszy J., Gawlicki, M., Pichór, W., Brylska, E., Brylicki, W., Łagosz, A., Nocuń-Wczelik, W., Petri, M., Pytel, Z., Roszczyniański, W., Stolecki, J., Malata, G., Reben, M. Podstawy Technologii Materiałów Budowlanych i Metody Badań. Kraków: AGH, 2013.
- [16] Florea M.V.A. Brouwers H.J.H. Chloride binding related to hydration products. Cement and Concrete Research. 29. 09. 2011.
- [17] Norma PN-EN 12390-5:2011 Badania betonu – Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań
- [18] Norma PN-EN 12390-6:2011 Badania betonu – Część 6: Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek do badań
- [19] Mrozowska K. Praca magisterska Wpływ rodzaju cementu CEM I na trwałość betonów konstrukcyjnych w budownictwie mostowym. AGH Kraków 2016