



Politechnika Śląska

Wydział Budownictwa

Katedra Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli

ROZPRAWA DOKTORSKA

OCENA TRWAŁOŚCI BETONÓW NISKOEMISYJNYCH

Michał Tałaj

Promotor:

prof. dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny

Promotor pomocniczy:

dr inż. Damian Dziuk

Gliwice, 2022

*Składam serdeczne podziękowania:
promotorowi prof. dr hab. inż. Zbigniewowi Giergicznemu
za okazaną pomoc, zaangażowanie, wskazówki i cierpliwość
promotorowi pomocniczemu dr inż. Damianowi Dziukowi
za cenne spostrzeżenia i uwagi.*

*Wszystkim koleżankom i kolegom z Centrum Technologicznego Betotech Sp. z o.o.
w Dąbrowie Górniczej oraz z oddziału w Choruli
za okazaną pomoc podczas realizacji programu badań.*

Sylwii za wsparcie, wyrozumiałość i cierpliwość.

Spis treści

STRESZCZENIE	6
ABSTRACT	7
1.0. WPROWADZENIE	8
2.0. CEL I ZAKRES PRACY DOKTORSKIEJ	10
3.0. STUDIUM LITERATUROWE.....	12
3.1. Czynniki determinujące konieczność ograniczenia emisji CO ₂ przez przemysł cementowy i betonowy	12
3.1.1. Możliwości ograniczenia emisji CO ₂ przy produkcji cementu	13
3.1.2. Możliwości ograniczenia emisji CO ₂ przy produkcji betonu	16
3.2. Trwałość betonu w konstrukcjach betonowych.....	21
3.2.1. Czynniki kształtujące trwałość betonu	21
3.2.2. Trwałość konstrukcji betonowych w ujęciu normowym.....	23
3.3. Główne rodzaje korozji kompozytów, a skład cementu.....	30
3.3.1. Korozja betonu wywołana reakcją AAR	30
3.3.1.1. Mechanizm korozji wywołanej reakcją ASR	31
3.3.1.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na reakcję ASR.....	32
3.3.2. Korozja siarczanowa	34
3.3.2.1. Mechanizm korozji siarczanowej	34
3.3.2.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na odporność betonu na korozję siarczanową	36
3.3.3. Karbonatyzacja	38
3.3.3.1. Mechanizm karbonatyzacji.....	38
3.3.3.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na karbonatyzację	43
3.3.4. Korozja chlorkowa	47
3.3.4.1. Mechanizm korozji chlorkowej betonu	47
3.3.4.2. Korozja stali zbrojeniowej.....	51
3.3.4.3. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na przepuszczalność jonów chlorkowych (korozję chlorkową).....	55
3.3.5. Korozja wywołana cyklicznym zamrażaniem/rozmarzaniem (mrozoodporność).....	58
3.3.5.1. Mechanizm korozji wywołanej cyklicznym zamrażaniem/rozmarzaniem.....	58
3.3.5.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na mrozoodporność betonu	63
4.0. PODSUMOWANIE STUDIUM LITERATUROWEGO	69
5.0. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA ROZPRAWY – BADANIA WŁASNE	70
5.1. Właściwości składników cementów oraz betonów stosowanych w badaniach.....	71

5.1.1. Składniki cementów	71
5.1.1.1. Popiół lotny krzemionkowy	71
5.1.1.2. Zmielony granulowany żużel wielkopiecowy	71
5.1.1.3. Zmielony wapień	72
5.1.1.4. Nośniki klinkieru portlandzkiego	73
5.1.2. Składniki badanych betonów	75
5.1.2.1. Właściwości kruszywa	75
5.1.2.2. Domieszki	77
5.1.2.3. Woda	78
5.1.3. Skład i właściwości cementów	78
5.2. Składy oraz zakres badań mieszanek betonowych i betonów stwardniałych	82
5.2.1. Składy badanych betonów	82
5.2.2. Zakres badań mieszanek betonowych i stwardniałego betonu	83
5.3. Karbonatyzacja betonów niskoemisyjnych	84
5.3.1. Metodyka badania odporności na korozję wywołaną karbonatyzacją	84
5.3.2. Ocena odporności na karbonatyzację betonów niskoemisyjnych	86
5.3.2.1. Wpływ ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na postęp karbonatyzacji betonu	90
5.3.2.2. Wpływ czasu dojrzewania w wodzie na postęp karbonatyzacji	92
5.3.2.3. Wpływ stosunku w/c na postęp karbonatyzacji	96
5.4. Odporność betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych	102
5.4.1. Metodyka badania odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych	102
5.4.2. Ocena odporności betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych	104
5.4.3. Wpływ karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych w betonie	107
5.5. Ochrona stali zbrojeniowej przed korozją	110
5.5.1. Metodyka badania zabezpieczenia stali zbrojeniowej przed korozją	110
5.5.2. Pomiary korozymetryczne	113
5.5.3. Głębokość i postęp karbonatyzacji, a korozja stali	116
5.6. Mrozoodporność betonów niskoemisyjnych	120
5.6.1. Metodyka badania mrozoodporności betonów niskoemisyjnych	120
5.6.2. Wyniki badań i ich omówienie	123
5.6.2.1. Napowietrzenie mieszanek betonowych i struktura napowietrzenia betonów	123
5.6.2.2. Wytrzymałość na ściskanie betonów	127
5.6.2.3. Mrozoodporność zwykła betonu	130
5.6.2.4. Mrozoodporność betonu w obecności soli odladzających	137

6.0. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ.....	143
7.0. WNIOSKI.....	148
8.0. BIBLIOGRAFIA.....	150

STRESZCZENIE

W niniejszej rozprawie podjęto problematykę trwałości betonów z cementów niskoemisyjnych z wysoką zawartością nieklinkierowych składników głównych. Szczególną uwagę zwrócono na korozję wywołaną procesem karbonatyzacji, odporność na wnikanie jonów chlorkowych, potencjał do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją oraz odporność na działanie niskich temperatur (mrozoodporność). Ze względu na dostępne zasoby surowców, najczęściej stosowanymi składnikami głównymi cementu w Polsce, obok klinkieru portlandzkiego (K), są granulowany żużel wielkopiecowy z hutnictwa żelaza (S) i popiół lotny krzemionkowy z energetyki zawodowej (V). Coraz szersze zastosowanie zyskuje także, powszechnie dostępny praktycznie dla każdej cementowni, wapień (LL,L) [1,2]. Z tych względów w programie badawczym skupiono się na właściwościach betonów z cementów o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego (maksymalnie do 65% masy cementu) zawierających składniki główne w następujących układach: klinkier (K) - żużel (S), klinkier (K) – popiół (V), klinkier (K) – wapień (LL) oraz klinkier (K)- żużel (S) – popiół (V) i klinkier (K) – żużel (S) – wapień (LL).

Badawczą część rozprawy poprzedziło studium literaturowe, w którym przedstawiono mechanizmy najbardziej powszechnych rodzajów korozji betonu, a także scharakteryzowano wpływ poszczególnych składników głównych cementu na trwałość betonu. Na podstawie uzyskanych wyników badań własnych dokonano oceny trwałości betonów niskoemisyjnych w odniesieniu do poszczególnych rodzajów korozji będących w zakresie rozprawy: karbonatyzacji, wnikania (penetracji) jonów chlorkowych, korozji stali zbrojeniowej oraz mrozoodporności. Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że przy zachowaniu odpowiednich wytycznych materiałowych i technologicznych możliwe jest ukształtowanie wysokiej trwałości betonów niskoemisyjnych. Główne czynniki to: niski stosunek wodno-cementowy, pielęgnacja wilgotnościowa „młodego” betonu oraz dłuższy czas dojrzewania betonu. W przypadku kształtowania mrozoodporności kluczowe jest odpowiednie jakości napowietrzenie mieszanki betonowej i stwardniałego betonu z wykorzystaniem najnowszej generacji domieszek.

ABSTRACT

This dissertation deals with the durability of concretes made of low-carbon cements with a high content of non-clinker main constituents in the composition, with special attention paid to corrosion caused by carbonation process, resistance to chloride ions penetration, potential to protect reinforcing steel against corrosion and resistance to low temperatures (frost resistance). Due to the available resources of raw materials, the most commonly used main components of cement in Poland, apart from Portland clinker (K), are granulated blast furnace slag from the iron metallurgy (S) and silica fly ash from the power industry (V). Limestone (LL,L), commonly available to basically every cement plant, is also gaining wider use [1,2]. Therefore, the research program focused on concretes made of cements with low Portland clinker content (up to 65%) containing the above-mentioned components in binary systems: clinker (K) - slag (S), clinker (K) – fly ash (V), clinker (K) – limestone (LL) and clinker (K)-slag (S) –fly ash (V) and clinker (K) – slag (S) – limestone (LL). The research program also included the physicochemical characteristics of the cement and concrete components used.

The research part of the dissertation was preceded by a literature study, in which the mechanisms of the most common types of concrete corrosion were presented, as well as the influence of individual non-clinker components of the main cements on concrete durability.

On the basis of the obtained results of own research, the durability of low-emission concretes was evaluated with respect to particular types of corrosion (carbonation, chloride ion penetration, corrosion of reinforcing steel, frost resistance). The conducted research has shown that with appropriate material and technological guidelines, it is achievable to shape high durability of low-emission concretes. The main factors turned out to be a sufficiently low water-cement ratio, moisture care of fresh concrete and a sufficiently long curing time. In the case of frost resistance shaping, aeration of the concrete mixture of sufficient quality was crucial.

1.0. WPROWADZENIE

Współczesne budownictwo nie mogłoby istnieć bez betonu cementowego, który jest najczęściej stosowanym materiałem budowlanym, a jego wynalezienie uznawane jest za jedno z kluczowych zdarzeń, które wpłynęło na rozwój cywilizacji. Wynika to z licznych zalet betonu, do których zalicza się prostota wytwarzania oraz układania, powszechna dostępność składników, możliwość formowania dowolnego kształtu, dobra współpraca ze stalą zbrojeniową (pasywacja), wytrzymałość i trwałość przy względnie niskich kosztach. Mimo wszystkich swoich zalet, beton nie jest materiałem doskonałym. Charakteryzuje się niskim stosunkiem wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie (kruchłość), skurczem w procesie wiązania i twardnienia mogącym prowadzić do zarysowań (spękań), czy podatnością na destrukcyjne oddziaływania fizyczne, chemiczne i biologiczne [3–7].

Podstawowym składnikiem betonu kształtującym jego właściwości jest cement, którego produkcja związana jest z emisją CO₂ oraz stosowaniem nieodnawialnych surowców naturalnych [3]. Produkcja jednej tony klinkieru portlandzkiego powoduje emisję około 800÷900 kg CO₂, a cała branża cementowa w skali globalnej wprowadza do atmosfery około 5÷7% CO₂ wytwarzanego przez cywilizację człowieka [1]. Coraz bardziej restrykcyjne regulacje Unii Europejskiej dotyczące emisji gazów cieplarnianych powodują, że przemysł cementowy dąży do ograniczeń w wytwarzaniu tego gazu [8]. Należy wziąć pod uwagę także fakt, że produkcja klinkieru portlandzkiego jest procesem wysoce energochłonnym, zatem ograniczenie jego udziału w składzie cementu jest korzystne zarówno z ekologicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia. Według CEMBUREAU [9] jednym z najważniejszych działań pozwalających zredukować emisję CO₂ jest szersza produkcja i stosowanie w praktyce budowlanej cementów wieloskładnikowych CEM II ÷ CEM V zgodnych z normą EN 197-1 [10], zawierających w swoim składzie, obok klinkieru portlandzkiego, nieklinkierowe składniki główne. [1,2]. W 2021 roku została ustanowiona przez Komitet Techniczny CEN/TC 51 nowa norma EN 197-5:2021 [11], która rozszerza ilość rodzajów oraz odmian cementów powszechnego użytku. Wprowadzenie cementów CEM II/C-M oraz CEM VI o zwiększonej maksymalnej ilości nieklinkierowych składników głównych w składzie zwiększy gamę cementów o ograniczonej zawartości klinkieru portlandzkiego, będących jednocześnie spoiwami o obniżonej emisyjności na jednostkę wyprodukowanego spoiwa. Jednym z celów europejskiej gospodarki jest zrównoważony rozwój, który spowodował zwiększenie zainteresowania badaniami z zakresu zarówno technologii wykorzystujących składniki niegdyś uważane za odpady, jak i trwałości konstrukcji [12]. Obecnie składniki takie jak żużel wielkopiecowy czy popiół lotny ze spalania pyłu węglowego, uznawane dawniej za produkty uboczne innych procesów przemysłowych, są surowcami niezbędnymi dla współczesnej

technologii betonu i cementu. Ze względu na korzystny wpływ na właściwości mieszanki betonowej oraz stwardniałego betonu, cementy wieloskładnikowe znajdują szerokie zastosowanie w budownictwie [1,3,4]. W związku z coraz intensywniejszym dążeniem do obniżenia emisji CO₂ przez przemysł cementowy, konieczne staje się zwiększanie udziału nieklinkierowych składników głównych w składzie cementów (obniżenie wskaźnika klinkierowego w składzie cementu). Niezbędna jest więc ocena wpływu tych działań na właściwości cementu i betonu w celu zapewnienia odpowiedniej trwałości konstrukcji betonowych wykonanych z nowych rodzajów cementów w warunkach eksploatacji. Jest to obecnie jedno z najważniejszych wyzwań współczesnej technologii betonu.

Na trwałość betonu składa się wiele czynników, takich jak: sposób ułożenia i zagęszczenia mieszanki betonowej, czas i jakość pielęgnacji świeżo zabudowanego betonu, rodzaj środowiska w jakim jest eksploatowany, występujące w konstrukcji obciążenia, czy wreszcie skład mieszanki betonowej oraz rodzaj i jakość składników, z których została przygotowana (przede wszystkim cementu) [13]. Skład mieszanki betonowej powinien być zaprojektowany w sposób umożliwiający wykorzystanie cementu w sposób maksymalnie efektywny. W tym celu należy dążyć do optymalnego obniżenia stosunku wodno-cementowego (w/c) przy zachowaniu odpowiedniej urabialności mieszanki betonowej, co jest możliwe przy zastosowaniu najnowszej generacji domieszek upłynniających. W przypadku betonów z cementów zawierających w swoim składzie nieklinkierowe składniki główne takie jak granulowany żużel wielkopiecowy oraz popiół lotny krzemionkowy niezwykle istotny jest również czas dojrzewania. Uwzględniając właściwości cementów niskoemisyjnych zasadnym jest projektowanie mieszanek betonowych, które zakładane cechy trwałościowe uzyskują po dłuższym okresie dojrzewania wynoszącym 56 lub 90 dni. Takie założenie pozwala ograniczyć przeprojektowanie betonu, czyli zużycie większej ilości cementu niż jest konieczne dla danego zastosowania.

W związku z wyżej wymienionymi czynnikami autor niniejszej rozprawy postanowił podjąć się badań i analiz mających na celu rozszerzenie zakresu wiedzy dotyczącej trwałości betonów niskoemisyjnych oraz sposobów jej kształtowania. W tym celu wykonano badania betonów niskoemisyjnych pod kątem odporności na karbonatyzację, odporności na wnikanie jonów chlorkowych, potencjału do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją oraz mrozoodporności.

2.0. CEL I ZAKRES PRACY DOKTORSKIEJ

Celem niniejszej rozprawy była ocena trwałości betonów niskoemisyjnych wykonanych z cementów zawierających w swoim składzie znaczne (powyżej 35% mas.) ilości nieklinkierowych składników głównych, takich jak: zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (S), popiół lotny krzemionkowy (V) oraz wapień (LL). Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie wpływu redukcji zawartości klinkieru portlandzkiego (obniżenia emisyjności) w składzie cementu na trwałość betonu na korozję wywołaną karbonatyzacją, odporność na wnikanie jonów chlorkowych, oceną potencjału do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją oraz odporność na działanie niskich temperatur (mrozoodporność).

Rozprawa doktorska swoim zakresem obejmuje dwie zasadnicze części: studium literaturowe oraz część doświadczalną (badania własne).

1. Studium literaturowe opisuje:

- uwarunkowania gospodarcze oraz technologiczne determinujące kierunek rozwoju cementów oraz betonów niskoemisyjnych;
- charakterystykę głównych rodzajów korozji kompozytów cementowych takich reakcja alkalia-krzemionka, korozja siarczanowa, karbonatyzacja, korozja chlorkowa (betonu i stali zbrojeniowej), mrozoodporność;
- wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu stosowanych w warunkach krajowych, takich jak: zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (S), popiół lotny krzemionkowy (V) oraz wapień (LL), na poszczególne rodzaje korozji.

2. Część doświadczalna zawiera:

- charakterystykę właściwości składników cementów oraz betonów stosowanych w badaniach;
- ocenę odporności betonów niskoemisyjnych na karbonatyzację oraz wpływ na ten rodzaj korozji ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu, czasu dojrzewania i pielęgnacji oraz stosunku wodno-cementowego;
- określenie odporności betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych oraz wpływ czasu dojrzewania i czasu pielęgnacji na ten rodzaj korozji;
- określenie wpływu karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych;
- ocenę potencjału betonów niskoemisyjnych do zabezpieczenia stali zbrojeniowej przed korozją w warunkach oddziaływania karbonatyzacji przy zastosowaniu korozymetrii rezystancyjnej;

- ocenę mrozoodporności zwykłej oraz mrozoodporności w obecności soli odładzających betonów niskoemisyjnych oraz wpływ na ten rodzaj korozji: czasu dojrzewania, jakości (mikrostruktury) napowietrzenia, sposobu napowietrzenia (napowietrzenie domieszką napowietrzającą oraz przy zastosowaniu mikrosfer polimerowych).

3.0. STUDIUM LITERATUROWE

Niniejsze studium literaturowe swoim zakresem obejmuje problematykę emisji CO₂ towarzyszącej produkcji cementu i betonu oraz wskazanie na możliwość jej dalszej redukcji. Skupiono się na analizie szerszych możliwości wykorzystania nieklinkierowych składników głównych w składzie cementów dla potrzeb współczesnego budownictwa z uwzględnieniem zagadnień związanych z trwałością betonu.

3.1. Czynniki determinujące konieczność ograniczenia emisji CO₂ przez przemysł cementowy i betonowy

Światowa produkcja cementu w roku 2019 wyniosła około 4,1 miliarda Mg [14]. Produkcja 1 Mg klinkieru portlandzkiego pochłania około 1,7 Mg zasobów naturalnych, głównie wapienia oraz margla, podstawowe surowce do wypału klinkieru portlandzkiego. W związku z tym, w wyniku procesu wypalania klinkieru portlandzkiego, w piecu obrotowym uwalniane są do atmosfery ogromne ilości CO₂ powstającego na skutek termicznej dekalcytacji wsadu materiałowego (ok. 60% emitowanej ilości CO₂), głównie z węglanu wapnia, zgodnie z reakcją (1) oraz emisji CO₂ ze spalania paliwa (ok. 40% emitowanej ilości CO₂). Wkład w emisyjność produkcji cementu mają również źródła pośrednie: transport oraz energia elektryczna, głównie zużywana procesie przemiału cementu [1,9,15–17]. Dekalcytacji węglanu wapnia powoduje powstanie 0,79 Mg CO₂ na każdy Mg wyprodukowanego CaO [18].



Przemysł cementowy jest jednym z większych globalnych emitentów CO₂. Szacuje się, że odpowiada on za 7,4% światowej emisji oraz 5,0% emisji krajów OECD [16,19]. Komfort cywilizacyjny człowieka zapewnia produkcja 300-500 kg cementu rocznie na jedną osobę, co w połączeniu ze światowymi tendencjami demograficznymi oraz urbanistycznymi, zapewnia stały wzrost zapotrzebowania na ten materiał wiążący [20]. Jednocześnie nieustannie rosnące wymagania środowiskowe zmuszają przemysł cementowy do ciągłego dążenia do redukcji emisji gazów cieplarnianych oraz pyłów. Szczególny duży nacisk na ograniczenie emisyjności kładzie Unia Europejska, która wprowadziła kompleksową strategię dekarbonizacji, tzw. Europejski Zielony Ład (The European Green Deal) [8]. Zakłada on, że do roku 2050 Europa będzie zerowym emitentem netto gazów cieplarnianych [8]. Jednym z kluczowych działań mających doprowadzić do neutralności klimatycznej Unii Europejskiej jest system handlu uprawnieniami do emisji (EU ETS [21]). System wprowadza limit łącznych emisji niektórych gazów cieplarnianych i obejmuje energochłonne instalacje oraz zakłady przemysłowe, w tym cementownie. W ramach wyznaczonego limitu firmy otrzymują bezpłatny pakiet emisji, po

przekroczeniu którego zmuszone są do kupna dodatkowych uprawnień, co generuje znaczące koszty [8,21–23].

Ograniczenie emisyjności w przypadku przemysłu cementowego jest zadaniem niezwykle trudnym, ponieważ produkcja podstawowego składnika cementu – klinkieru portlandzkiego, nierozłącznie wiąże się z emisją CO₂, wynoszącą około 840 kg CO₂ na Mg klinkieru [24]. Ceny uprawnień do emisji CO₂ w ostatnich latach rosną bardzo dynamicznie (rys.1), co bezpośrednio wpływa na koszty produkcji cementu oraz konkurencyjność całego sektora. Szacuje się, że w roku 2020 koszty polskich cementowni związane z zakupem praw do emisji CO₂ wyniosły blisko 90 mln euro [25].



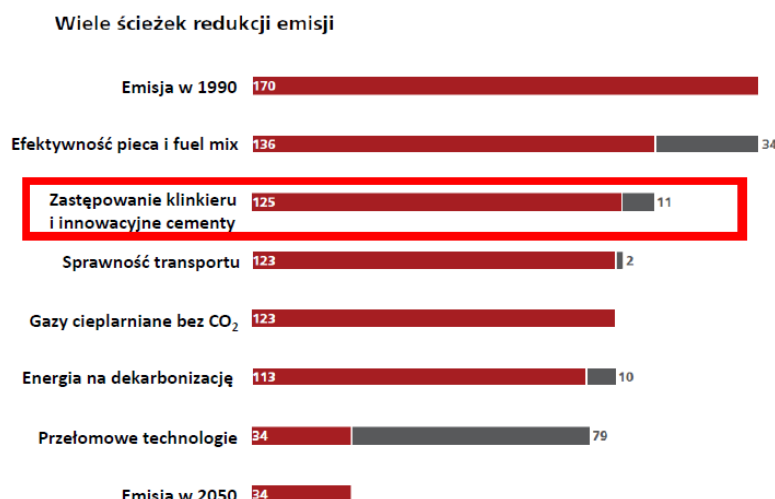
Rys. 1. Zmiany ceny (w euro) europejskich uprawnień do emisji 1 Mg CO₂ (kwiecień 2017 – kwiecień 2022) [26]

3.1.1. Możliwości ograniczenia emisji CO₂ przy produkcji cementu

Przemysł cementowy ma dwie główne możliwości na ograniczenie emisji CO₂ [18,23,27,28]:

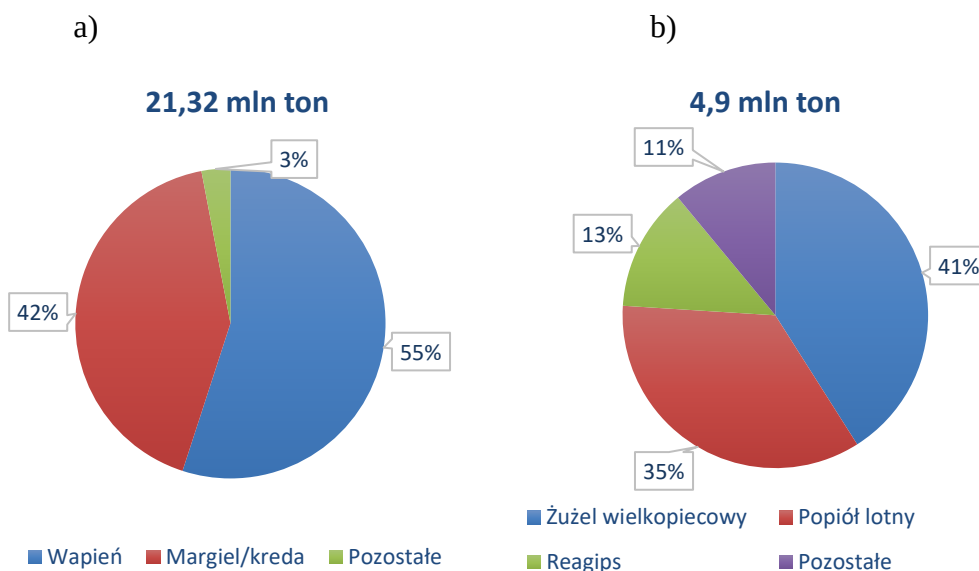
- zmniejszenie emisyjności z procesu wypalania klinkieru portlandzkiego poprzez modyfikację wsadu surowcowego oraz szersze stosowanie paliw alternatywnych lub paliw niewęglowych, np. wodoru [29];
- obniżenie zawartości wysokoemisyjnego klinkieru portlandzkiego w składzie cementów – większa produkcja i stosowanie w budownictwie niskoemisyjnych cementów CEM II÷CEM VI zgodnych z normami PN-EN 197-1 [10] i PN-EN 197-5 [11].

Znajduje to odzwierciedlenie w dokumencie opracowanym przez Europejskie Stowarzyszenie Cementu CEMBUREAU [9], który klasyfikuje ścieżki redukcji emisji CO₂ wraz z szacunkami, co do wkładu poszczególnych działań w ogólną redukcję, co przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Możliwości redukcji emisji CO₂ w przemyśle cementowym wg. CEMBUREAU [9]

Produkcja cementów wieloskładnikowych pozwala na obniżenie emisji CO₂ przypadającej na jednostkę produktu końcowego. Dotychczas w Polsce do produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II÷CEM V najczęściej wykorzystywanymi nieklinkierowymi składnikami głównymi są produkty uboczne procesów przemysłowych - granulowany żużel wielkopiecowy z hutnictwa żelaza (S) i popiół lotny krzemionkowy z energetyki zawodowej (V) (rys. 3). Coraz większe zastosowanie ma wapień (LL), który obecnie jest szeroko stosowanym składnikiem głównym cementu, zarówno w Europie, jak i na świecie [1,2,16,27,30,31].



Rys. 3. Surowce przemysłu cementowego: a) surowce naturalne wykorzystywane do produkcji klinkieru portlandzkiego w Polsce w 2018 r.; b) surowce wtórne wykorzystywane do produkcji cementu w Polsce [25].

Szersze stosowanie wapienia LL może być rozwiązaniem na problem coraz większego deficytu popiołów lotnych V i granulowanego żużla wielkopiecowego S w Polsce, które to składniki ze względu na zmiany zarówno w polskim mix'ie energetycznym [32]), jak

i redukowaną produkcję europejskiego przemysłu hutniczego, będą dostępne w limitowanej ilości [166]. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym rozwojowi stosowania wapienia, jako składnika głównego cementu, jest fakt, że większość dostępnych krajowych złóż wapienia, spełnia wymagania normy PN-EN 197-1 [10,33].

Celem zwiększenia możliwości stosowania nieklinkierowych składników głównych w składzie cementu, Komitet Techniczny CEN/TC opracował normę EN 197-5:2021[11], która rozszerza ilość rodzajów oraz odmian cementów powszechnego użytku. W normie pojawiają się nowe rodzaje cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/C-M o minimalnej zawartości klinkieru portlandzkiego wynoszącej 50% oraz CEM VI o minimalnym udziale klinkieru portlandzkiego w składzie nie przekraczającym 35%. Skład nowych rodzajów cementów zamieszczono w tabeli 1. Wprowadzenie nowych rodzajów cementów CEM II/C-M oraz CEM VI zwiększy gamę cementów o zmniejszonej zawartości klinkieru portlandzkiego o obniżonej emisyjności na jednostkę wyprodukowanego cementu. Co więcej, aktualnie trwają prace nad wprowadzeniem kolejnych nowych rodzajów cementów powszechnego użytku, które, poza aktualnie stosowanymi nieklinkierowymi składnikami głównymi, mają zawierać w swoim składzie frakcje pylaste pochodzące z recyklingu betonu. Proponowane składy nowych cementów (tabela 2) ujęte są w projekcie nowej normy prEN 197-6 [34].

Innymi działaniami podejmowanymi przez przemysł cementowy, mającymi na celu ograniczenie emisji dwutlenku węgla przy produkcji cementu są [27,35]:

- dążenie do optymalizacji wydajności pieców cementowych;
- eliminacja metody mokrej produkcji cementu na rzecz metody suchej;
- optymalizacja gospodarowania energią elektryczną – modernizacja oraz optymalizacja linii produkcyjnych wykorzystując najnowsze technologie;
- szersze stosowanie paliw alternatywnych, ograniczając ilość wykorzystanego węgla oraz innych paliw kopalnych;
- szersze stosowanie gazu ziemnego w miejsce pyłu węglowego, a w przyszłości stosowanie paliw wodorowych;
- szersze wykorzystywanie do produkcji klinkieru surowców odpadowych zawierających tzw. niewęglanowe związki wapnia (wapno pokarbidowe, popioły lotne wapienne, żużle stalownicze, itp.);
- wychwytywanie dwutlenku węgla przed uwolnieniem do atmosfery i lokowanie w postaci ciekłej pod ziemią lub wykorzystanie w innych technologiach.

Tabela 1. Cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/C-M oraz cementy wieloskładnikowe wg EN 197-5 [11]

Wieloskładnikowe wg EN 157-3 [11]													
Główne rodzaje cementu	Nazwa rodzaju cementu powszechnego użytku		Skład [% masy]										Składniki drugorzędne
			Składniki główne										
			Klinkier	Żużel wielkopiecowy	Pył krzemi onkow y	Pucolana		Popiół lotny		Łupek palony	Kamień wapienny		
						naturalna	naturalna wypalana	krzemi onkow y	wapie nny				
			K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM II	Cement portlandzki wieloskładni kowy ^d	CEM II/C-M	50-64	<-----36-50----->									0-5
CEM VI	Cement wieloskładni kowy	CEM VI (S-P)	35-49	31-59	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM VI (S-V)	35-49	31-59	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM VI (S-L)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM VI (S-LL)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5

^d – liczba głównych składników innych niż klinkier jest ograniczona do dwóch i te składniki główne należy deklarować poprzez odpowiednie oznaczenie cementu

Tabela 2. Cementy portlandzkie i portlandzkie wieloskładnikowe zawierające w składzie pyły z recyklingu betonu wg prEN 197-6 [34]

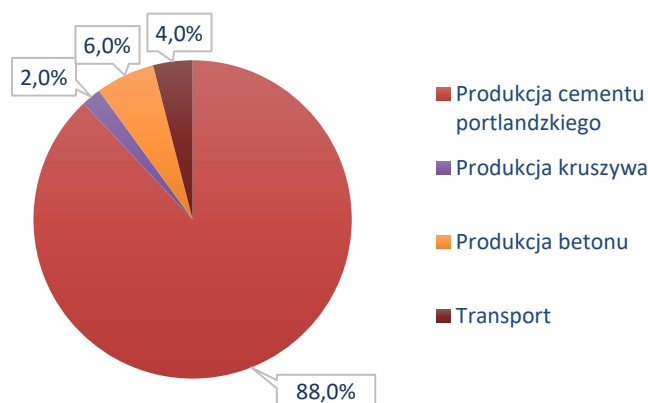
Główne rodzaje cementu	Nazwa rodzaju cementu powszechnego użytku		Skład [% masy]										Składniki drugorzędne	
			Składniki główne											
			Klinkier	Pyły z recyklingu	Żużel wielkopiecowy	Pył krzemi onkowy	Pucolana		Popiół lotny		Łupek palony	Wapień		
							naturalna	naturalna wypalana	krzemi onkowy	wapienny				
K	R	S	D	P	Q	V	W	T	L ^c	LL ^c				
CEM II	Cement portlandzki pyłowy	CEM II/A-R	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cement wieloskładnikowy ^d	CEM II/A-M	80-88	6-14	<-----6-14----->								0-5	
		CEM II/B-M	65-79	6-20	<-----6-29----->								0-5	
		CEM II/C-M	50-64	6-20	<-----16-44----->								0-5	

^c – w przypadku stosowania wapienia, proporcja sumy wapienia i pyłu z betonu z recyklingu (suma L, LL i R) jest ograniczona do 6-20% masy

^d – liczba głównych składników innych niż klinkier jest ograniczona do dwóch i te składniki główne należy deklarować poprzez oznaczenie cementu

3.1.2. Możliwości ograniczenia emisji CO₂ przy produkcji betonu

Beton w porównaniu do innych materiałów budowlanych charakteryzuje się niskim śladem węglowym mieszczącym się w przedziale 140 - 310 kg ekwiwalentu CO₂ przypadającego na 1 m³ mieszanki betonowej [36]. W związku z tym możliwości redukcji emisji CO₂ w procesie produkcji betonu są zdecydowanie mniejsze niż ma to miejsce w przypadku cementu. Wynika to z faktu, że zdecydowana większość emisji przypadająca na jednostkę wyprodukowanego betonu pochodzi właśnie z produkcji cementu, co zobrazowano na rysunku 4. Nie oznacza to jednak, że nie ma innych możliwości obniżenia emisji CO₂ pochodzącej z produkcji betonu niż tylko stosowanie cementów niskoemisyjnych CEM II÷CEM VI.

Rys. 4. Emisja CO₂ pochodząca z produkcji betonu [37]

Możliwe jest wyróżnienie kilku działań pozwalających na ograniczenie emisji CO₂ przy produkcji betonu. Zaliczyć do nich można [16]:

- poprawę efektywności wykorzystania cementu;
- wykorzystanie pyłów wypełniających do redukcji ilości cementu w składzie betonu oraz optymalizacja stosu okruszowego kruszywa;
- szersze stosowanie nowoczesnych i efektywnych domieszek chemicznych do betonu;
- szersze stosowanie betonów wysokowytrzymałościowych w budownictwie;
- optymalizacja zużycia cementu na etapie projektowania konstrukcji oraz wykonawstwa;
- automatyzacja węzłów betoniarskich i rozwój techniki mieszania;
- zwiększenie trwałości betonu;
- usprawnienie procesów normalizacyjnych.

Poprawa efektywności wykorzystania cementu – jedną z głównych przyczyn ograniczających szersze stosowanie w skali przemysłowej cementów o wysokim udziale nieklinkierowych składników głównych jest wolny rozwój wytrzymałości wczesnych (szczególnie w okresach niskich temperatur). Rozwiązaniem może być drobniejszy przemiał cementu, natomiast istotne jest znalezienie odpowiedniego kompromisu pomiędzy stopniem rozdrobnienia cementu a zachowaniem odpowiedniej urabialności. Niemniej jednak istnieje szerokie pole do poprawy efektywności wykorzystania cementów niskoklinkierowych poprzez optymalizację rozkładu wielkości ziaren jego składników głównych (osobny przemiał). W Europie ponad połowa produkowanego cementu używana jest na konstrukcje bez zbrojenia stalowego, w związku z czym istnieje wysoki potencjał do stosowania mieszanek betonowych z cementami o niskiej zawartości klinkieru bez ryzyka wystąpienia problemów trwałościowych (korozji stali zbrojeniowej). Z drugiej strony stosowanie w betonie cementów niskoemisyjnych wymaga szczególnej uwagi w przypadku konstrukcji ze zbrojeniem stalowym ze względu na bezpieczeństwo użytkowania oraz wymagania trwałościowe [16,38–40]. Poprawa efektywności wykorzystania cementu oznacza również mniejszą ilość cementu w 1 m³ betonu przypadającą na 1 MPa otrzymywanej wytrzymałości (wskaźnik „binder intensity”). Szacuje się minimalne zużycie cementu dla betonów mających wytrzymałość powyżej 60 MPa, po 28

dniach dojrzewania, na 5 kg/m³/MPa. Wraz ze spadkiem wytrzymałości betonu „binder intensity” wzrasta. Dla betonu o wytrzymałości 20 MPa obserwowane minimum wynosi około 13 kg cementu/m³/MPa, przy średnim zużyciu na poziomie 8 kg/m³/MPa [41].

Wykorzystanie pyłów wypełniających do redukcji ilości cementu w składzie betonu oraz optymalizacja stosu okruszowego - optymalizacja składu betonu poprzez maksymalne zwiększenie szczelności stosu okruszowego, a tym samym zmniejszenie jego końcowej porowatości. To właśnie ta końcowa porowatość mieszanki betonowej jest wypełniana przez zaczyn cementowy, dlatego optymalizacja stosu okruszowego kruszywa zmniejsza ilość cementu wymaganą dla danej wytrzymałości na ściskanie [42], ale ma również zasadnicze znaczenie dla urabialności. Możliwe jest zastąpienie części cementu drobnymi wypełniaczami i utrzymanie podobnej objętości zaczynu ze względu na urabialność. Niestety producentom betonu prościej jest stosować tylko jeden drobny wypełniacz, którym jest cement (dostępność silosów na wytwórniach jest ograniczona). Drugim powodem, który utrudnia optymalizację mieszanki, jest podaż odpowiedniej ilości kruszyw dobrej jakości, która staje się często dużym problemem. Kruszywa to surowce lokalne, dlatego też jeśli lokalni producenci nie są w stanie zapewnić kruszyw o odpowiednim uziarnieniu, nie będzie możliwe zaprojektowanie zoptymalizowanego stosu okruszowego, co z kolei spowoduje potrzebę stosowania większych ilości cementu, aby osiągnąć niezbędne kryteria wytrzymałości (trwałości) i urabialności. Szacuje się, że optymalizacja stosu okruszowego mieszanki kruszyw pozwala zaoszczędzić do 10% cementu w mieszance betonowej. Połączenie właściwego rozkładu ziarnowego z domieszkami dyspergującymi może pozwolić na zredukowanie ilości cementu do 4-5kg/m³/MPa z 8kg/m³/MPa dla wytrzymałości na ściskanie 30MPa [41].

Rozwój technologii domieszek chemicznych do betonu – jednym ze sposobów na redukcję cementu jest szersze zastosowanie efektywnych domieszek chemicznych. Domieszki poprawiające reologię (plastyfikatory i superplastyfikatory) zmniejszają zapotrzebowanie na wodę, a tym samym pozwolą na zmniejszenie ilości cementu przy zachowaniu podobnej urabialności i wytrzymałości [4,43]. Obecnie w Europie 80% mieszanek betonowych i prefabrykatów jest modyfikowanych domieszkami. Chociaż oszczędności są niewielkie, Cembureau oszacował, że poprawa wykorzystania domieszek może zmniejszyć potencjał betonu do globalnego ocieplenia od 10 do 20% [16]. Przykładem pozytywnych rozwiązań jest stosowanie domieszek napowietrzających, które jednocześnie poprawiają reologię i mrozoodporność betonu, co automatycznie przekłada się na wzrost trwałości betonu. Zastosowanie środków przyspieszających wiązanie i twardnienie pozwala z kolei zmniejszyć problem z wolnym przyrostem wytrzymałości przez cementy o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego w składzie (szczególnie w okresach obniżonych temperatur). Wśród opracowanych domieszek chemicznych do betonu znaleźć można również inhibitory korozji stali zbrojeniowej, które skutecznie wydłużają żywotność konstrukcji betonowych wykonanych z użyciem niskoemisyjnych cementów wieloskładnikowych [4].

Optymalizacja zużycia cementu na etapie projektowania konstrukcji oraz wykonawstwa – możliwe są oszczędności zużywanego cementu już na etapie projektowania z uwzględnieniem cyklu życia i warunków eksploatacji konstrukcji, czyli wybór adekwatnych

klas ekspozycji i wytrzymałości na ściskanie. W rzeczywistości inżynierowie i projektanci pracujący nad projektem często określają tylko jedną klasę ekspozycji betonu, która będzie najbardziej zachowawczą i jednocześnie przeprojektowaną. Jednak w przypadku budowy domu, beton zewnętrzny i beton wewnętrzny nie podlegają tym samym ograniczeniom. Przykładowo, jeśli dom jest budowany z rozróżnieniem między betonem wewnątrz budynku, gdzie wystarczająca jest klasa ekspozycji XC1 i klasa wytrzymałości na ściskanie C16/20, a betonem narażonym na działanie czynników atmosferycznych (XC4, C25/30), można zaoszczędzić 20 kg cementu na metr sześcienny betonu w porównaniu z rozwiązaniem, w którym cały beton będzie określony poprzez górne kryterium dla klasy środowiska XC4. Rozważyć należy również możliwość optymalizacji projektowej uwzględniającą stosowanie wyższej klasy wytrzymałości betonu w celu redukcji przekroju elementu, co pozwala na oszczędność kruszywa, cementu oraz stali zbrojeniowej w ujęciu nie tyle na 1 m³ mieszanki betonowej, co całej konstrukcji. Szacuje się, że osobnym aspektem są różnice pomiędzy ilością cementu w składzie betonu wynikające z norm, a realne ilości dozowane przez producentów mieszanek betonowych. Produkowane betony towarowe zazwyczaj zawierają zbyt dużo cementu [44], co można tłumaczyć tym, że producenci chcą zmniejszyć ryzyko i dają sobie znaczny margines błędu (na poziomie 20%) lub chcą mieć pewność, że beton osiągnie odpowiednią wytrzymałość, nawet z niekontrolowanym dodatkiem wody na placu budowy. Rozwiązaniem może być bardziej wyszkolony personel, zarówno betoniarni, jak i wykonawcy danej konstrukcji (obiektu budowlanego), który znając podstawowe zasady technologii betonu (wpływ w/c, działanie domieszek) pozwoliłby przyjmować producentom mniejszy margines ryzyka dla projektowanych mieszanek betonowych. Warto również wspomnieć o przechowywaniu cementu. Ograniczenie stosowania cementu workowanego oraz używanie prostych mieszalników na budowach pozwoliłoby na zmniejszenie nieefektywnego stosowania cementu. Niewłaściwe magazynowanie cementu workowanego może prowadzić do utraty przez cement jego właściwości (wiązanie najdrobniejszych ziaren cementu wynikające z higroskopijności cementu).

Zwiększenie trwałości betonu – zapewnienie odpowiedniej trwałości betonu zabudowanego w konstrukcji w projektowanym okresie jej użytkowania pozwala na ograniczenie zużycia betonu potrzebnego na wykonanie niezbędnych renowacji. Im dłuższy okres funkcjonowania konstrukcji bez wystąpienia korozji, tym sumaryczny koszt jej eksploatacji jest mniejszy (szerzej omówiono to zagadnienie w rozdziale 3.2).

Usprawnienie procesów normalizacyjnych – przemysł cementowy nieustannie dąży do udoskonalania wykorzystywanych technologii, w tym tych mających na celu ograniczenie emisji CO₂. Na przeszkodzie w szybkim wprowadzaniu innowacji do przemysłowego zastosowania najczęściej stoją kwestie normalizacyjne. W przemyśle cementowo-betonowym jest ona realizowana w trzech etapach: cement → beton → specyfikacja techniczna. Często występuje brak komunikacji pomiędzy tymi poziomami. Dominującą rolę odgrywają normy europejskie EN oraz amerykańskie ASTM. Pomocnym rozwiązaniem w aktualnym systemie może być system Krajowych Ocen Technicznych wydawanych dla jednoznacznie zidentyfikowanego wyrobu budowlanego od określonego producenta. Dlatego specyfikujący

i projektanci konstrukcji powinni śledzić i szerzej wdrażać nowe rozwiązania (normy) mające na celu redukcję emisji CO₂ związanej z rodzajem stosowanego cementu.

3.2. Trwałość betonu w konstrukcjach betonowych

Trwałość betonu jest obecnie jednym z najważniejszych i najbardziej rozległych zagadnień technologii betonu i stanowi temat licznych opracowań oraz publikacji [40,45–49]. Rozumie się przez nią odporność kompozytów cementowych na destrukcyjne oddziaływanie środowiskowych czynników fizycznych, chemicznych oraz fizykochemicznych w czasie eksploatacji [13]. Na skutek jednoczesnych oddziaływań środowiskowych oraz eksploatacyjnych w konstrukcjach betonowych mogą wystąpić nieodwracalne zmiany. Poza bezpośrednimi obciążeniami mechanicznymi przyczyniają się do nich złożone oddziaływania fizyczne oraz chemiczne. Zmiany te obejmują niszczenie materiałów wchodzących w skład obiektu budowlanego, pogorszenie właściwości konstrukcyjnych oraz postępującą akumulację uszkodzeń, co może wpłynąć na użyteczność i nośność konstrukcji, a w konsekwencji zagrozić bezpieczeństwu użytkowania [38].

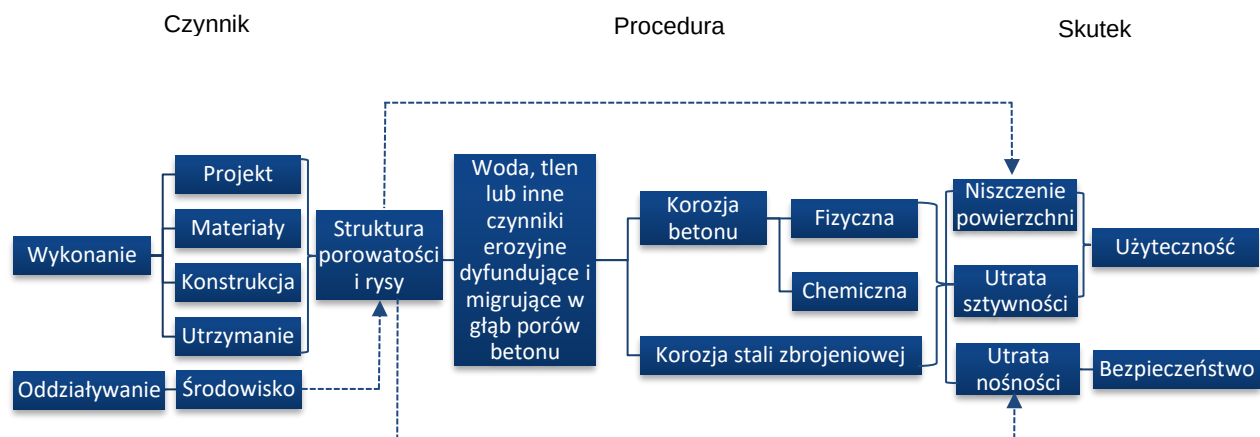
Konstrukcję budowlaną uznaje się za trwałą, gdy przez cały projektowany okres eksploatacji (*ang.* „service life”) spełnia założone właściwości użytkowe, zapewniając przy tym maksymalny poziom bezpieczeństwa, przy jednoczesnych niskich kosztach utrzymania. Warunek ten musi zostać spełniony w warunkach pracy konstrukcji, tj. pod wpływem działania czynników korozyjnych występujących w danym środowisku. Czas eksploatacji jest to czas, po którym konstrukcja osiąga graniczny stan użyteczności określony przez odpowiednie kryterium, np. ubytek wytrzymałości, masy, ugięcia i inne. Konstrukcja betonowa może jeszcze istnieć po osiągnięciu granicznego stanu użyteczności do momentu całkowitej destrukcji nazywanego czasem życia (*ang.* „life time”) [13,45,50].

Rangę problemu trwałości betonu obrazuje fakt, że na świecie rocznie wbudowuje się beton w przeróżne konstrukcje w ilości około 30 mld ton [51]. Brak odpowiedniej trwałości konstrukcji prowadzi do jej niszczenia, czego konsekwencją jest pogorszenie właściwości użytkowych całego obiektu budowlanego. Skutkiem jest zmniejszenie bezpieczeństwa użytkowania oraz jakości życia (dostępność infrastruktury), a także konieczność przeprowadzania prac naprawczych, co generuje znaczne koszty [39]. Prognozy z końca XX wieku zakładały, że w samych Stanach Zjednoczonych łączne koszty renowacji tylko obiektów mostowych wyniosą około 100 mld. USD [48], a koszty związane z utrzymaniem samych mostów drogowych sięgają 8,3 mld. USD [52]. Mehta i Monteiro w swojej pracy [6] podają natomiast, że w krajach rozwiniętych tylko 60% wszystkich środków przeznaczonych na budownictwo jest przeznaczane na budowę nowych obiektów, a 40% na eksploatację i renowację już istniejących. Należy pamiętać, że poza kosztami bezpośrednimi, renowacje obiektów infrastrukturalnych generują koszty pośrednie, takie jak utrata wydajności, korki na drogach, czy negatywny wpływ na środowisko naturalne ze względu na zwiększone zużycie energii i materiałów [39].

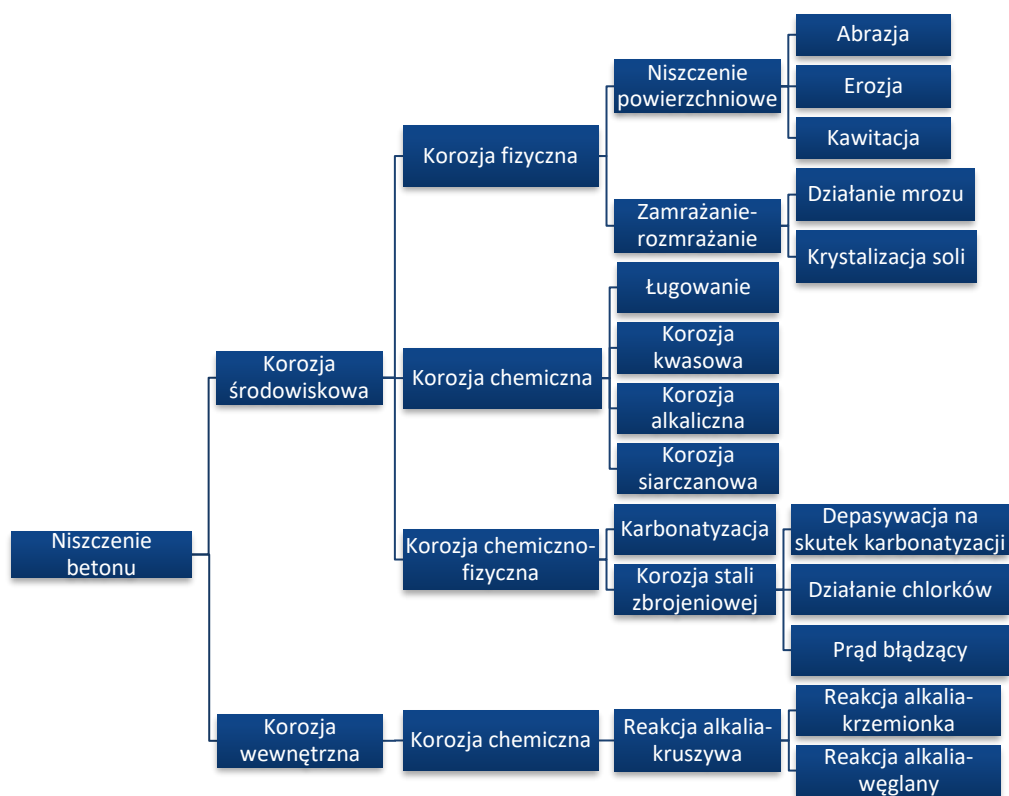
3.2.1. Czynniki kształtujące trwałość betonu

Trwałość konstrukcji betonowej zależy od wielu czynników, do których zalicza się odpowiedni projekt w zależności od przeznaczenia, jakość wykonawstwa oraz przestrzegania sztuki budowlanej, jakość stosowanych materiałów oraz odpowiednie użytkowanie

i utrzymanie obiektu, jak i od oddziaływań środowiskowych, w jakich konstrukcja jest eksploatowana (rys. 5). Niszczenie konstrukcji betonowej zawsze inicjowane jest przez materiały wchodzące w jej skład, tj. beton lub stal zbrojeniową. Może to być np. samoistne niszczenie na skutek reakcji alkalia-krzemionka (ASR), ale najczęściej spowodowane jest to agresją środowiskową, taką jak karbonatyzacja, cykliczne zamrażanie-rozmrażanie, korozja chemiczna, czy korozja stali zbrojeniowej. Agresję środowiskową najczęściej dzieli się na fizyczną oraz chemiczną, chociaż oba działania zwykle zachodzą jednocześnie, czego najlepszym przykładem jest korozja stali zbrojeniowej. Jest to proces chemiczny, ale dyfuzja jonów chloru i tlenu, niezbędnych czynników do zajścia zjawiska, ma podłoże fizyczne. Schematyczny podział przyczyn niszczenia konstrukcji betonowej przedstawiono na rys. 6. Przedstawiona na rys. 6 klasyfikacja jest pewnym uproszczeniem, ponieważ w realnych warunkach eksploatacji degradacja przebiega najczęściej na skutek działania więcej niż jednego czynnika, co ujawniają wyniki badań już zniszczonych konstrukcji betonowych. Jednym z przykładów występowania takich czynników może być środowisko morskie, gdzie jednocześnie na konstrukcję może oddziaływać mróz, powodujący powstawanie pęknięć na skutek naprzedniennych cykli zamrażania/rozmrażania, umożliwiających wnikanie do wnętrza konstrukcji innych mediów korozyjnych. Kolejne czynniki to krystalizacja soli, korozja stali, czy reakcja ASR, która jest przykładem niszczenia wewnętrznego, ale do jej przebiegu niezbędna jest wilgoć pochodząca ze środowiska [53–55].



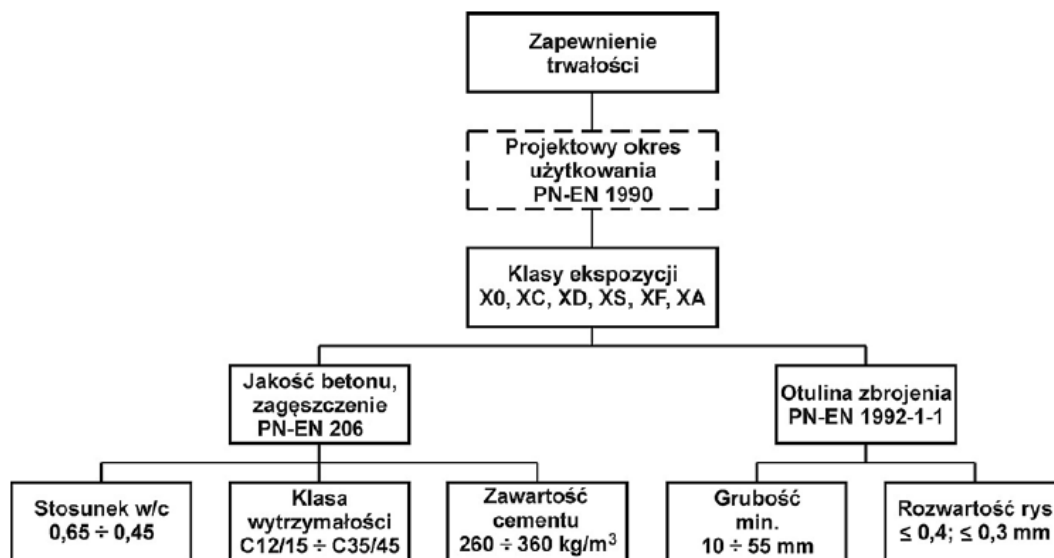
Rys. 5. Niszczenie konstrukcji żelbetonowych [38]



Rys. 6. Klasyfikacja przyczyn niszczenia betonu [38]

3.2.2. Trwałość konstrukcji betonowych w ujęciu normowym

Projektowanie konstrukcji betonowych, poza ustaleniem obciążeń mechanicznych, musi określać przyszłe warunki środowiskowe, w których będzie pracować konstrukcja. Wytyczne dotyczące projektowania konstrukcji ujęto w Eurokodzie 2 [56], które w powiązaniu z wytycznymi normy PN-EN 206+A1:2016 [57] mają zapewnić odpowiedni poziom trwałości konstrukcji (rys. 7). Zabezpieczeniem betonu przed korozją, w ujęciu europejskich dokumentów normatywnych, jest ochrona materiałowo-strukturalna polegająca na jakościowym i ilościowym doborze składników oraz kształtowaniu odpowiedniej mikrostruktury i struktury betonu [45].



Rys. 7. Schemat zapewniania trwałości konstrukcji żelbetonowych wg norm PN-EN 206 [57] oraz PN-EN 1992-1-1 [56], [58]

Norma PN-EN 206 [57] wraz z krajowym uzupełnieniem PN-B-06265 [59] wprowadzają klasyfikację warunków środowiskowych w jakich pracuje zabudowany beton, nazywaną klasami ekspozycji (tabela 2). Klasyfikacja, w zależności od agresywności środowiska, wprowadza wytyczne dotyczące składu oraz właściwości mieszanki betonowej i betonu stwardniałego, mające w założeniu zapewnić minimalny okres użytkowania konstrukcji betonowej wynoszący 50 lat. Wymagania te obejmują (tabela 3):

- minimalną klasę wytrzymałości na ściskanie betonu;
- maksymalny stosunek wodno-cementowy;
- minimalną zawartość cementu na 1m^3 betonu oraz w wybranych klasach ekspozycji;
- minimalną zawartość powietrza w przypadku betonów narażonych na agresję mrozową;
- właściwości zastosowanego kruszywa oraz cementu.

Przytoczone wytyczne znajdują odzwierciedlenie w tradycyjnym podejściu do kształtowania trwałości betonu zakładającym, że zapewnienie odpowiedniego poziomu szczelności jest kluczowe dla zapewnienia wysokiej trwałości. Uwzględniają one również współczesne podejście do problemu zapewnienia mrozoodporności betonu poprzez odpowiednie napowietrzenie mieszanki betonowej. W przypadku środowiska agresywnego chemicznie (siarczany, korozja alkaliczna) norma PN-EN 206+A1:2016 [57] stawia wymaganie stosowania cementów o właściwościach specjalnych [3,6,46,47,60–62]. Czynnikiem kształtującym trwałość, niezwiązanym bezpośrednio z technologią betonu, jest opisana w normie Eurokod 2 [56] grubość otuliny. Otuliną określaną jest odległość zewnętrznej powierzchni zbrojenia stalowego do najbliższej powierzchni betonu. Jest ona tzw. „buforem” zabezpieczającym powierzchnię stali zbrojeniowej przed działaniem środowiska zewnętrznego [40]. Zgodnie z Eurokodem 2 [56] minimalne otulenie powinno zapewnić konstrukcji bezpieczne przekazywanie sił przyczepności, ochronę stali przed korozją oraz odpowiednią

odporność ogniową w całym projektowanym okresie użytkowania konstrukcji żelbetowej, bez istotnego obniżenia jej przydatności lub nadmiernych, nieprzewidzianych kosztów utrzymania. Minimalne otulenie zbrojenia wyznaczane jest przy uwzględnieniu klas ekspozycji oraz klas konstrukcji. Jest to czynnik niezwykle istotny, ponieważ nawet w najbardziej agresywnych środowiskach za degradację konstrukcji żelbetonowej odpowiada nie tyle korozja samego betonu, co raczej elektrochemiczna korozja stali zbrojeniowej [7,38]. W pracy [63] zestawiono wszystkie wytyczne zawierające się w Eurokodach 0, 1 oraz 2 dotyczące wymagań odnośnie jakości betonu i otulenia zbrojenia w zależności od przewidzianego środowiska pracy konstrukcji żelbetowej (tabela 4). Zauważyć można prostą zależność, że wraz ze wzrostem grubości otulenia maleją wymagania dotyczące jakości stosowanego betonu.

Tabela 3. Klasy ekspozycji wraz z wymaganiami dotyczącymi betonu według PN-B-06265:2018-10 [59]

Klasa ekspozycji		Środowisko	Maks. w/c	Min. zawartość cementu [kg/m ³]	Min. klasa betonu	Minimalna zawartość powietrza [%]	Inne wymagania	Przykład występowania klas ekspozycji
Brak agresji	X0	Nieagresywne	-	-	C8/10	-	-	Beton wewnątrz budynków o bardzo niskiej wilgotności powietrza.
Karbonatyzacja	XC1	Suche lub stale mokre	0,70	260	C16/20	-	-	Beton wewnątrz budynków o niskiej wilgotności powietrza Beton stale zanurzony w wodzie.
	XC2	Mokre, sporadycznie suche	0,65	280	C16/20	-	-	Powierzchnie betonu narażone na długotrwały kontakt z wodą. Najczęściej fundamenty.
	XC3	Umiarkowanie wilgotne	0,6	280	C20/25	-	-	Beton wewnątrz budynków o umiarkowanej lub wysokiej wilgotności powietrza. Beton na zewnątrz osłonięty przed deszczem.
	XC4	Cyklicznie mokre i suche	0,55	300	C25/30	-	-	Powierzchnie betonu narażone na kontakt z wodą, ale nie jak w klasie ekspozycji XC2.
Chlorki pochodzące z wody morskiej	XS1	Sole zawarte w powietrzu	0,50	300	C30/37	-	-	Budowle zlokalizowane na wybrzeżu lub w jego pobliżu.
	XS2	Stale zanurzenie	0,45	320	C35/45	-	-	Elementy budowli morskich.
	XS3	Strefy pływów, rozbryzgów i aerozoli	0,45	340	C35/45	-	-	Elementy budowli morskich.
Chlorki nie pochodzące z wody morskiej	XD1	Umiarkowanie wilgotne	0,55	300	C30/37	-	-	Powierzchnie betonowe narażone na działanie chlorków z powietrza
	XD2	Mokre, sporadycznie suche	0,50	320	C30/37	-	-	Baseny; Beton narażony na działanie wody przemysłowej zawierającej chlorki.
	XD3	Cyklicznie mokre i suche	0,45	320	C35/45	-	-	Elementy mostów narażone na działanie rozpylonych cieczy zawierających chlorki; Nawierzchnie drogowe; Płyty parkingowe.
Agresja mrozowa	XF1	Umiarkowane nasycenie wodą bez środków odładowczych	0,55	300	C30/37		F ₂ ^d	Pionowe powierzchnie betonowe narażone na deszcz i zamarzanie.
	XF2	Umiarkowane nasycenie wodą ze środkami odładowczymi	0,55	300	C25/30	a)	^a , F ₁ ^d	Pionowe powierzchnie betonowe konstrukcji drogowych narażone na zamarzanie i działanie środków odładowczych.
	XF3	Silne nasycenie wodą bez środków odładowczych	0,50	320	C30/37	a)	^a , F ₁ ^d	Poziome powierzchnie betonowe narażone na deszcz i zamarzanie
	XF4	Silne nasycenie wodą ze środkami odładowczymi lub wodą morską	0,45	340	C30/37	a,b)	^c , ^d , F _{NaCl} 6 ^g	Jezdnie dróg i mostów narażone na działanie środków odładowczych. Powierzchnie betonowe narażone na działanie aerozoli zawierających środki odładowcze i zamarzanie. Strefy rozbryzgu w budowlach morskich narażonych na zamarzanie.
Środowisko agresywne chemicznie	XA1	Mała agresja chemiczna	0,55	300	C30/37	-	Cement odporny na siarczany ^{c)}	Beton narażony na kontakt z gruntem naturalnym i wodą gruntową.
	XA2	Średnia agresja chemiczna	0,50	320	C30/37			
	XA3	Silna agresja chemiczna	0,45	360	C35/45			
Ścieranie	XM1	Umiarkowane zagrożenie ścieraniem	0,55	300	C30/37		Kruszywo o wysokiej odporności na ścieranie ^{e,f)}	Posadzki i nawierzchnie eksploatowane przez pojazdy o ogumieniu pneumatycznym.
	XM2	Silne zagrożenie ścieraniem	0,50	300	C30/37			Posadzki i nawierzchnie eksploatowane przez pojazdy o ogumieniu pełnym oraz wózki podnośnikowe z ogumieniem elastomerowym lub w rolkach stalowych.
	XM3	Ekstremalnie silne zagrożenie ścieraniem	0,45	320	C35/45			Posadzki i nawierzchnie często najjeżdżane przez pojazdy gasienicowe. Filary mostów. Powierzchnie przelewów. Ściany spustów i sztolni hydrotechnicznych.

- a) Zawartość objętościowa powietrza w mieszance betonowej przed jej wbudowaniem zależy od maksymalnego wymiaru ziaren zastosowanego kruszywa i musi wynosić dla kruszywa: do 8 mm $\geq 5,5\%$; do 16 mm $\geq 4,5\%$; do 32 mm $\geq 4,0\%$; do 64 mm $\geq 3,5\%$.*
- b) Beton w konsystencji V0 (≥ 31 s.) oznaczonej wg PN-EN 12350-3 [64] i $w/c \leq 0,4$ może być produkowany bez dodatkowego napowietrzenia.*
- c) W przypadku, gdy zawartość siarczanów (SO₄²⁻) w środowisku pracy betonu wskazuje na klasy ekspozycji XA2 lub XA3 należy zastosować cement odporny na siarczany (SR) zgodny z PN-EN 197-1 [10] lub cement odporny na siarczany (HSR) zgodny z normą PN-B-19707 [65].*
- d) Kruszywo o mrozoodporności odpowiadającej kategorii (F) wg PN-EN 12620 [66].*
- e) Kruszywo o współczynniku ścieralności micro-Deval'a odpowiadającej kategorii (MDE) wg PN-EN 12620 [66].*
- f) Wymagana właściwa pielęgnacja i obróbka powierzchni.*
- g) Kruszywo o mrozoodporności w roztworze NaCl (F_{NaCl}) odpowiadającej wartości deklarowanej, określonej na podstawie badania wg PN-EN 1367-6 [67].*

Tabela 4. Jakość betonu i otulina zbrojenia dla założonego okresu użytkowania co najmniej 50 lat [63]

Klasa ekspozycji		Typ cementu lub kombinacja typów	Klasa wytrzymałości, maksymalny stosunek w/c, minimalna zawartość cementu danego typu lub kombinacji typów [kg/m3]							
			Nominalna otulina zbrojenia zwykłego lub sprężonego [mm]							
			15+ Δc	20 + Δc	25+ Δc	30+ Δc	35+ Δc	40+ Δc	45+ Δc	50+ Δc
1. Brak ryzyka zagrożenia korozją										
X0	Każdy	Nie zaleca się zakładania tej klasy ekspozycji w konstrukcjach żelbetowych								
2. Korozja spowodowana karbonatyzacją										
XC1	Każdy	C20/25 0,7 240	<<<<<	<<<<<	<<<<<	<<<<<	<<<<<	<<<<<	<<<<<	
XC2	Każdy	-	-	C25/30 0,65 260	<<<<<	<<<<<	<<<<<	<<<<<	<<<<<	
XC3	Każdy, za wyjątkiem IV/B	-	C40/50 0,45 340	C30/37 0,55 300	C30/37 0,60 280	C25/30 0,65 260	<<<<<	<<<<<	<<<<<	
XC4										
3. Korozja spowodowana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej										
XD1	Każdy	-	-	C40/50 0,45 360	C35/45 0,55 320	C30/37 0,6 300	<<<<<	<<<<<	<<<<<	
XD2	CEM I, II/A, II/B-S, HSR	-	-	-	C40/50 0,40 380	C35/45 0,50 340	C30/37 0,55 320	<<<<<	<<<<<	
	II/B-V, III/A	-	-	-	C35/45 0,40 380	C30/37 0,50 340	C25/30 0,55 320	<<<<<	<<<<<	
	III/B, IV/B	-	-	-	C35/45 0,40 380	C25/30 0,50 340	C20/25 0,55 320	<<<<<	<<<<<	
XD3	CEM I, II/A, II/B-S, HSR	-	-	-	-	-	C35/45 0,35 380	C40/50 0,40 380	C35/45 0,45 360	
	II/B-V, III/A	-	-	-	-	-	C35/45 0,40 380	C35/45 0,45 360	C30/37 0,50 340	
	III/B, IV/B	-	-	-	-	-	C35/45 0,40 380	C30/37 0,45 360	C25/30 0,50 340	
4. Korozja spowodowana chlorkami z wody morskiej										
XS1	CEM I, II/A, II/B-S, HSR	-	-	-	C50/60 0,35 380	C40/50 0,45 360	C35/45 0,50 340	<<<<<	<<<<<	
	II/B-V, III/A	-	-	-	C35/45 0,35 380	C35/45 0,45 360	C35/45 0,50 340	<<<<<	<<<<<	
	III/B, IV/B	-	-	-	C35/45 0,40 380	C30/37 0,50 340	C25/30 0,55 320	<<<<<	<<<<<	
XS2	CEM I, II/A, II/B-S, HSR	-	-	-	C40/50 0,40 380	C35/45 0,50 340	C30/37 0,55 320	<<<<<	<<<<<	
	II/B-V, III/A	-	-	-	C35/45 0,40 380	C30/37 0,50 340	C25/30 0,55 320	<<<<<	<<<<<	
	III/B, IV/B	-	-	-	C35/45 0,40 380	C25/30 0,50 340	C20/25 0,55 320	<<<<<	<<<<<	

Tabela 4 (c.d.) Jakość betonu i otulina zbrojenia dla założonego okresu użytkowania co najmniej 50 lat [63]

Klasa ekspozycji	Typ cementu lub kombinacja typów	Klasa wytrzymałości, maksymalny stosunek w/c, minimalna zawartość cementu danego typu lub kombinacji typów [kg/m ³]							
		Nominalna otulina zbrojenia zwykłego lub sprężonego [mm]							
		15+ Δc	20 + Δc	25+ Δc	30+ Δc	35+ Δc	40+ Δc	45+ Δc	50+ Δc
XS3	CEM I, II/A, II/B-S, HSR	-	-	-	-	-	-	C45/55 0,35 380	C40/50 0,40 380
	II/B-V, III/A	-	-	-	-	-	C35/45 0,40 380	C35/45 0,45 360	C30/37 0,50 340
	III/B, IV/B	-	-	-	-	-	C35/45 0,40 380	C30/37 0,45 360	C25/30 0,50 340

Δc – dodatek grubości otuliny z uwagi na odchyłki wykonawcze

- – oznacza niezalecaną otulinę (czyli zaleca się większą grubość otuliny)

<<<<< – parametry jakości betonu podane w poprzedzającej kolumnie nie powinny być obniżane.

3.3. Główne rodzaje korozji kompozytów cementowych, a skład cementu

Beton zabudowany w konstrukcji, w zależności od jego zastosowania i ekspozycji środowiskowej, narażony jest na oddziaływanie różnorodnych czynników korozyjnych. Do najczęściej spotykanych rodzajów korozji zalicza się karbonatyzację, korozję chlorkową betonu, korozję stali zbrojeniowej, agresywne oddziaływanie naprzemiennych cykli zamrażania-rozmrażania, korozję wywołaną reakcją alkaliów z reaktywnymi składnikami kruszyw (ASR) oraz korozję siarczanową.

Stosowanie cementów niskoemisyjnych do produkcji betonu niesie ze sobą wielorakie konsekwencje. Uwidaczniają się one w właściwościach, zarówno mieszanek betonowych, jak i betonów stwardniałych. Mogą być one zarówno pozytywne, jak i negatywne. Korzyściami wynikającymi ze stosowania cementów o wysokiej zawartości nieklinkierowych składników głównych są poprawa reologii i pompowalności mieszanek betonowych zawierających w składzie popiół lotny krzemionkowy, mniejsze ciepło hydratacji (betonowanie elementów masywnych), czy przyrost wytrzymałości na ściskanie w dłuższych okresach twardnienia oraz podwyższona odporność na korozję chemiczną (betony zawierające pył krzemionkowy, popiół lotny krzemionkowy oraz żużel wielkopiecowy). Przy stosowaniu cementów niskoemisyjnych są problemy z właściwym napowietrzeniem, a w konsekwencji trudności z uzyskaniem odpowiedniej mrozoodporności, powolnym przyrostem wytrzymałości wczesnych (zwłaszcza w warunkach obniżonych temperatur), czy większą podatnością betonu na karbonatyzację. W związku z zakresem niniejszej rozprawy doktorskiej, w poniższym rozdziale omówione zostaną mechanizmy głównych rodzajów korozji kompozytów cementowych oraz wpływ na korozję składników głównych cementu takich jak zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy oraz wapień. Szczególny nacisk położono na słabe strony trwałości betonów niskoemisyjnych do których zaliczyć można karbonatyzację, potencjał do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją, czy mrozoodporność (zwykłą i powierzchniową).

3.3.1. Korozja betonu wywołana reakcją AAR

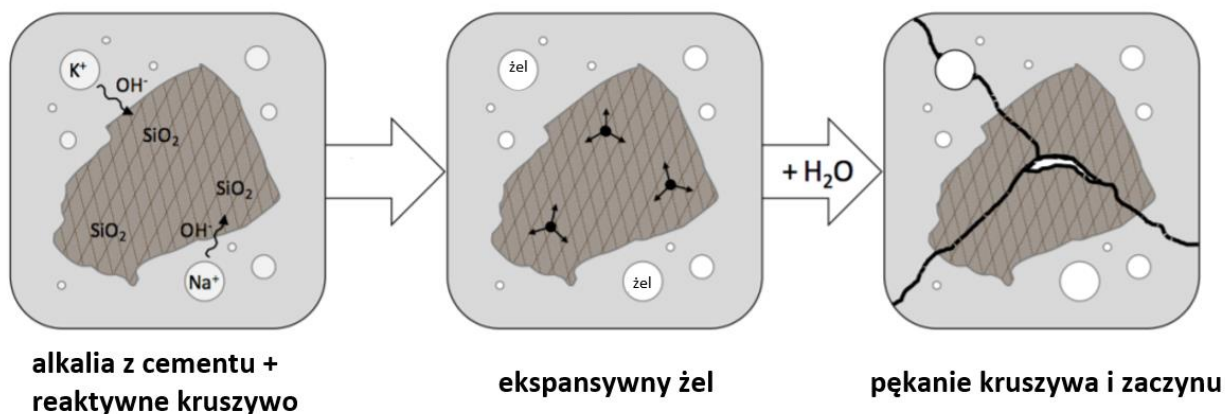
Niszczenie betonu na skutek reakcji chemicznej pomiędzy niektórymi rodzajami kruszyw i jonami hydroksylowymi OH^- związanymi z alkaliami w cemencie (sodem Na, potasem K), powszechnie znane jest jako AAR – *alkali-aggregate reaction*, może przybierać dwie formy [38,53,55]:

- reakcji alkalia – krzemionka ASR – *alkali-silica reaction*; tak zwana reakcja alkaliczno-krzemionkowa jest obecnie uważana za powolny/późny typ ASR [68]
- reakcji alkalia – węglany ACR – *alkali-carbonate reaction*.

Korozja AAR betonu ujawnia się zwykle powoli, w regionach o klimacie umiarkowanym i arktycznym często dopiero po 20–30 latach, natomiast wcześniej w klimatach cieplejszych. Po rozpoczęciu reakcji bardzo trudno jest ją zatrzymać lub dokonać jakichkolwiek napraw, bądź renowacji konstrukcji. Ekspozycja na inne czynniki korozyjne, takie jak cykle zamrażania- rozmrażania, odladzanie, woda morska, zwykle przyspiesza postęp korozji AAR [53].

3.3.1.1. Mechanizm korozji wywołanej reakcją ASR

Najczęściej spotykanym rodzajem korozji AAR jest reakcja ASR ze względu na występowanie kruszyw zawierających w swoim składzie reaktywne minerały krzemionkowe (opal, chalcedon, trydymit) [3,55]. Reaktywna krzemionka reaguje z jonami hydroksylowymi w roztworze porowym betonu, tworząc higroskopijny żel uwodnionego krzemianu sodu i potasu, który pochłania duże ilości wody, co w konsekwencji zwiększa jego objętość (rys. 8). Żel powstaje zarówno wewnątrz, jak i wokół ziaren kruszywa [55]. Obecność stwardniałego zaczynu cementowego ogranicza swobodę pęcznienia żelu, co generuje powstawanie wewnętrznych naprężeń. Może to prowadzić do zniszczenia mikrostruktury betonu i zarysowań przypominających dużą pajęczynę, a ostatecznie do znacznego pogorszenia właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na ściskanie i zginanie, a także sztywność. Pogorszeniu ulegają również właściwości trwałościowe, ponieważ powstające rysy ułatwiają wnikanie agresywnych mediów w głąb struktury betonu [3].



Rys. 8. Mechanizm reakcji alkalia-reaktywna krzemionka[54]

Reakcja ASR wystąpi tylko wtedy, gdy jednocześnie spełnione będą trzy warunki [53][55]:

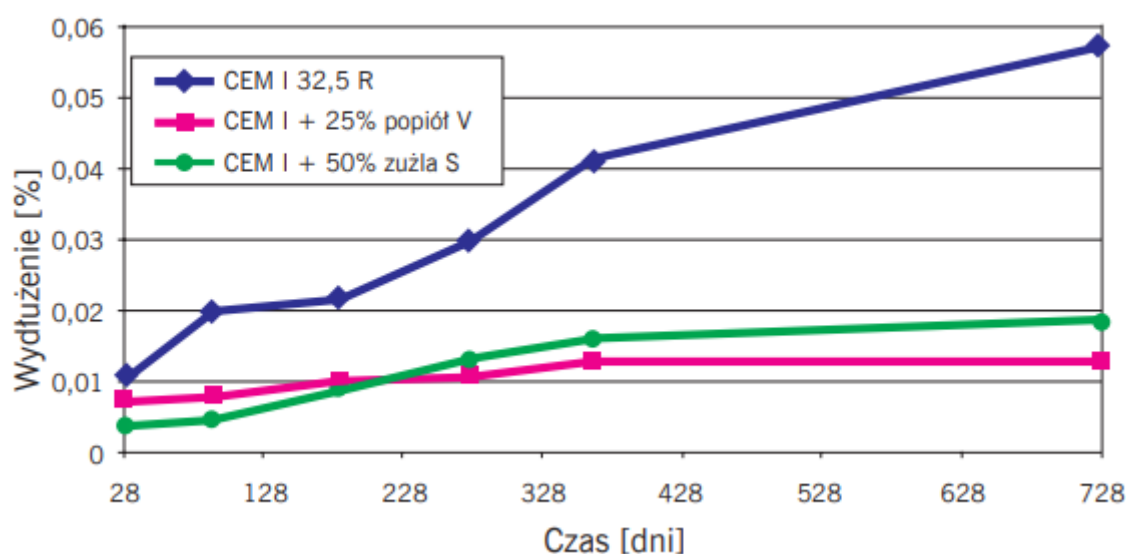
- w kruszywie zastosowanym do produkcji betonu występują reaktywne formy krzemionki;
- w betonie obecna będzie wystarczająca ilość wody (wilgoci), która jest środkiem transportu dla substancji rozpuszczonych, a także niezbędnym składnikiem dla wchłaniania i rozszerzania się żelu alkaliczno-krzemionkowego; zawartość wody w konstrukcjach dotkniętych ASR jest wyrażona jako wilgotność względna (RH); krytyczna granica rozwoju ASR mieści się w zakresie 80–90% RH; w przypadku betonu zwykłego część pierwotnej wody zarobowej jest zwykle dostępna przez dłuższy czas, nawet w warunkach suchych;
- w roztworze porowym dostępna będzie wystarczająca ilość aktywnych alkaliów - zawartość alkaliów (Na lub K) ma kluczowe znaczenie dla rozwoju korozji ASR; wyższa alkaliczność (odczyn pH cieczy porowej) zwiększa rozpuszczanie reaktywnej krzemionki (SiO_2) z kruszyw reaktywnych; sód i potas reagują z rozpuszczoną krzemionką i wytrącają się w postaci żelu alkaliczno-krzemionkowego.

Ilość powstającego żelu krzemionkowego w betonie zależy od rodzaju oraz ilości reaktywnej krzemionki, a także stężenia roztworów alkalicznych w porach betonu. Źródła alkaliów w betonie dzieli się na wewnętrzne – sód i potas pochodzące z cementu, pucolan, dodatków i domieszek, kruszyw czy wody zarobowej oraz zewnętrzne, którymi najczęściej są sole odladzające stosowane w zimowym utrzymaniu dróg i obiektów inżynierii lądowej [55].

3.3.1.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na reakcję ASR

Metodami zapobiegania korozji wywołanej reakcją alkaliów z kruszywem jest ograniczenie zawartości reaktywnych alkaliów w betonie, stosowanie kruszyw niereaktywnych, stosowanie dodatków typu II o właściwościach pucolanowych oraz hydraulicznych, a także maksymalne ograniczenie zawartości Ca(OH)_2 w składzie stwardniałego betonu (obniżanie odczynu pH w porach betonu) [38,54,69]. Osiągnąć to można m.in. poprzez stosowanie składników cementu (betonu) o aktywności pucolanowej i/lub ukrytej hydraulicznej skutecznie zmniejszającej zawartość wodorotlenku wapnia w stwardniałym betonie (zmniejsza się ilość Ca(OH)_2 z hydratacji faz krzemianowych klinkieru portlandzkiego). Jednocześnie zwiększeniu ulega ilość powstającej fazy C-S-H, która ma zdolność inkorporacji jonów Na^+ i K^+ , co naturalnie predestynuje betony na cementach niskoemisyjnych jako wysoce odporne na korozję wywołaną reakcją alkalia - kruszywa [1]. Wspomnieć należy również o fakcie, że popioły lotne oraz żużle wielkopiecowe zawierają w swoim składzie związki alkaliczne, jednak większość z nich zawarta jest w strukturze bardzo trudno rozpuszczalnej fazy szklistej. W związku z tym nie stanowią one zagrożenia dla betonu w kontekście występowania reakcji ASR [70,71].

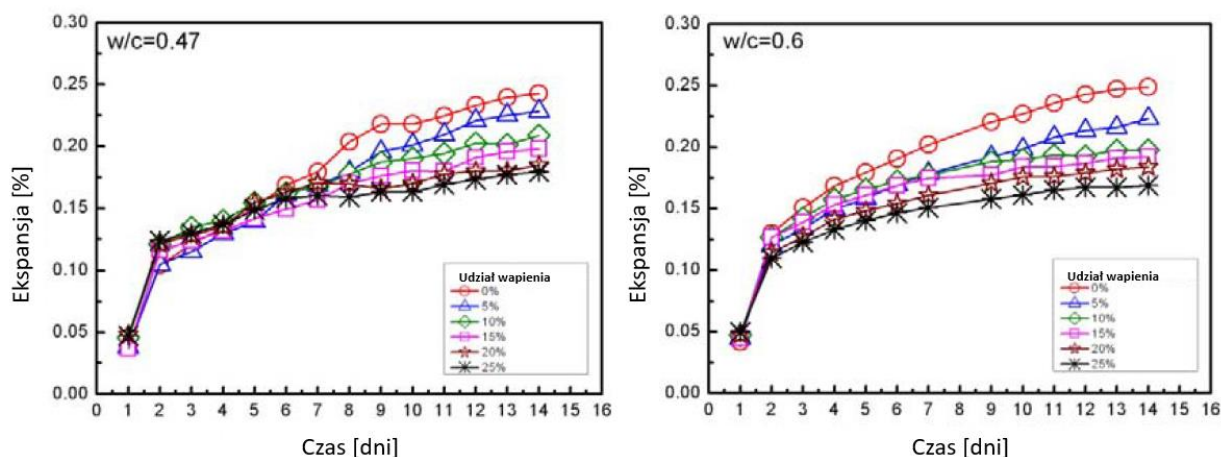
Odpowiednie stosowanie dodatków pucolanowo-hydraulicznych takich jak granulowany żużel wielkopiecowy oraz popiół lotny krzemionkowy pozwala skutecznie wyeliminować ryzyko destrukcji betonu na skutek korozji alkalicznej wywołanej reakcją ASR, co znajduje potwierdzenie w licznych pracach [5],[130]–[132]. W pracy [73] oceniono wpływ 25% dodatku popiołu lotnego oraz 50% dodatku żużla wielkopiecowego na ekspansję zapraw wykonanych z cementu CEM I oraz kruszywa reaktywnego. Wyniki badań wskazują na obniżenie ekspansji zapraw z dodatkiem popiołu i żużla o niemal rząd wielkości w porównaniu do zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego (rys. 9). Korzystny wpływ popiołu lotnego krzemionkowego oraz żużla wielkopiecowego na ograniczenie ASR związane jest ze wspomnianym obniżeniem zawartości Ca(OH)_2 w matrycy cementowej, ale przede wszystkim z ograniczeniem ilości reaktywnych alkaliów (przechodzących do cieczy porowej) w cemencie. Udział alkaliów reaktywnych w popiele i żużlu wynosi około 10÷30% ich sumarycznej zawartości.



Rys. 9. Wpływ mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego krzemionkowego na reakcję alkalia-kruszywo [73]

Thomas [74] wykazał, że prawie każdy dodatek pucolanowo-hydrauliczny może być wykorzystywany do ograniczania reakcji ASR, pod warunkiem, że jest stosowany w wystarczającej ilości w składzie betonu (cementu). Wymagana ilość jest bardzo zróżnicowana i zależy między innymi od charakterystyki dodatku, charakterystyki reaktywnego kruszywa, dostępności alkaliów w betonie (z cementu i innych źródeł) oraz warunków ekspozycji betonu.

Wpływ wapienia na ekspansję zapraw spowodowaną reakcją ASR, przy różnych stosunkach w/c przedstawiono na rys. 10 [75]. Dodatek wapienia skutecznie zmniejszył ekspansję, zarówno przy w/c wynoszącym 0,47, jak i 0,6. Zaobserwowano, że pozytywny wpływ wapienia był większy w przypadku wyższego w/c. Wyższe ilości dozowanego wapienia zwiększały ograniczanie ekspansji zapraw, natomiast najefektywniejszą zawartością wapienia, według autorów [75], okazał się dodatek w ilości 10%. Spadek ekspansji zapraw zawierających większe ilości wapienia nie był aż tak istotny, a pamiętać należy o negatywnym wpływie wysokich zawartości wapienia na właściwości wytrzymałościowe cementu. Pozytywny wpływ dodatku wapienia na ekspansję spowodowaną reakcją alkaliów z kruszywem potwierdzają również badania zamieszczone w pracy [76], gdzie dodatek 10%, 20% i 30% wapienia skutkowało zmniejszeniem ekspansji względem cementu portlandzkiego CEM I o odpowiednio 11%, 26% i 56%. Wapień jest składnikiem inertnym o małej zawartości alkaliów, a jego dodatek powoduje zmniejszenie ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu (głównego nośnika związków alkalicznych), co skutkuje poprawą odporności na korozję wywołaną ASR [72,75]. Ponadto wapień wypełnia mikropory, co zagęszcza strukturę stwardniałej matrycy cementowej (zmniejsza porowatość) i dodatkowo przeciwdziała ekspansji wywołanej reakcją ASR [75].



Rys. 10. Wpływ wapienia na reakcję alkalia-kruszywo [75]

Odzwierciedleniem szerokiego stanu wiedzy dotyczącego wpływu nieklinkierowych składników głównych na reakcję ASR jest fakt powstania dokumentów normatywnych z wytycznymi dotyczącymi zapobiegania temu rodzajowi korozji. Krajowa norma PN-B-19707 [65] wprowadza pojęcie cementu specjalnego niskoalkalicznego NA. Założenia normy dotyczące składu cementu niskoalkalicznego uwzględniają przede wszystkim korzystny wpływ popiołu lotnego krzemionkowego oraz granulowanego żużla wielkopiecowego na odporność betonu na korozję wywołaną reakcją ASR. Cement niskoalkaliczny NA powinien spełniać wymagania normy PN-EN 197-1 [10] wraz z dodatkowymi wymaganiami obejmującymi zawartość granulowanego żużla wielkopiecowego i/lub popiołu lotnego krzemionkowego oraz dopuszczalną całkowitą zawartość alkaliów w cemencie.

3.3.2. Korozja siarczanowa

Korozja siarczanowa jest jednym z najbardziej agresywnych oddziaływań środowiskowych na jakie może być narażony beton oraz konstrukcje betonowe [3,6,60,77–81]. Może ona występować w elementach narażonych na kontakt z gruntem lub wodami gruntowymi, wodami pochodzenia kopalnianego, czy wodą morską. Jony siarczanowe mogą być pochodzenia naturalnego (rozpuszczony gips lub anhydryt w gruntach) lub sztucznego (nawozy, ścieki).

3.3.2.1. Mechanizm korozji siarczanowej

Agresja siarczanowa ma charakter ekspansywny, a na proces korozji wpływają zarówno czynniki chemiczne, jak i fizyczne. Szereg złożonych reakcji chemicznych prowadzi do powstawania ettringitu i gipsu, a także do rozkładu fazy C-S-H. Jony siarczanowe reagując ze składnikami zhydrytowanego zaczynu cementowego tworzą nierozpuszczalne produkty, które następnie krystalizują wraz z przyłączeniem wody, co skutkuje znacznym zwiększeniem ich objętości. W początkowym stadium korozji, ekspansywne produkty poprawiają szczelność oraz wytrzymałość na ściskanie betonu, wypełniając pory matrycy cementowej. Gdy dostępna dla produktów korozji objętość porów zostanie w całości wyczerpana, dalszy postęp reakcji prowadzi do powstawania naprężeń, których konsekwencjami są ekspansja, spękania,

łuszczenie, a także spadek wytrzymałości na ściskanie, co finalnie może doprowadzić do zniszczenia elementu betonowego [3,60,80–82].

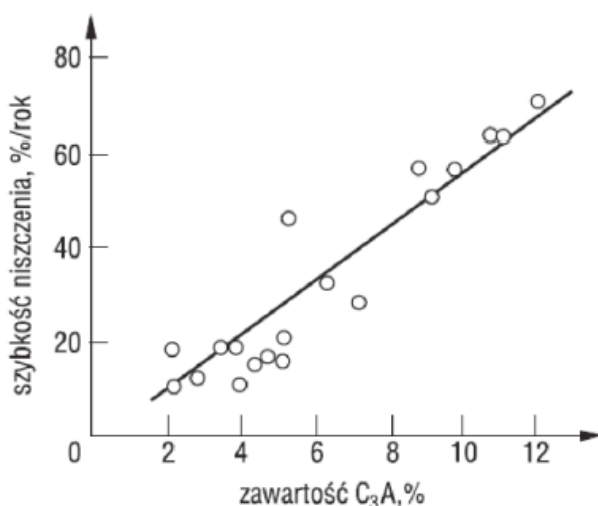
Korozję siarczanową dzieli się na dwa rodzaje, ze względu na źródło pochodzenia jonów siarczanowych [60,83]:

- wewnętrzną, zachodzącą na skutek nadmiernej ilości siarczanów (gipsu) wprowadzonych do betonu najczęściej wraz z cementem;
- zewnętrzną, w przypadku, kiedy beton narażony jest na oddziaływanie jonów siarczanowych pochodzących ze środowiska.

Colleparidi [83] podaje, że konieczne jest jednoczesne wystąpienie trzech warunków, aby mogło dojść do zewnętrznej korozji siarczanowej betonu:

- wysoka przepuszczalność betonu; agresywne jony siarczanowe muszą dostać się w głąb matrycy cementowej; beton o niskiej przepuszczalności ogranicza dyfuzję, czego skutkiem może być brak korozji siarczanowej;
- odpowiednio wysokie stężenie siarczanów; krystalizujący w porach ettringit nie będzie wywierał ciśnienia wewnętrznego, dopóki nie wypełni całej dostępnej przestrzeni; małe stężenie siarczanów nie wystarczy do utworzenia ilości ettringitu potrzebnej do całkowitego wypełnienia porów kapilarnych;
- obecność wody niezbędnej do zajścia reakcji chemicznych.

Spośród składników betonu, jony siarczanowe są najbardziej agresywne w stosunku do portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz uwodnionych glinianów wapnia, będących produktami hydratacji cementu. W związku z tym, konieczne jest ograniczenie zawartości glinianu trójwapniowego C_3A w składzie cementów portlandzkich siarczanoodpornych (SR) do maksymalnie 5% m.c. [10]. Wpływ zawartości C_3A w cemencie na proces niszczenia betonu przez korozję siarczanową przedstawia rys. 11 [84].



Rys. 11. Wpływ zawartości C_3A w cemencie na szybkość niszczenia betonu na skutek korozji siarczanowej [84]

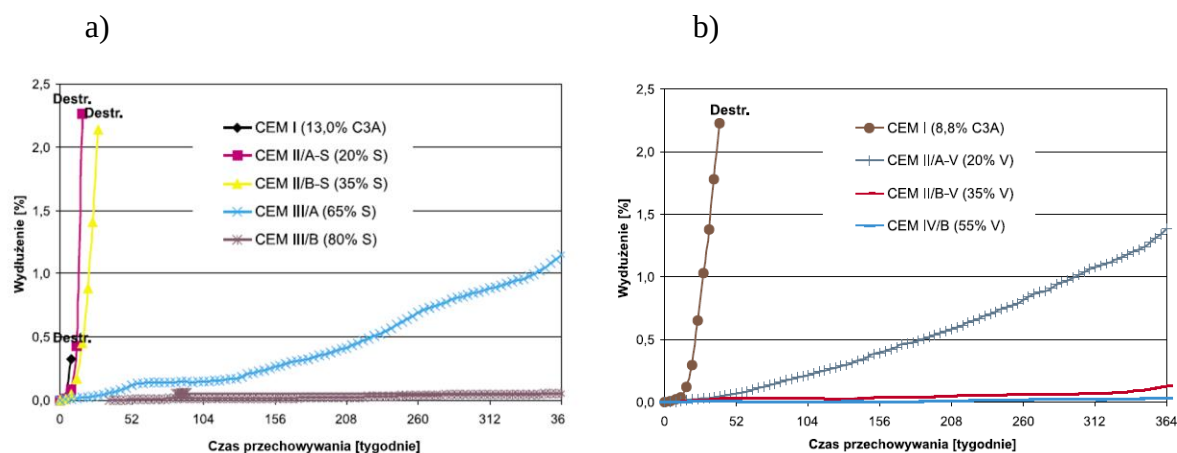
Szybkość postępu korozji siarczanowej determinowana jest szybkością dyfuzji jonów, która zależy od przepuszczalności (szczelności) matrycy cementowej [3,6,12,60,80,85]. Istotne są również naprzemienne zmiany stopnia nasycenia wodą betonu (nawilżanie/suszenie), które

zdecydowanie przyspieszają zachodzące reakcje [86], a także rodzaj kationu towarzyszący jonom SO_4^{2-} . Najbardziej agresywny jest siarczan amonu (występujący np. w ściekach przemysłowych), a agresja maleje wg szeregu $\text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ [60,87].

3.3.2.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na odporność betonu na korozję siarczanową

Do czynników zapobiegawczych korozji siarczanowej zalicza się maksymalne ograniczenie zawartości fazy C_3A w stosowanym cemencie, ograniczeniu zawartości wodorotlenku wapniowego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zhydratyzowanym zaczynie cementowym, a przede wszystkim uniemożliwienie lub jak największe ograniczenie dostępu siarczanów w głąb struktury betonu (wysoka szczelność). Osiągnąć to można poprzez wytworzenie betonu o jak najbardziej zwartej mikrostrukturze i możliwie niskiej przepuszczalności [3]. Zmniejszenie zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ osiąga się poprzez stosowanie cementów wieloskładnikowych, w których ograniczona jest ilość klinkieru portlandzkiego, a w efekcie mniejsze ilości wodorotlenku wapniowego z procesu hydratacji cementu. Redukowana jest także zawartość fazy C_3A w składzie cementu.

W związku z powyższym, stosowanie składników pucolanowych oraz hydraulicznych w składzie cementu i betonu takich jak zmielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz popiół lotny krzemionkowy, zwiększa odporność na korozję siarczanową, ponieważ zmniejszają one ilość dostępnego portlandytu, a także wytwarzają dodatkową ilość fazy C-S-H, która doszczelnia mikrostrukturę matrycy cementowej [1–3,28,46,60,88,89]. Ponadto odporność ta zostaje utrzymana nawet w przypadku bardzo długiego przechowywania zapraw cementowych w roztworze Na_2SO_4 (rysunek 12). Cementy żużlowe o zawartości zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego powyżej 70% uważane są za odporne na korozję siarczanową [46], natomiast Chłodziński w swoich badaniach ustalił, że cementy zawierające w składzie 55% granulowanego żużla wielkopiecowego, 25% popiołu lotnego krzemionkowego lub 50% popiołu i żużla łącznie, charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na korozję siarczanową [1]. Cementy te wykazują znacznie mniejsze wielkości zmian liniowych w roztworze siarczanu sodu niż cement siarczanoodporny CEM I SR zawierający poniżej 3% C_3A [24].



Rys. 12. Wpływ zawartości zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego (a) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (b) na odporność cementu na korozję siarczanową [88]

Czynnikiem mającym również wpływ na odporność na korozję siarczanową jest obniżona temperatura dojrzewania próbek. Wpływ temperatury uzależniony jest od składu cementu. Cementy zawierające dodatek popiołu oraz wapienia charakteryzują się wyższą podatnością na negatywny wpływ obniżonej temperatury niż cementy zawierające w swoim składzie żużel wielkopiecowy, co wynika ze słabo wykształconej matrycy cementowej zapraw dojrzewających w obniżonych temperaturach. W takich warunkach zwiększona jest dyfuzja jonów SO_4^{2-} , może także dochodzić do rozkładu fazy CSH z jednoczesnym powstawaniem thaumazytu [90]. Kluczowym czynnikiem wpływającym na odporność na korozję siarczanową w warunkach obniżonych temperatur jest jednak w dalszym ciągu zawartość fazy C_3A oraz ilość powstającego wodorotlenku wapnia podczas hydratacji cementu [1].

Wpływ zmielonego wapienia w składzie cementu na odporność siarczanową nie jest tak jednoznaczny, jak ma to miejsce w przypadku żużla wielkopiecowego oraz popiołu lotnego krzemionkowego. W literaturze można znaleźć badania wskazujące na korzystny wpływ wapienia na odporność siarczanową [88,91], jak również wyniki świadczące o jego negatywnym wpływie na ten rodzaj korozji [92,93]. Kluczowy jest udział wapienia w składzie cementu. Pozytywnym wpływem wapienia jest zmniejszenie ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu, a co się z tym wiąże mniejsza ilość powstających faz najbardziej podatnych na reakcję z siarczanami (uwodnione gliniany wapnia, portlandyt) [1,88,91], natomiast negatywnym aspektem jest wzrost porowatości stwardniałej matrycy cementowej, a tym samym przenikalności [93]. Gonzáles i Irassar w swojej pracy [94] doszli do wniosku, że dodatek wypełniacza wapiennego może zwiększyć lub zmniejszyć odporność na korozję siarczanową cementu w zależności od składu mineralnego klinkieru portlandzkiego, ilości zastosowanego wypełniacza, stopnia hydratacji cementu przed początkiem ekspozycji na środowisko korozyjne, czy wzrostu stosunku wodno-cementowego na skutek dodatku wapienia. Stwierdzili również, że atak siarczanów na cementy portlandzkie zawierające wypełniacz wapienny zachodzi bez zauważalnych zmian w mineralogicznym charakterze produktów korozji siarczanowej, którymi są gips i ettringit. Sun i Chen [95] podają, że przy stałym stosunku w/c, wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na korozję siarczanową maleje wraz ze wzrostem ilości wapienia.

O ile, w przypadku stosowania granulowanych żużli wielkopiecowych oraz popiołów lotnych nie ma wątpliwości o ich pozytywnym wpływie na odporność betonu na korozję siarczanową, tak w przypadku dodatku wapienia należy być dużo bardziej ostrożnym. Szczególnie istotna jest ilość stosowanego dodatku wapienia. Można stwierdzić, że dodatek wapienia nie przekraczający 10% w składzie cementu, szczególnie w układzie trójskładnikowym z żużlem lub popiołem, nie ma zauważalnego negatywnego wpływu na podatność cementu na korozję siarczanową [89,91,92,96,97]. Jednocześnie nawet taka ilość dodatku wapienia pozwala w wymierny sposób obniżyć udział klinkieru portlandzkiego w składzie cementu.

Problematyka korozji siarczanowej została na tyle szeroko poznana, że została ujęta zarówno w normach dotyczących cementów, jak i betonów. Norma PN-EN 197-1 [10] wprowadza gamę cementów odpornych na siarczany SR, natomiast norma krajowa

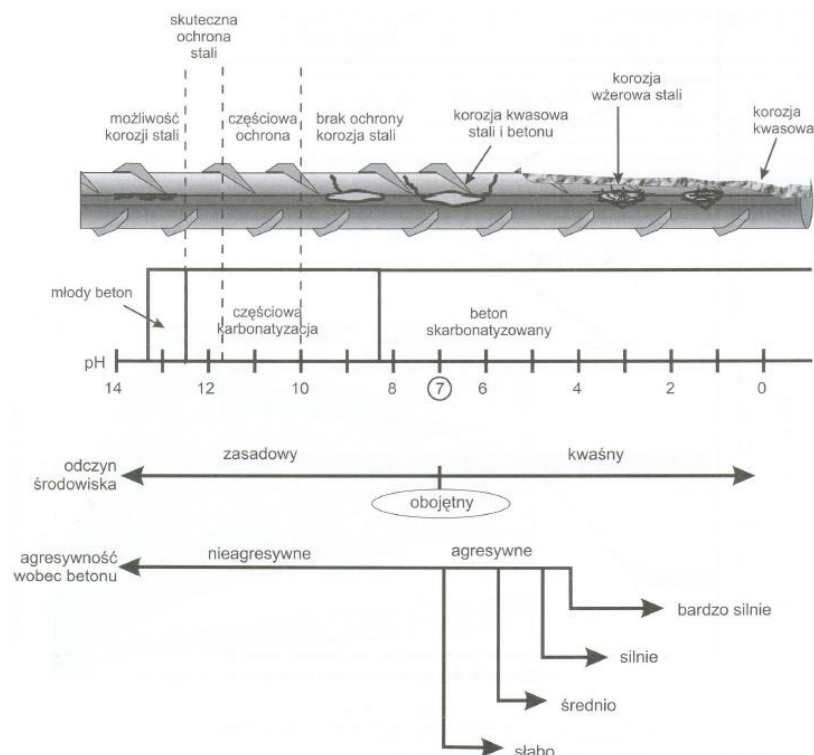
PN-B-19707 [65] cementy siarczanoodporne HSR. W obu przypadkach normy narzucają wymagania dotyczące zawartości granulowanego żużla wielkopiecowego i/lub popiołu lotnego krzemionkowego w składzie cementu, a w niektórych przypadkach również ograniczenia dotyczące zawartości fazy C_3A w klinkierze portlandzkim. Z kolei norma PN-EN 206+A1:2016 [57], wprowadza trzy stopnie zagrożenia wywołanego oddziaływaniem siarczanów pochodzących ze źródeł zewnętrznych, z wody gruntowej oraz gruntów, w zależności od stężenia jonów siarczanowych. W odniesieniu do ich stężenia, norma narzuca graniczne wymagania dotyczące składu betonu (stosunek w/c, minimalna zawartość cementu) oraz wymagania dotyczące samych składników (stosowanie cementów siarczanoodpornych SR i HSR). Norma odnosi się do klasycznego podejścia do zapewnienia trwałości betonu, a więc do ograniczenia porowatości kapilarnej poprzez obniżenie stosunku wodno-cementowego, która wpływa na transport szkodliwych mediów w głąb struktury betonu [3,6,13,38,46,47,60].

3.3.3. Karbonatyzacja

Jednym z podstawowych czynników środowiskowych na który narażony jest beton jest karbonatyzacja. Proces ten zachodzi stopniowo począwszy od zewnętrznej powierzchni betonu, która ma bezpośredni kontakt z powietrzem atmosferycznym, z czasem postępując w głąb matrycy cementowej. W warunkach rzeczywistych wszystkie elementy betonowe narażone na kontakt z otaczającym powietrzem poddawane są ciągłemu oddziaływaniu dwutlenku węgla

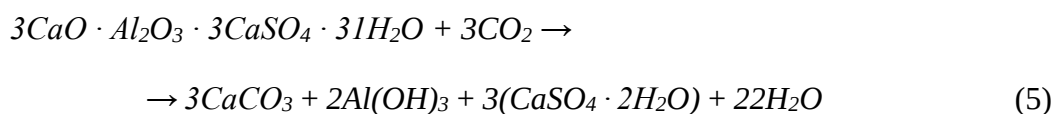
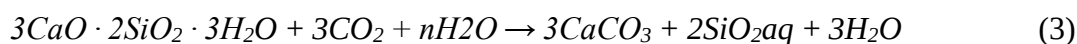
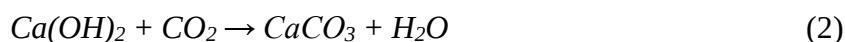
3.3.3.1. Mechanizm karbonatyzacji

W obecności wilgoci, dochodzi do reakcji pomiędzy CO_2 z zhydratyzowanymi składnikami zaczynu cementowego, głównie z portlandytem $Ca(OH)_2$ oraz fazą C-S-H. Produktami tej reakcji są kalcyt oraz wateryt [3], [60]. Powstanie kalcytu nie powoduje niszczenia betonu, prowadzi natomiast do obniżenia odczynu pH w porach otuliny betonowej z poziomów $12,6 \div 13,0$ do około $9 \div 11$. Obniżenie odczynu pH w porach betonu jest szczególnie niebezpieczne z punktu widzenia trwałości konstrukcji żelbetonowych. W momencie osiągnięcia przez front karbonatyzacji powierzchni stali zbrojeniowej znajdującej się w betonie, dochodzi do zanikania ochronnej warstwy pasywacyjnej, co w obecności wilgoci oraz odpowiedniej ilości tlenu prowadzi do korozji stali zbrojeniowej [98]. Zagadnienie korozji stali zbrojeniowej zostało szerzej omówione w rozdziale 3.3.4.2., a wpływ odczynu pH środowiska na możliwość korozji żelbetu przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Odczyn pH środowiska a możliwość korozji żelbetu [99]

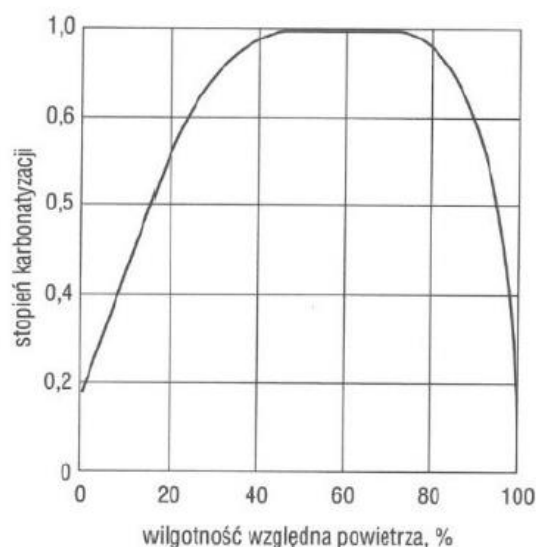
Dwutlenek węgla może reagować z fazami zaczynu cementowego po uprzednim rozpuszczeniu się w wodzie. W pierwszej kolejności roztwór CO_2 reaguje z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (reakcja 2). Po wyczerpaniu się portlandytu, możliwa jest karbonatyzacja uwodnionego krzemianu wapnia, czyli fazy C-S-H (reakcja 3) oraz uwodnionych glinianów i siarczanoglinianów wapniowych (reakcje 4÷5). Produktem reakcji fazy C-S-H z CO_2 jest pozbawiony jakichkolwiek właściwości wytrzymałościowych żel krzemionkowy (reakcja 2) odkładający się w porach większych niż 100 nm, co ułatwia dalszą karbonatyzację.



Stężenie CO_2 w powietrzu atmosferycznym wynosi 0,03% objętościowo, co jest wystarczające dla przebiegu procesu karbonatyzacji [3]. Oznacza to, że karbonatyzacji ulegają

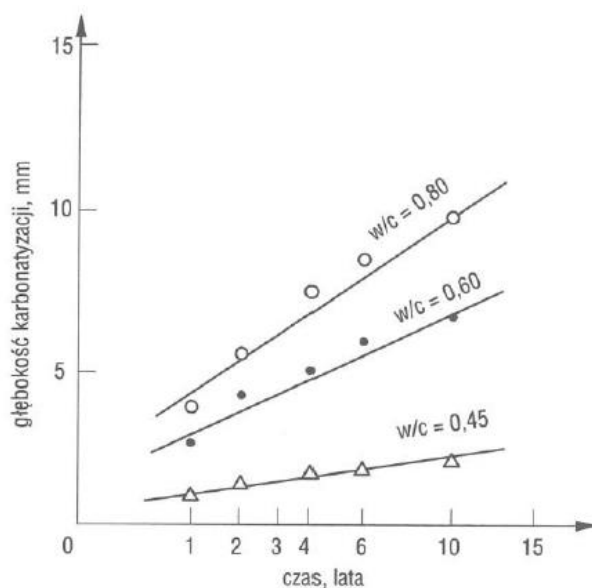
wszystkie lądowe konstrukcje betonowe. Wraz ze wzrostem stężenia CO_2 szybkość postępu karbonatyzacji wzrasta. Ma to miejsce w przypadku konstrukcji betonowych występujących w obszarach silnie zurbanizowanych, gdzie stężenie CO_2 może wynosić nawet 1% [3]. Szybkość karbonatyzacji maleje w trakcie postępującego procesu, ponieważ CO_2 musi dyfundować do coraz głębszych warstw betonu przez już skarbonatyzowany powierzchniowy system porów. Spowodowane jest to faktem, że krystalizujący w porach betonu kalcyt ma o około 11% większą objętość niż portlandyt, co powoduje doszczelnienie powierzchniowej warstwy betonu. Jest także ponad 100-krotnie mniej rozpuszczalny [3,98,100,101]. Doszczelnienie to powoduje również ograniczenie wnikania chlorków oraz niewielki wzrost wytrzymałości na ściskanie. Poprawie także ulega mrozoodporność powierzchniowa (mniej złuszczeń po badaniu mrozoodporności), Efekt doszczelnienia jest widoczny wyraźniej w betonach wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I, nie obserwuje się jednak tego efektu w betonach z cementów wieloskładnikowych CEM II÷CEM VI, w szczególności z wysoką zawartością, innych niż klinkier portlandzki, składników głównych [101–104].

Czynniki wpływające na proces karbonatyzacji betonu podzielić można na wewnętrzne oraz zewnętrzne. Do czynników zewnętrznych, poza opisanym powyżej stężeniem CO_2 , zalicza się także wilgotność oraz temperaturę powietrza [98]. Karbonatyzacja najszybciej postępuje przy wilgotności względnej pomiędzy 50% a 70% (rys. 14). W betonie nasyconym wodą proces karbonatyzacji praktycznie nie postępuje, ponieważ kapilary wypełnione roztworem powodują, że dyfuzja dwutlenku węgla zachodzi bardzo powoli. Natomiast w sytuacji w której beton pozostaje w równowadze ze środowiskiem suchym, w kapilarach nie ma wystarczającej ilości wody (wilgoci) do rozpuszczenia CO_2 , co również znacząco uniemożliwia proces karbonatyzacji. Beton narażony na cykliczne przejścia od stanu mokrego do suchego i odwrotnie, jest najbardziej narażony na postęp karbonatyzacji. Uwzględniają to normy PN-EN 206 [57] wraz z krajowym uzupełnieniem PN-B-06265 [59], w których najostrzejsze wymagania, dotyczące granicznego składu betonu, narzucają właśnie betonom narażonym na cykliczne zmiany poziomu nasycenia wodą (klasa ekspozycji XC4). Wzrost temperatury powoduje natomiast przyspieszenie szybkości dyfuzji CO_2 na skutek rozszerzalności termicznej betonu, która z kolei powoduje zwiększenie średnicy porów kapilarnych [3,60,105].



Rys. 14. Wpływ wilgotności powietrza na szybkość karbonatyzacji [60]

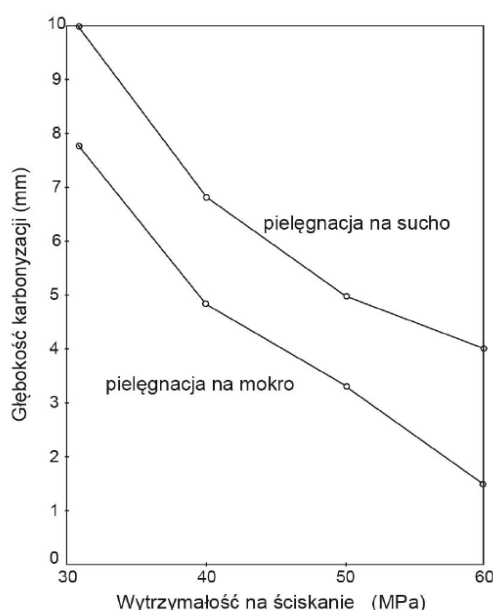
Jednym z kluczowych czynników wewnętrznych determinujących szybkość karbonatyzacji jest dyfuzyjność stwardniałego zaczynu cementowego, która bezpośrednio wynika z układu porów w strukturze betonu. Bezpośredni wpływ na porowatość matrycy cementowej i wiążącą się z nią dyfuzyjnością ma stosunek wodno-cementowy (rys. 15). Jest to podstawowy czynnik technologiczny determinujący szczelność betonu [105]. Wspomnieć należy również o wpływie rodzaju i ilości cementu, stopniu hydratacji cementu oraz początkowej pielęgnacji betonu. Wymienione czynniki w bezpośredni sposób wpływają na wytrzymałość betonu na ściskanie, w związku z czym często w literaturze spotyka się uproszczone stwierdzenie, że postęp karbonatyzacji jest odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości betonu na ściskanie. Model ten nie uwzględnia jednak wpływu mikrostruktury zhydratyzowanego zaczynu cementowego w przypowierzchniowych warstwach betonu, która determinuje szybkość migracji CO_2 w głąb matrycy cementowej [3,60,98].



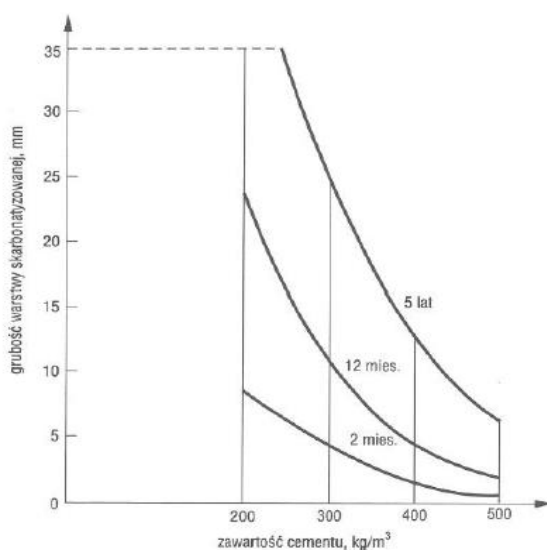
Rys. 15. Zależność głębokości (postępu) karbonatyzacji od stosunku wodno-cementowego [106]

Podstawowym czynnikiem zapewniającym ukształtowanie szczelnej mikrostruktury, powodującej ograniczenie procesu karbonatyzacji, jest prawidłowo przeprowadzony proces pielęgnacji świeżo zabudowanego betonu. Dłuższa i właściwa pielęgnacja świeżo zabudowanego betonu prowadzi do ograniczenia szybkości karbonatyzacji [107]. Rysunek 16 przedstawia korelację pomiędzy sposobem pielęgnacji, a wytrzymałością na ściskanie oraz głębokością karbonatyzacji betonu [3].

Decydującym czynnikiem materiałowym wpływającym na szybkość karbonatyzacji jest rodzaj oraz ilość cementu w składzie betonu. Zawartość cementu (głównie klinkieru cementowego) w 1 m^3 betonu ma bezpośredni wpływ na wytrzymałość na ściskanie, ale także na ilość portlandytu, który reaguje z dwutlenkiem węgla jako pierwszy ze składników zhydaryzowanej matrycy cementowej. Mniejsza zawartość cementu (klinkieru portlandzkiego) w betonie przekłada się na mniejszą ilość powstałego Ca(OH)_2 oraz większą porowatość, co skutkuje zwiększoną podatnością na karbonatyzację (rys. 17) [60,98,107].



Rys. 16. Zależność pomiędzy głębokością karbonatyzacji, a sposobem pielęgnacji [3]



Rys.17. Głębokość karbonatyzacji betonu w zależności od zawartości cementu [108]

3.3.3.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na karbonatyzację

Cementy wieloskładnikowe CEM II÷CEM V uważa się za mniej odporne na korozję wywołaną oddziaływaniem CO_2 w porównaniu do cementów portlandzkich CEM I. Betony wykonane z zastosowaniem cementów zawierających w swoim składzie popiół lotny krzemionkowy oraz zmielony granulowany żużel wielkopiecowy wykazują większe głębokości karbonatyzacji [1]. Jednak wpływ tych składników głównych cementu na szybkość karbonatyzacji nie jest jednoznaczny. Z jednej strony składniki te zmniejszają ilość wodorotlenku wapnia zdolnego do reagowania z dwutlenkiem węgla, co jest czynnikiem negatywnym, z drugiej strony potrafią znacznie poprawić szczelność matrycy cementowej skutecznie uniemożliwiając penetrację CO_2 w głąb betonu [46].

Biorąc pod uwagę, że obecnie powszechnie przyjmuje się, że zobojętnienie otuliny betonowej jest podstawowym warunkiem wystąpienia korozji zbrojenia, to właśnie karbonatyzacja wydaje się kluczowym zagadnieniem w kontekście zapewnienia odpowiedniej trwałości konstrukcji żelbetowych [38,46,49,109–111].

Wpływ popiołu lotnego krzemionkowego

W przypadku betonu z cementu z dużym udziałem popiołu lotnego, należy zwrócić szczególną uwagę na środowiska narażone na wnikanie CO_2 z atmosfery i korozję stali wywołaną karbonatyzacją. W betonie CO_2 rozpuszcza się w roztworze porowym, tworząc kwas węglowy, który reaguje z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i hydratami krzemianów wapnia (fazą C-S-H) w zaczynie cementowym, tworząc głównie CaCO_3 . Związany z tym spadek zasadowości roztworu porowego może uszkodzić ochronną warstwę pasywacyjną na osadzonej stali i wywołać korozję stali zbrojeniowej [46,109–111]. Dodatek popiołu lotnego w betonie (cemencie) skutkuje wykształceniem bardziej zwartej mikrostruktury matrycy cementowej na skutek postępu reakcji pucolanowej, która powoduje powstawanie większej ilości fazy C-S-H przy jednoczesnym pochłanianiu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jednak proces ten wymaga długiego czasu, czego konsekwencją jest obniżenie wytrzymałości wczesnych betonu [60,112]. W rezultacie dostępna jest mniejsza ilość wodorotlenku wapnia, a front karbonatyzacji przesuwają się szybciej do wewnątrz. Co więcej, niższa dostępność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ skutkuje wyższą karbonatyzacją fazy C-S-H [113]. W przeciwieństwie do karbonatyzacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$, karbonatyzacja fazy C-S-H powoduje „zgrubienie” (zwiększenie rozmiarów) struktury porów. Usunięcie wapnia międzywarstwowego w strukturze fazy C-S-H skutkuje powstaniem nadmiaru ładunków ujemnych, które są równoważone poprzez późniejsze tworzenie się grup Si-OH. Kondensacja sąsiednich grup Si-OH do wiązań Si-OH-Si tworzy następnie żel krzemionkowy [114] oraz zwiększa średnią długość łańcucha krzemianowego i tworzy pomosty między sąsiednimi regionami. W rezultacie regiony te są ściągane do siebie, co prowadzi do skurczu. Innymi słowy, polimeryzacja łańcuchów krzemianowych w fazie C-S-H może powodować zmniejszenie objętości, a także pękanie i zgrubienie struktury porów. Należy również zauważyć, że przy karbonatyzacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wytrąca się głównie dobrze skryształizowany kalcyt, podczas gdy powstawanie jego amorficznych i metastabilnych odmian (wateryt i aragonit) jest bardziej prawdopodobne w wyniku karbonatyzacji fazy C-S-H [60].

Według Castellote [115], przynajmniej część skurczu spowodowanego karbonatyzacją fazy C-S-H obserwowaną przez Borges'a [113] można również przypisać faktowi, że badanie postępu karbonatyzacji przeprowadzono w atmosferze zawierającej 5% CO₂, zamiast proponowanych maksymalnych 3%, które nie zmieniają naturalnego procesu nasycania dwutlenkiem węgla. Wykonywanie testów karbonatyzacji przy stężeniu CO₂ powyżej 3% może powodować przeszacowanie karbonatyzacji fazy C-S-H, a tym samym zmierzone głębokości karbonatyzacji. Jest to bardzo istotne, ponieważ większa podatność cementów zawierających popiół lotny na karbonatyzację zwykle wynika z badań przyspieszonych przy wysokich stężeniach CO₂. Stężenie CO₂ wykorzystywane do badań w literaturze naukowej dotyczącej karbonatyzacji waha się od 1% do 100% [116]. W przypadku cementów portlandzkich CEM I wykazano, że przyspieszone warunki badania mogą zmienić przebieg procesu karbonatyzacji, jednak w przypadku cementów z popiołem lotnym mechanizm ten nie był przedmiotem badań w szerokim zakresie.

Gebauer [117] badał pod kątem głębokości karbonatyzacji zbrojone płyty betonowe wykonane z mieszanek o różnych składach. Zauważył, że poza czynnikami technologicznymi, takimi jak stosunek wodno-cementowy, konsystencja czy zawartość cementu (omówione w rozdziale 3.3.3.1.), istotny wpływ na głębokość karbonatyzacji miał udział popiołu lotnego w składzie zastosowanego cementu - wraz ze wzrostem ilości popiołu lotnego, głębokość karbonatyzacji postępowała szybciej. Jednak główna, ustalona przez Gebauer'a zależność, dotyczyła odwrotnej korelacji głębokości karbonatyzacji z wytrzymałością na ściskanie betonu, która okazała się bardzo wysoka. Ho i Lewis [118] badali szybkość karbonatyzacji trzech rodzajów betonu (zwykłego, z obniżonym stosunkiem w/c oraz z dodatkiem popiołu lotnego) o jednakowej konsystencji. Uzyskane wyniki badań potwierdziły istnienie odwrotnej zależności między wytrzymałością na ściskanie, a głębokością karbonatyzacji. Zauważyli również, że beton z dodatkiem popiołu lotnego jest bardziej podatny na karbonatyzację, szczególnie przy niższych wytrzymałościach i wyższych stosunkach w/c. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy pracy [118] sformułowali wniosek, że betony o takiej samej wytrzymałości na ściskanie oraz stosunku wodno-cementowym, niekoniecznie muszą karbonatyzować w takim samym stopniu, a w przypadku stosowania dodatku popiołu lotnego bardzo istotna jest pielęgnacja wilgotnościowa młodego betonu, co znajduje potwierdzenie w licznych publikacjach [3,60,117,118]. W badaniach Ho i Lewis'a [118], betony z dodatkiem popiołów, po dłuższej pielęgnacji wilgotnościowej wynoszącej 90 dni, wykazywały niższy postęp karbonatyzacji niż beton porównawczy oraz beton o obniżonym stosunku w/c. Pod uwagę należy wziąć fakt, iż beton pielęgnowany w wodzie nie ma kontaktu z atmosferycznym CO₂, co skutkuje brakiem karbonatyzacji powierzchni betonu w okresie, w którym jest na nią najbardziej podatny [119]. W opublikowanych w pracy [119] wynikach stwierdzono ponadto liniową zależność między wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach, a głębokością karbonatyzacji, niezależnie od ilości zastosowanego popiołu lotnego. Zależność ta jednak nie obowiązuje w przypadku zmiany warunków dojrzewania w początkowym okresie pielęgnacji wilgotnościowej.

Wpływ granulowanego żużla wielkopiecowego

W literaturze doszukać się można głównie prac, które wskazują na negatywny wpływ żużla wielkopiecowego na karbonatyzację betonu, a co się z tym wiąże na potencjał do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją. Nie brakuje jednak też opracowań wskazujących, że dodatek żużla do składu betonu nie wpływa w zauważalny sposób negatywnie na karbonatyzację betonu, dlatego też należy przyjrzeć się temu zagadnieniu z dużą uwagą i rozważą.

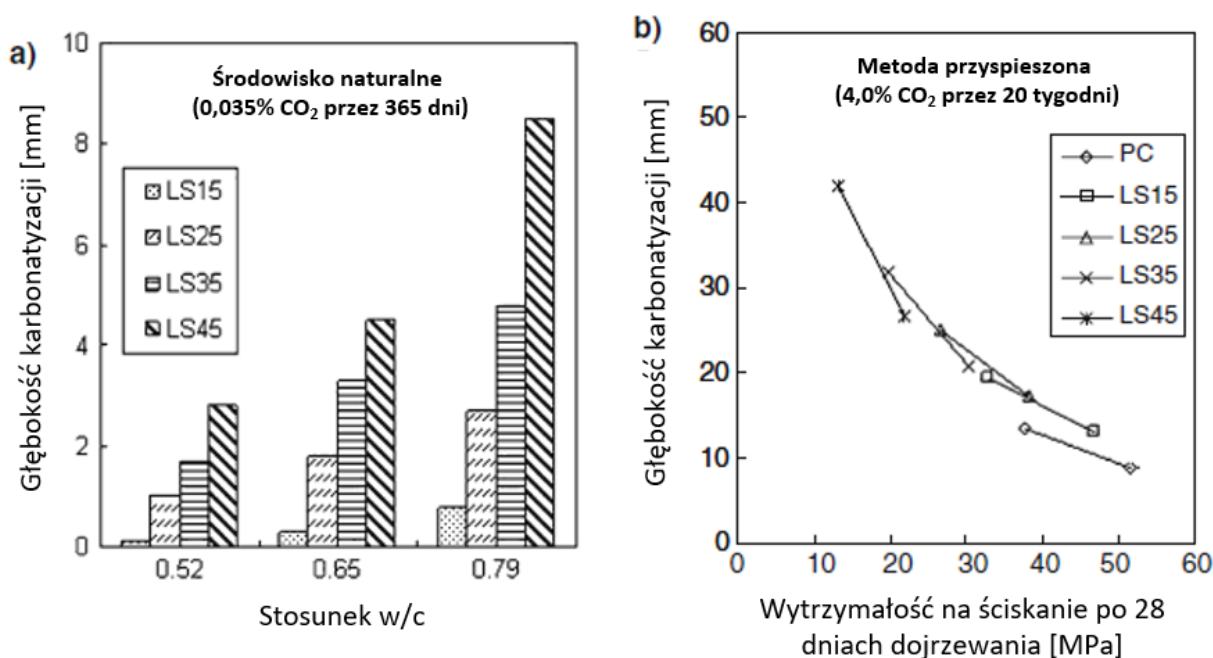
Neville [3] podaje, że uwodniony zaczyn cementowy o wysokiej zawartości żużla charakteryzuje się małą zawartością wodorotlenku wapnia. Skutkiem tego jest brak zatrzymania w przypowierzchniowych warstwach betonu dwutlenku węgla i wytworzenie małych ilości węglanu wapnia, mogącego zamknąć (zmniejszyć) pory betonu. Powoduje to, że betony z cementów żużlowych wykazują w młodym wieku znacznie większą głębokość karbonatyzacji niż betony z cementu portlandzkiego CEM I. W pracach [120], [121], [122] porównano podatność na karbonatyzację betonów wykonanych z cementów hutniczych CEM III oraz cementów portlandzkich CEM I. Stwierdzono, że szybkość karbonatyzacji betonu z cementu hutniczego CEM III jest wyższa niż w przypadku betonu z cementu portlandzkiego CEM I, zwłaszcza przy wysokich udziałach żużla. W betonie zawierającym 50% żużla głębokość karbonatyzacji była 1,5 raza większa niż w betonie z cementu portlandzkiego, a w betonie zawierającym 70% żużla była dwukrotnie większa. Z drugiej strony, dobrze pielęgnowany beton zawierający żużel, wykazuje bardzo niską przepuszczalność, co zapobiega zwiększaniu się głębokości karbonatyzacji [120]. Do podobnych wniosków doszedł Smolczyk [123], według którego mała przepuszczalność betonu z cementów hutniczych stanowi zabezpieczenie przed karbonatyzacją, natomiast karbonatyzacja zachodzi szybko w momencie szybkiego wysychania betonu (brak właściwej pielęgnacji wilgotnościowej). Zdaniem Smolczyka [123] jest to główny powód niekorzystnych wyników badań laboratoryjnych wykonywanych na małych i szybko wysychających próbkach. Analogiczne wnioski przedstawiono w pracach [120,124]. Wyniki długoterminowych badań terenowych (w warunkach rzeczywistych) wykazują dobrą odporność betonu z cementu hutniczego na karbonatyzację [125].

Wpływ wapienia

Cementy z dodatkiem wapienia wykazują analogiczne zależności dotyczące podatności na karbonatyzację, jak cementy portlandzkie. Dhir [126], a także Baron [127] ustalili, że w cementach zawierających do 15% wapienia nie zauważa się negatywnego wpływu tego dodatku względem wyników z udziałem cementu portlandzkiego CEM I. Natomiast cementy z wyższą zawartością wapienia są mniej odporne na karbonatyzację, co przedstawia rys. 18. Drugą wykazaną przez Dhir'a zależnością jest fakt, że beton wykonany z cementu zawierającego 45% wapienia wykazywał podobną odporność na karbonatyzację, co beton z cementu portlandzkiego o takiej samej wytrzymałości. Wyniki badań Sprunga i Siebela [128] wskazują, że betony wykonane z cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/A-LL

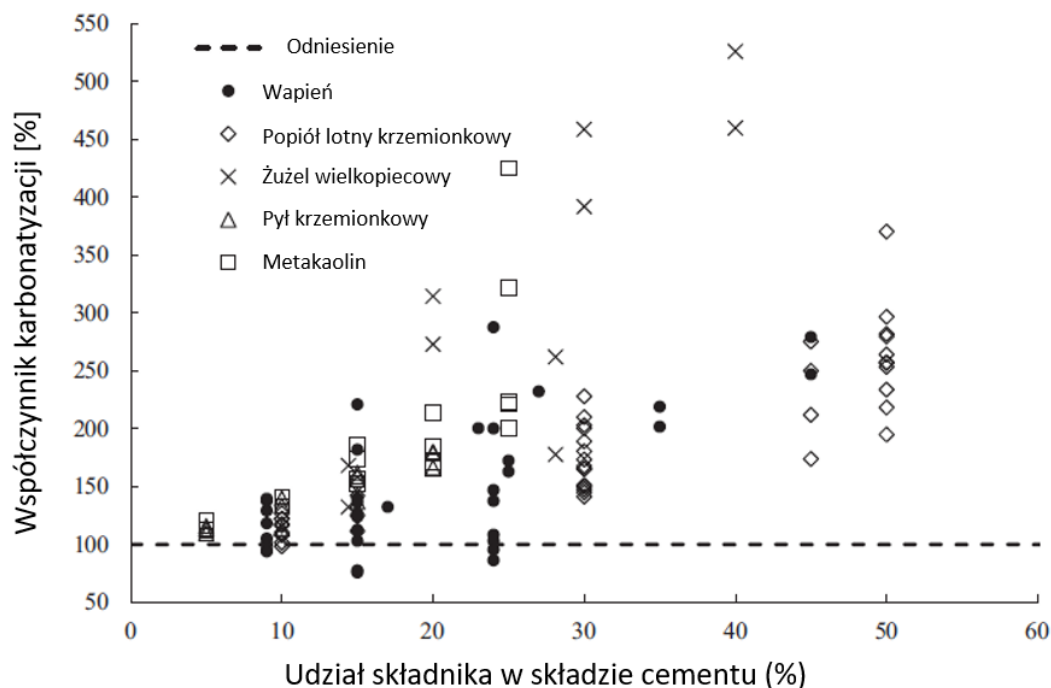
o zawartości wapienia w przedziale 6–20% mają zwiększony postęp karbonatyzacji w porównaniu do betonów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I.

Matthews [129], na podstawie uzyskanych w swoich badaniach wyników, stwierdził, że głębokość karbonatyzacji wzrasta wraz z ilością wapienia w składzie cementu. Ponadto zauważył, że dłuższa pielęgnacja wilgotnościowa zmniejsza głębokość karbonatyzacji. Stwierdził również, że głębokość karbonatyzacji w betonach z cementów zawierających wapien jest wprost proporcjonalna do stosunku w/c oraz odwrotnie proporcjonalna do wytrzymałości betonu na ściskanie [129].



Rys. 18. Wpływ stosunku w/c oraz wytrzymałości na karbonatyzację betonów z różnymi zawartościami wapienia (LS) narażonego na: atmosferyczne (a) oraz podwyższone (b) stężenie CO₂ [126]

Zbiorcze zestawienie wpływu poszczególnych nieklinkierowych składników głównych cementu oraz ich ilości na karbonatyzację betonu przedstawia rys. 19 [72], który ilustruje tendencję wynikającą ze studium literaturowego. Nie jest to jednoznaczne z poglądem, że wykorzystując cementy o obniżonej zawartości klinkieru portlandzkiego nie ma możliwości uzyskania betonu o zadowalającej odporności na karbonatyzację. Znając specyfikę poszczególnych składników cementu, ich synergiczne oddziaływanie ze sobą, zasady projektowania współczesnych mieszanek betonowych, czy wreszcie istotę i ważność pielęgnacji we wczesnych okresach dojrzewania betonów z cementów zawierających nieklinkierowe składniki główne, można otrzymać zadowalające właściwości betonu w kontekście odporności na oddziaływanie atmosferycznego dwutlenku węgla oraz korozji stali zbrojeniowej. Jednym z głównych celów niniejszej rozprawy doktorskiej jest ocena właściwości betonów wykonanych z cementów niskoemisyjnych właśnie w kontekście karbonatyzacji betonu i korozji stali zbrojeniowej.



Rys. 19. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na karbonatyzację [72]

3.3.4. Korozja chlorkowa

Sole chlorkowe należą do soli najbardziej agresywnych powodujących szybką korozję betonu [60]. Przyczynami korozji chlorkowej, w rzeczywistych warunkach eksploatacji betonu oraz konstrukcji żelbetonowych, są najczęściej oddziaływania wody morskiej, agresywnych wód gruntowych, a także stosowanych zimą soli odladzających. Czynnikiem agresywnym są rozpuszczone w roztworach jony chlorkowe Cl^- , które mogą penetrować w głąb matrycy cementowej na skutek podciągania kapilarnego, poprzez dyfuzję lub przez przesiąkanie (przenikanie) [130]. W betonie rozróżnia się jony chlorkowe [3]:

- które nie biorą udziału w procesach korozyjnych (chemicznie związane z produktami hydratacji, zaadsorbowane na powierzchni porów kapilarnych),
- agresywne jony chlorkowe rozpuszczone w cieczy porowej.

Korozyjne oddziaływanie chlorków na beton oraz konstrukcje żelbetowe podzielić można na dwie grupy [60,71]:

- reakcje z produktami hydratacji cementu skutkujące utratą trwałości, wytrzymałości, a także walorów estetycznych powierzchni;
- reakcje ze zbrojeniem, czego konsekwencją jest korozja stali zbrojeniowej będąca najbardziej powszechną przyczyną niszczenia konstrukcji betonowych.

3.3.4.1. Mechanizm korozji chlorkowej betonu

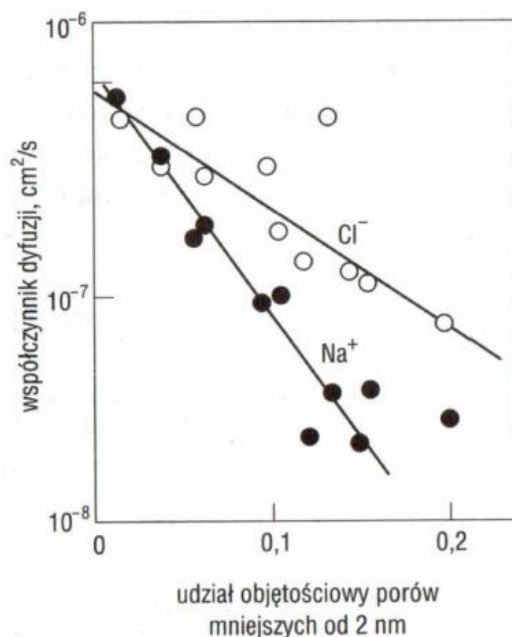
Niszczenie zaczynu cementowego w środowisku chlorków może zachodzić na skutek trzech najczęściej wymienianych w literaturze mechanizmów [60,71]:

- rozpuszczania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz ługowanie wapnia ze zhydratyzowanego zaczynu cementowego przy obniżonym odczynie pH (korozja kwasowa);

- krystalizacji ekspansywnych zasadowych chlorków wapnia oraz magnezu;
- ciśnienia osmotycznego.

Jedną z głównych przyczyn dużej agresywności chlorków względem betonu jest fakt, że na ogół ich roztwory charakteryzują się odczynem kwaśnym, natomiast matryca cementowa jest silnie zasadowa [60,71]. Szkodliwe oddziaływanie jonów chlorkowych na beton polega przede wszystkim na reakcji chemicznej pomiędzy Ca(OH)_2 z jonami Cl^- . Warunkiem niezbędnym do wystąpienia procesu korozji jest migracja jonów chlorkowych w głąb struktury betonu, przy jednoczesnym transporcie jonów OH^- z ulegających ługowaniu produktów hydratacji cementu w kierunku przeciwnym. Skutkiem jest zakłócona równowaga termodynamiczna pomiędzy roztworem porowym a hydratami, czego konsekwencją jest obniżenie odczynu pH umożliwiające wystąpienie korozji stali zbrojeniowej. Przy odczynie pH wynoszącym około 11 pierwszymi fazami ulegającymi rozpuszczeniu są Ca(OH)_2 oraz uwodniony glinian czterowapniowy C_4AH_{19} . W obecności gipsu najniższą rozpuszczalnością charakteryzuje się ettringit. Zmniejszone stężenie jonów wapniowych Ca^{2+} w roztworze porowym powoduje odwapnianie fazy C-S-H skutkujące jej stopniowym rozkładem, czemu towarzyszy spadek stosunku molowego Ca/Si w fazie C-S-H na wskutek jej buforującego działania. Po przereagowaniu całości Ca(OH)_2 , faza C-S-H pozostaje buforem utrzymującym wysoki, zasadowy odczyn pH w porach betonu do momentu spadku stosunku Ca/Si poniżej 0,63, co jest graniczną wartością przemiany fazy C-S-H w niewykazujący właściwości wytrzymałościowych żel krzemionkowy [3,60].

Kluczowym czynnikiem wpływającym na odporność betonu na korozję chlorkową jest przepuszczalność i porowatość matrycy cementowej. Szczególnie istotny jest udział porów żelowych o średnicy poniżej 2 nm, których wzrost objętości (ilości) powoduje wyraźne zmniejszenie się efektywnego współczynnika dyfuzji. Potwierdzają to wyniki badań Goto i Daimona zilustrowane na rys. 20 [131]. Na zwiększenie ilości porów żelowych w zhydaryzowanym zaczynie cementowym wpływa ilość fazy C-S-H, która zwiększa się wraz z czasem hydratacji (stopniem hydratacji cementu) oraz obecnością aktywnych dodatków pucolanowych oraz hydraulicznych w składzie betonu, takich jak zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy, metakaolin lub pył krzemionkowy [3,28,60]. Przekłada się to jednocześnie na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie betonu, jednak wytrzymałość nie może być jednoznacznym wyznacznikiem odporności na penetrację jonów chlorkowych, co ilustruje zakres wytrzymałości pomiędzy 30 MPa a 60 MPa przedstawiony na rys. 21 [132]. Długie oddziaływanie środowiska korozyjnego, nawet w przypadku szczelnego betonu, prowadzi do stopniowego przenikania jonów chlorkowych. Miejscami najbardziej podatnymi na dyfuzję jonów Cl^- jest strefa kontaktowa kruszywo-zaczyn charakteryzująca się podwyższoną porowatością oraz większą zawartością wodorotlenku wapnia, który, jak już wcześniej wspomniano, łatwo reaguje z chlorkami zawartymi w różnych solach [60,71].

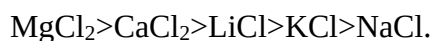


Rys. 20. Udział objętościowy porów mniejszych od 2 nm, a efektywny współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych [131]

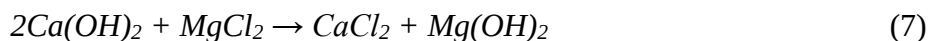
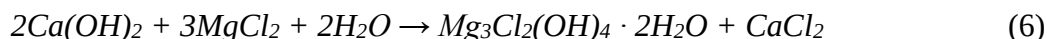


Rys. 21. Przepuszczalność jonów chlorkowych Cl^- w zależności od wytrzymałości betonu na ściskanie [132]

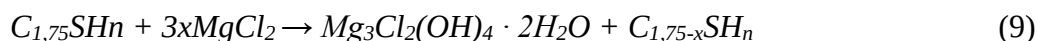
Jony chlorkowe charakteryzują się jednym z największych efektywnych współczynników dyfuzji, czego skutkiem jest stosunkowo szybka korozja betonu narażonego na oddziaływanie roztworów zawierających w swoim składzie chlorki. Wpływ na zdolność wiązania jonów chlorkowych przez zaczyn cementowy (reakcja z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i fazami glinianowymi) ma rodzaj towarzyszącego kationu w solach chlorkowych. Rośnie ona w szeregu $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, z czego wynika, że najbardziej agresywny jest chlorek magnezu. Analogicznie przekłada się to na szybkość dyfuzji poszczególnych soli, gdzie można zauważyć, że sole z kationem dwudodatnim charakteryzują się szybszą dyfuzją w porównaniu z solami z kationami jednododatnimi według szeregu [60,131]:



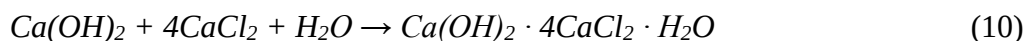
Oddziaływanie najbardziej agresywnych soli chlorkowych $MgCl_2$ i $CaCl_2$ wiąże się nie tylko z obniżeniem pH zaczynu i korozją stali, ale również z krystalizacją faz ekspansywnych oraz reakcjami z produktami hydratacji cementu. W przypadku chlorku magnezu mogą to być zasadowe sole $MgO \cdot Mg(OH)Cl \cdot 5H_2O$, czy $Mg_3Cl_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$ (reakcja 6), a także produkty reakcji z portlandytem, w wyniku której powstają chlorek wapnia i brucyt, który wytrąca się jako osad (reakcja 6, 7) [82].



Chlorek magnezu reagując z wodorotlenkiem wapnia $Ca(OH)_2$ zwiększa szybkość dyfuzji jonów chlorkowych Cl^- w głąb betonu [82]. Gdy przereaguje cały wodorotlenek wapnia, rozpoczyna się reakcja z fazą C-S-H, powodująca jej rozkład z jednoczesnym utworzeniem się brucytu (reakcja 8) lub ekspansywnego chlorku magnezu (reakcja 9):



Drugi, pod względem agresywności, chlorek wapnia $CaCl_2$ reagując z portlandytem, tworzy ekspansywne sole $CaO \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ lub $CaO \cdot 4CaCl_2 \cdot H_2O$ zgodnie z reakcją (10).



Jony chlorkowe są wiązane poprzez reakcję z glinianem trójwapniowym C_3A oraz glinożelazianem czterowapniowym C_4AF . Reakcje te ograniczają ilość penetrujących jonów chlorkowych w głąb betonu. Podstawową formą takiego wiązania jest reakcja $CaCl_2$ z C_3A , której produktem jest tzw. *sól Friedela* (reakcja 11):



Analogiczna reakcja, tylko o znacznie wolniejszym przebiegu, jest w przypadku reakcji chlorku wapnia z fazą C_4AF , produktem jest sól $C_3F \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$.

Powszechnie stosowany chlorek sodu do utrzymania dróg w okresach obniżonych temperatur, jest jednocześnie najmniej agresywną solą chlorkową w stosunku do zhydratyzowanej matrycy cementowej, powodując krystalizację nieznacznych ilości chlorku wapnia zgodnie z reakcją (12):



Niszczenie betonu w roztworach chlorków może mieć również podłoże fizyczne. Różnice w stężeniach soli w roztworze chlorków oraz w fazie ciekłej zaczynu skutkują powstaniem ciśnienia osmotycznego, które wywołuje ruch wody do zewnętrznych warstw betonu, gdzie faza ciekła zamarza. Uważa się, że fizyczny charakter agresji chlorkowej może powodować powstawanie odprysków na wierzchnich warstwach betonu [82].

3.3.4.2. Korozja stali zbrojeniowej

Korozja stali zbrojeniowej może odbywać się zarówno w obecności chlorków, jak i bez ich udziału, w związku z tym omówiono obydwa przypadki.

Stal zbrojeniowa w betonie znajduje się w wysoce zasadowym środowisku, gdzie odczyn pH wynosi od 12,5 do 13,0. W takich warunkach na powierzchni stali tworzy się cienka warstwa pasywacyjna o grubości od 1 do 100 nm, składająca się z tlenków żelaza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz Fe_3O_4 [60]. Zapewnia ona ochronę stali zbrojeniowej przed korozją nawet w obecności wody oraz tlenu [38]. Stan pasywacji może zostać zatrzymany na skutek zobojętnienia otuliny betonowej przez karbonatyzację (omówione szerzej w rozdziale 3.3.3.). Warstwa pasywacyjna może zostać również zniszczona przez jony chlorkowe w środowisku zasadowym o pH poniżej 11,5 [38,111]. Wyróżnia się trzy warunki, niezbędne do zajścia procesu korozji stali zbrojeniowej w betonie [46]:

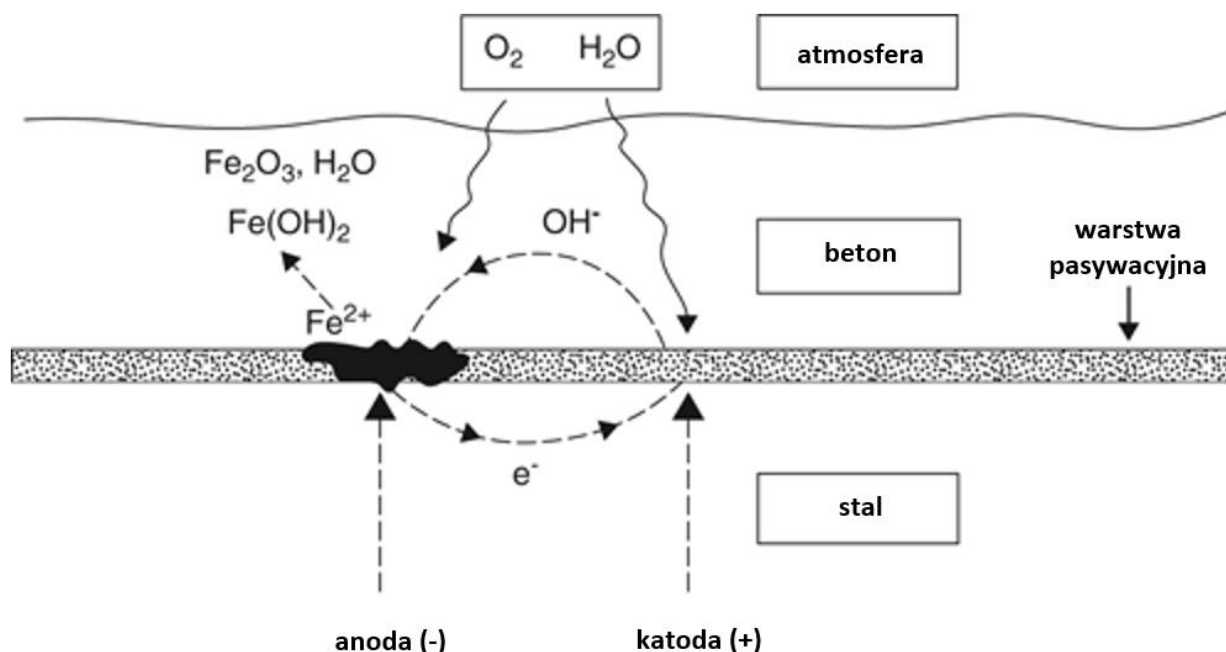
- brak pasywacji stali zbrojeniowej na skutek karbonatyzacji, oddziaływania chlorków lub innych jonów lub na skutek nieprawidłowego zabetonowania (ułożenia mieszanki betonowej w szalunku);
- odpowiednio wysokie przewodnictwo elektrolityczne betonu, tj. odpowiednia wilgotność betonu;
- stały dopływ tlenu (powietrza) do stali.

Mechanizm korozji stali zbrojeniowej bez obecności chlorków

Korozja stali to proces elektrochemiczny do którego przebiegu niezbędny jest tlen oraz roztwór elektrolitu (ciecz porowa). Zachodzi on zgodnie z reakcjami 13 i 14 – na anodzie utlenia się żelazo, natomiast na katodzie zachodzi proces redukcji, którego produktem są jony OH^- [60,133].

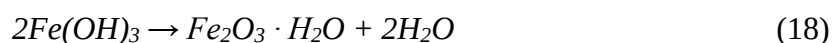
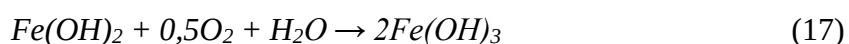
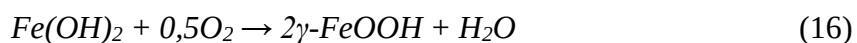


Schemat mechanizmu korozji stali zbrojeniowej, bez udziału jonów chlorkowych w betonie, przedstawiono na rys. 22. Anoda i katoda powstałe na powierzchni metalu są połączone ze sobą metalicznym przewodnikiem (pręt), co umożliwia przepływ elektronów, natomiast obwód ogniwa zamknięty jest przez roztwór elektrolitu, który zapewnia transport jonów poprzez dyfuzję.

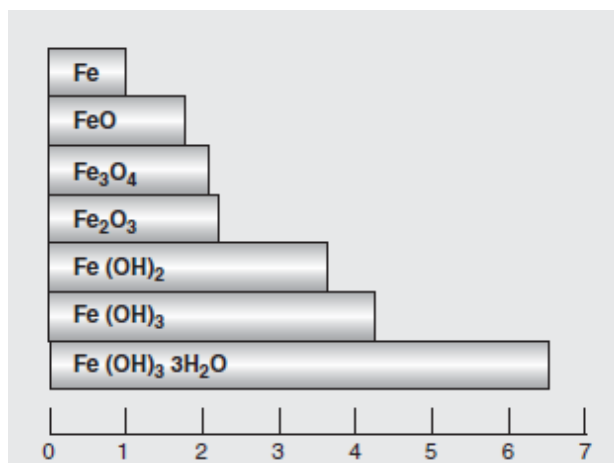


Rys. 22. Schemat procesu korozji zbrojenia w betonie bez udziału jonów chlorkowych [134]

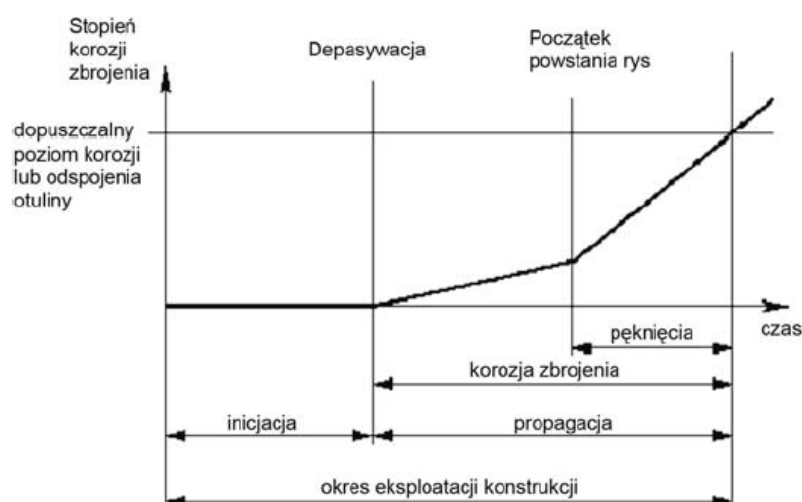
Powstałe jony żelaza Fe^{2+} reagują na anodzie z jonami OH^- tworząc, zgodnie z reakcją (15), rozpuszczalny wodorotlenek żelaza. Proces zachodzi dalej w obecności tlenu zgodnie z reakcjami (16), (17) i (18), a produktem tych reakcji jest mieszanina związków żelaza $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 oraz $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, potocznie znana jako rdza.



Produkty korozji stali zbrojeniowej charakteryzują się kilkukrotnie większą objętością niż żelazo (rys. 23), co generuje powstanie naprężeń rozciągających w otulinie betonowej [109]. Gdy naprężenia przekroczą wytrzymałość na rozciąganie betonu, dochodzi do pojawiania się rys, spękań oraz łuszczenia się powierzchni betonu. Jednocześnie, w szybkim tempie, zmniejsza się efektywny przekrój zbrojenia, co obniża nośność konstrukcji. Wszystkie te procesy prowadzą do degradacji konstrukcji betonowej, co schematycznie zilustrowano na rys. 24.



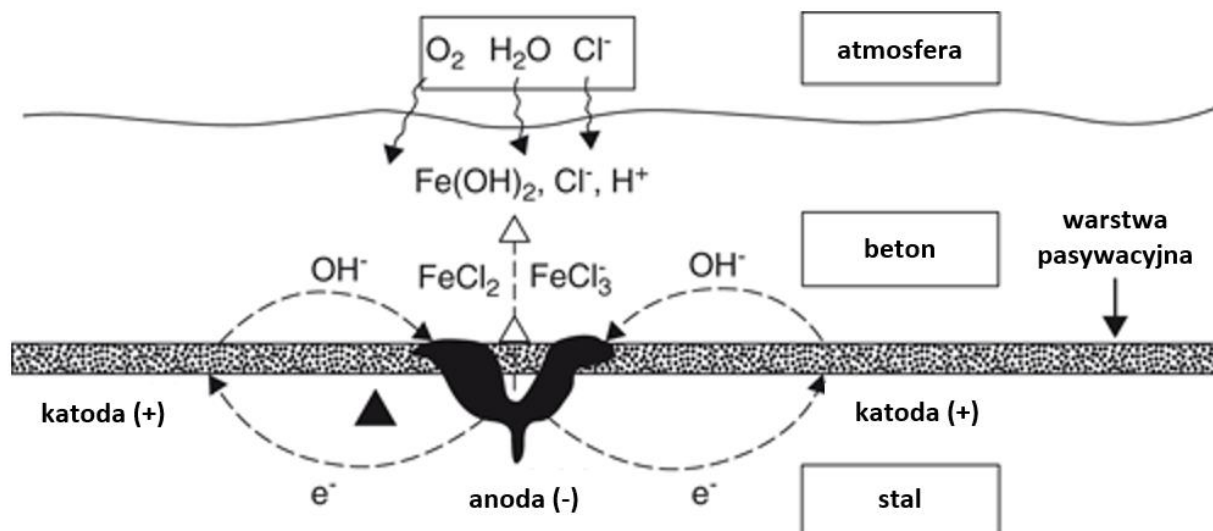
Rys.23. Objętość produktów korozji stali zbrojeniowej [cm³] [6]



Rys.24. Schemat niszczenia betonu na skutek korozji stali zbrojeniowej [109]

Mechanizm korozji stali zbrojeniowej w obecności chlorków

Obecność jonów chlorkowych w betonie zwiększa przewodność zaczynu oraz różnicę potencjałów między anodą i katodą (zmniejsza polaryzację anodową), co przyspiesza proces korozji stali zbrojeniowej [7,60]. Przyjmuje się, że chlorki są katalizatorem korozji stali, natomiast szczegóły tego mechanizmu pozostają ciągle przedmiotem badań. Do depasywacji stali doprowadzić może rozpuszczenie cienkiej warstewki pasywacyjnej lub dyfuzja jonów chlorkowych przez warstewkę tlenków [60]. Małe i aktywne jony chlorkowe mogą być łatwo adsorbowane na warstwie pasywacyjnej w miejscach takich, jak dyslokacje lub granice ziaren. Następnie przenikają przez warstwę tlenku i reagują z żelazem tworząc rozpuszczalny FeCl_2 . Może to prowadzić do miejscowego rozpuszczenia warstwy pasywacyjnej i powstania korozji wżerowej. Jeśli jony chlorkowe rozłożą się równomiernie na powierzchni pręta, wżerowa korozja będzie się rozszerzać i łączyć, tworząc większe obszary korozji [38]. Za krytyczny stosunek Cl^-/OH^- , powyżej którego postępuje korozja, przyjmuje się 0,6 [60,135]. Na rysunku 25 przedstawiono schemat procesu korozji zbrojenia w betonie przy udziale jonów chlorkowych.



Rys. 25. Schemat procesu korozji zbrojenia w betonie w obecności jonów chlorkowych [134]

W obecności chlorków na obszarze anodowym powstaje kompleks FeCl_3^- , rozpuszczający się w cieczy porowej zgodnie z reakcją (19) [60,135]. Reakcje zachodzące na katodzie są takie same, jak w przypadku braku obecności chlorków (reakcja 14).



W kolejnym etapie, kompleks FeCl_3^- wiąże jony OH^- zgodnie z reakcją (20), dając rozpuszczalny wodorotlenek żelaza (II), który reagując dalej, zgodnie z reakcjami (16), (17), (18), tworzy rdzę. Cały proces skutkuje obniżeniem odczynu pH oraz uwolnieniem jonów Cl^- , które mogą dalej brać udział w procesach korozyjnych.



Przy obniżonym odczynie pH jony chlorkowe reagują z żelazem tworząc chlorek żelaza (II) (reakcja 21), który następnie reaguje z wodą zgodnie (reakcją 22). Produktem tej reakcji jest wodorotlenek żelaza, który dalej przereagowuje, zgodnie z reakcjami (16), (17), (18), tworząc rdzę.



Wpływ na zapoczątkowanie korozji stali zbrojeniowej w betonie narażonym, zarówno na oddziaływanie chlorków, jak i karbonatyzację, mają [7]:

- stężenie jonów chlorkowych na powierzchni elementów żelbetowych,
- zawartość chlorków w betonie wynikająca z zastosowanych surowców,
- szybkość transportu jonów chlorkowych w głąb struktury betonu.

Czynnikami sprzyjającymi ograniczeniu korozji stali zbrojeniowej są: niski stosunek w/c, niska temperatura oraz ograniczona wilgotność, które skutkują zwiększeniem oporności

betonu. W betonie, stale suchym lub stale zanurzone w wodzie, występuje minimalna korozja zbrojenia [60]. Norma PN-EN 206 [57] wraz z krajowym uzupełnieniem PN-B-06265 [59] uwzględnia czynniki materiałowo-strukturalne, narzucając graniczne wartości składu betonu narażonego na oddziaływanie chlorków nie pochodzących z wody morskiej (klasy ekspozycji XD1-XD3) oraz pochodzących z wody morskiej (XS1-XS3). Wyznaczone są: maksymalny stosunek w/c, minimalna zawartość cementu oraz minimalna klasa wytrzymałości na ściskanie w zależności od intensywności zagrożenia korozją chlorkową. Czynniki te mają zapewnić jak najbardziej szczelną mikrostrukturę matrycy betonowej o niskiej przepuszczalności dla jonów Cl^- , a tym samym wysoką odporność na korozję chlorkową (tabela 2).

3.3.4.3. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na przepuszczalność jonów chlorkowych (korozję chlorkową)

Kluczowe znaczenie dla przebiegu procesów korozyjnych ma przepuszczalność zaczynu oraz zdolność do zapełniania powstających mikropęknięć produktami hydratacji (potencjał hydratacyjny zaczynu narażonego na procesy korozyjne). W przypadku przepuszczalności jonów chlorkowych kluczowym czynnikiem determinującym szybkość dyfuzji jest mikrostruktura i zwartość matrycy cementowej, która determinuje jej szczelność. [3,46,60].

Wpływ popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopiecowego

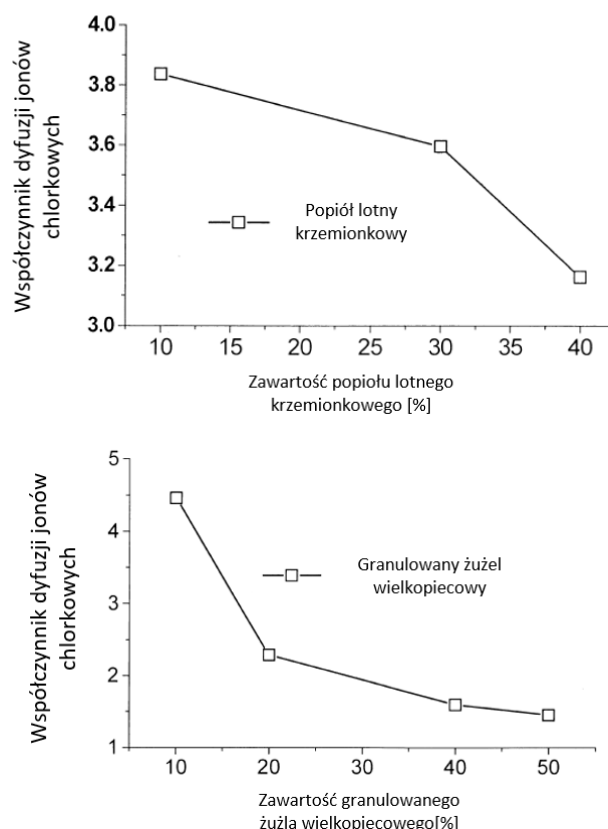
Wpływ, zarówno dodatku popiołu lotnego krzemionkowego, jak i zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, na szybkość dyfuzji jonów chlorkowych w zaczynie cementowym, zaprawie oraz betonie jest jednoznacznie pozytywny. Obniżenie współczynnika dyfuzji nie jest tak wyraźnie w początkowym okresie twardnienia (do 28 dni), jednak wraz z upływem czasu doszczelnienie mikrostruktury zaczynu cementowego na skutek postępującej reakcji pucolanowej w przypadku stosowania popiołu lotnego i aktywności pucolanowo-hydraulicznej granulowanego żużla wielkopiecowego, w znaczący sposób ogranicza możliwość migracji jonów chlorkowych w głąb matrycy cementowej [3,60,71,136]. Uwodnione gliniany wapnia oraz uwodnione krzemiany wapnia (faza C-S-H), jako produkty hydratacji cementu wieloskładnikowego, skutecznie przerywają ciągłość porów kapilarnych, utrudniając dyfuzję jonów chlorkowych.

Mechanizm doszczelniania matrycy cementowej przez żużel wielkopiecowy jest nieco inny, ponieważ żużel charakteryzuje się utajonymi właściwościami hydraulicznymi. Hydratacja żużla przebiega początkowo bardzo powoli, ponieważ zależy od rozpuszczalności szkliwa (głównego składnika fazowego żużla) w wyniku działania jonów OH^- powstających w czasie hydratacji klinkieru portlandzkiego [3,60]. Produktem hydratacji żużla, podobnie jak w przypadku reakcji pucolanowej popiołów lotnych, jest faza C-S-H (jednak o mniejszym stosunku C/S niż w zaczynie z cementu portlandzkiego i ze znacznymi ilościami Mg i Al w strukturze [60]), co skutkuje powstaniem bardziej zwartej mikrostruktury. Wpływ dodatku żużla na przepuszczalność jonów chlorkowych przedstawiono na rys. 40. W przypadku stosowania cementów o wysokiej zawartości w składzie, zarówno popiołu lotnego, jak i żużla

wielkopieczowego, niezwykle ważnym czynnikiem staje się czas dojrzewania betonu przed pierwszym narażeniem na środowisko korozyjne. Norma PN-B-06265 [59] wprowadza pojęcie „czasu równoważnego”, który w zależności od rodzaju cementu może wynosić 56 lub 90 dni, a nie jak powszechnie przyjęte 28 dni. Czas ten uwzględnia wolniejsze tempo przyrostu wytrzymałości (szczelności) i właściwości trwałościowych betonów z dodatkiem popiołu lotnego oraz żużla wielkopieczowego. Rysunek 26 przedstawia wpływ dodatku popiołu lotnego (rys.26a) oraz granulowanego żużla wielkopieczowego (rys.26b) na wielkość współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych.

a)

b)



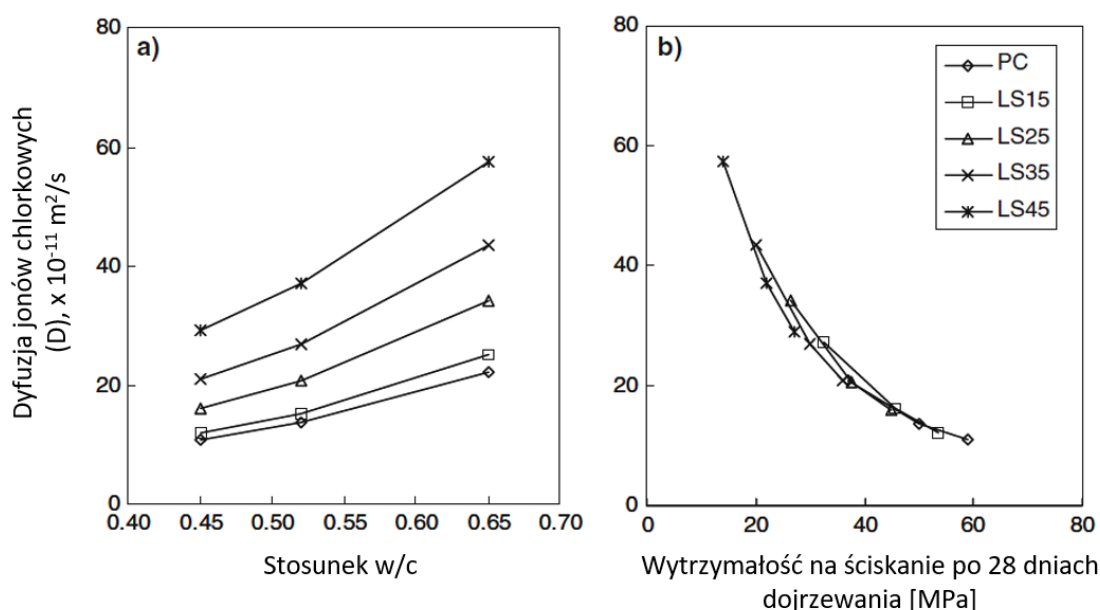
Rys. 26. Wpływ popiołu lotnego krzemionkowego (a) oraz żużla wielkopieczowego na szybkość dyfuzji jonów chlorkowych w betonie [136]

Warunkiem niezbędnym dla wystąpienia korozji stali zbrojeniowej w betonie jest powstanie ogniwa elektrochemicznego. Powstaje ono na skutek powstania połączenia między anodą i katodą poprzez stal zbrojeniową oraz występującą w porach betonu wodę. Z elektrochemicznego punktu widzenia głównymi czynnikami wpływającymi na korozję stali zbrojeniowej są zawartość wilgoci oraz skład roztworów w stwardniałym zaczynie cementowym, a także struktura porów (mikrostruktura) zhydratyzowanej matrycy cementowej. Czynniki te bezpośrednio przekładają się na opór właściwy betonu, który determinuje szybkość postępu korozji [3]. W związku z tym, że dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego oraz popiołu lotnego krzemionkowego w betonie zwiększa rezystancję (opór właściwy) na skutek doszczelniania mikrostruktury zhydratyzowanego zaczynu cementowego, szczególnie

w dłuższych okresach, przekłada się to na mniejsze ryzyko wystąpienia korozji stali zbrojeniowej [3,137].

Wpływ wapienia

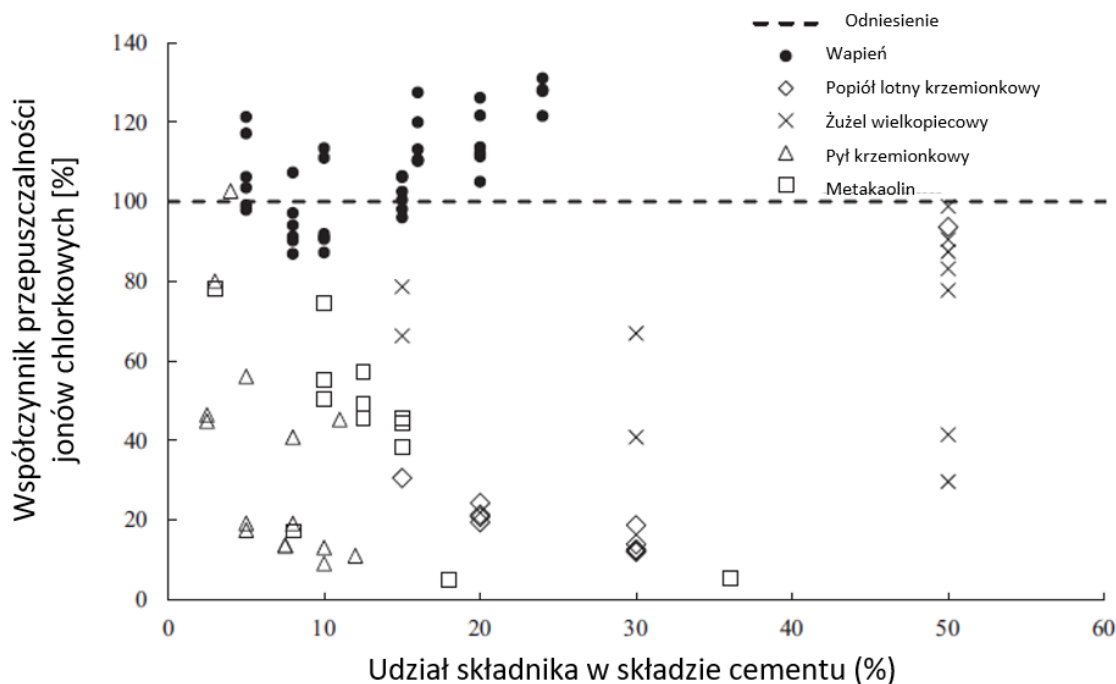
Na rysunku 27 przedstawiono wyniki badań przedstawione przez Dhir'a [126] pokazujące, że niezależnie od zawartości wapienia w składzie cementu, obniżenie stosunku w/c powoduje zmniejszenie intensywności korozji chlorkowej. Różnice w dyfuzji jonów chlorkowych pomiędzy cementem portlandzkim, a cementem z 15% zawartością wapienia okazują się względnie małe, natomiast wzrastają wraz ze wzrostem stosunku w/c i zwiększoną zawartością wapienia (rys. 27a). Zauważyć można (rys.27b) wyraźną korelację pomiędzy wytrzymałością na ściskanie, a współczynnikiem dyfuzji. Wzrost ilości wapienia zwiększa przepuszczalność matrycy cementowej, natomiast przy podobnych wytrzymałościach na ściskanie, okazuje się ona zbliżona niezależnie od ilości wapienia. Tezuka i inni [138] wyznaczyli współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych dla zaczynów cementowych o stosunku w/c wynoszącym 0,4 z różnymi udziałami wapienia w składzie od 0 do 35%. Stwierdzili, że współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych dla cementu z 10% udziałem wapienia jest porównywalny z cementem bez jego dodatku, a najniższy współczynnik dyfuzji wykazał zaczyn z zawartością 5% wapienia. Wzrost zawartości wapienia powyżej 10% zwiększał przepuszczalność jonów chlorkowych.



Rys. 27. Wpływ na współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych: a) stosunku wodno-cementowego; b) 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie betonów z cementu portlandzkiego i cementów z dodatkiem wapienia (LS) [126]

Zbiorcze zestawienie wpływu poszczególnych nieklinkierowych składników głównych cementu oraz ich ilości na przepuszczalność jonów chlorkowych przedstawia rysunek 28 [72]. Niewątpliwie stosowanie dodatku żużla wielkopiecowego oraz popiołu lotnego zwiększa szczelność stwardniałej matrycy cementowej, obniżając przepuszczalność jonów chlorkowych.

Dodatek wapienia może być nieznacznie pozytywny lub obojętny na ten rodzaj korozji tylko do 10% zawartości w składzie cementu.



Rys. 28. Wpływ składników głównych cementu na przepuszczalność jonów chlorkowych [72]

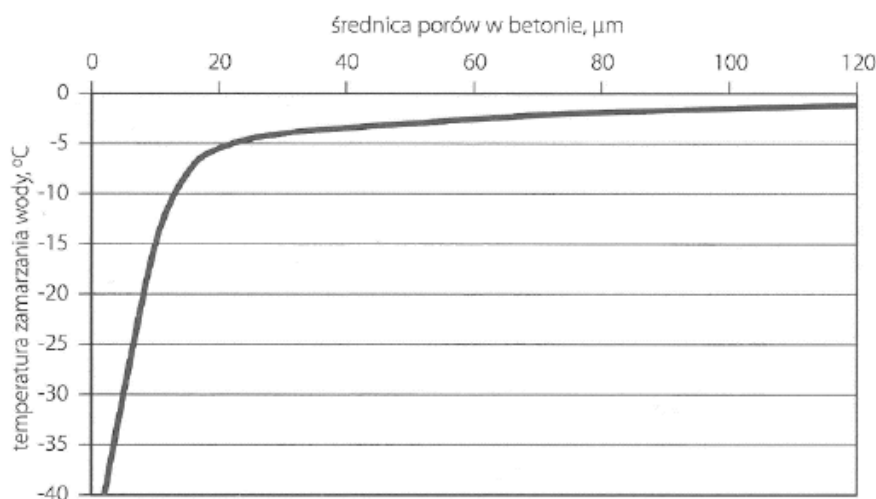
3.3.5. Korozja wywołana cyklicznym zamrażaniem/rozmrażaniem (mrozoodporność)

W strefie klimatycznej umiarkowanej, w której leży Polska, szczególnie istotnym czynnikiem, determinującym trwałość betonu, jest odporność na cykliczne zamrażanie-rozmrażanie [139]. Wpływ na to mają wysokie dobowe amplitudy temperatur, z którymi związane są częste przejścia przez 0°C (ponad 100 przejść każdej zimy) [62].

3.3.5.1. Mechanizm korozji wywołanej cyklicznym zamrażaniem/rozmrażaniem

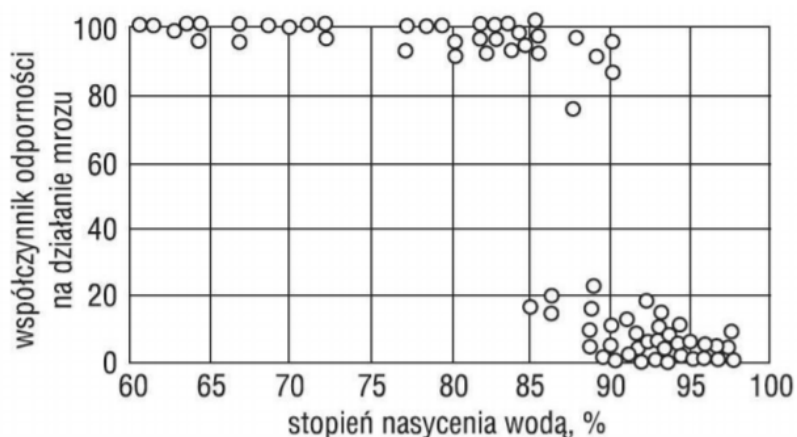
Krystalizujący lód, powstały na skutek zamarzania wody, zwiększa swoją objętość o około 9%, wypierając wciąż ciekłą wodę do coraz mniejszych pustek powietrznych, powodując jednocześnie powstanie ciśnienia hydrostatycznego. Jeśli wytrzymałość betonu na rozciąganie jest niższa, niż powstałe na skutek ciśnienia naprężenia, beton zaczyna ulegać destrukcji, a naprzemiennie zachodzące cykle zamarzania i rozmrażania wywołują niszczący efekt kumulacyjny [38] [3] [4]. [61]. Zamarzanie wody w betonie odbywa się stopniowo na skutek ograniczonej szybkości przenikania ciepła przez beton oraz wzrost stężenia rozpuszczonych soli w jeszcze niezamarzniętej cieczy porowej. Wzrost stężenia roztworu soli obniża temperaturę zamarzania, która jest również uzależniona od wielkości porów (rys. 29) [143]. Degradacja betonu może się objawiać poprzez osłabienie wewnętrznej struktury betonu, łuszczenie powierzchni lub odpryski. Drugim mechanizmem powodującym destrukcję betonu, obok działania ciśnienia wywołanego krystalizacją lodu, jest dyfuzja wody, co w swojej pracy opisali Powers i Helmuth [140]. Konsekwencją przemiany fazowej woda-lód jest wzrost stężenia roztworu różnych soli będących cieczą porową. Powoduje to powstanie ciśnienia

osmotycznego na skutek różnicy stężeń, które z kolei przyczynia się do wzmożonego transportu wody z podłoża oraz głębszych warstw betonu w kierunku najzimniejszej części układu, co finalnie wywołuje destrukcyjne pęcznienie betonu [3,4] .



Rys. 29. Wpływ średnicy porów na temperaturę zamarzania wody [4]

Czynnikiem zewnętrznym, wpływającym na podatność betonu na niszczenie na skutek zamrażania-rozmrażania, jest stopień nasycenia wodą. Beton suchy oraz nasycony wodą poniżej krytycznej wartości jest odporny na działanie ujemnych temperatur. Autor pracy [60] za krytyczny poziom nasycenia podaje 85%, natomiast Neville [3] zilustrował tę zależność na rys. 30.

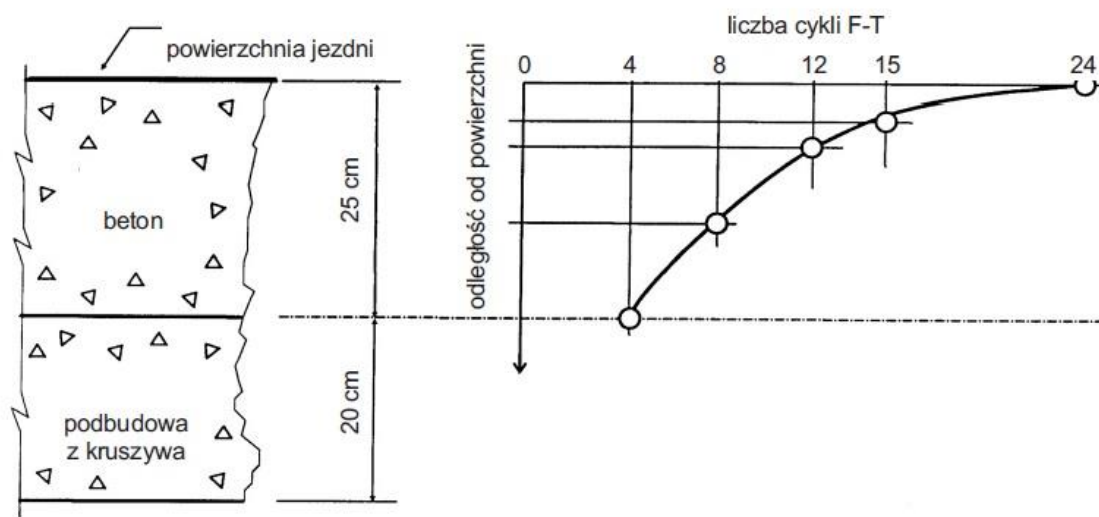


Rys. 30. Wpływ stopnia nasycenia betonu wodą na jego mrozoodporność [3]

Powszechnie, za podstawowy czynnik materiałowo-strukturalny służący zapewnieniu trwałości betonu, nie tylko w środowisku korozji mrozowej, uważa się odpowiednią szczelność i odporność na penetrację agresywnych mediów w głąb betonu [141]. Można to zapewnić poprzez obniżenie wskaźnika wodno-cementowego oraz stosowanie dodatków typu II. Istotny jest także stopień przereagowania zastosowanego cementu (stopień hydratacji cementu). Drugim kluczowym czynnikiem jest napowietrzenie betonu poprzez stosowanie domieszek napowietrzających, których wynalezienie uważa się za jedno z kluczowych osiągnięć

technologii betonu [142] [61]. Podkreślić należy, że w celu zapewnienia odpowiedniej mrozoodporności betonu, obydwa wymienione czynniki powinny występować jednocześnie. W przypadku występowania zbyt dużej ilości porów kapilarnych, objętość zamarzającej wody mogłaby przekroczyć ilość możliwą do przyjęcia przez pustki powietrzne wprowadzone przez domieszkę napowietrzającą [3]. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w zalecanych, przez normę PN-EN 206 [57] wraz z krajowym uzupełnieniem PN-B-06265 [59], granicznych wartościach dotyczących składu betonu. W zależności od rodzaju ekspozycji na destrukcyjne działanie mrozu, norma określa minimalną ilość cementu, maksymalny stosunek wodno-cementowy, czy wreszcie minimalne napowietrzenie mieszanki betonowej powiązane z maksymalnym wymiarem ziaren zastosowanego kruszywa. W procesie projektowania betonu mrozoodpornego nie można pominąć również konieczności stosowania kruszywa odpornego na zamrażanie, czy wreszcie właściwej pielęgnacji cieplnej i wilgotnościowej betonu [143].

Czynnikiem przyspieszającym korozję mrozową betonu jest stosowanie soli odładowych (głównie NaCl i CaCl_2), skutkujące wystąpieniem zjawiska łuszczenia się górnych (powierzchniowych) warstw betonu. Potęgowane jest to przez fakt, że powierzchnia betonu jest jego najsłabszym punktem, a ponadto poddana jest dużo silniejszym oddziaływaniom na warunki zewnętrzne niż głębsze warstwy betonu (rys. 31) [61] [4].



Rys. 31. Rozkład liczby przejść temperatury przez 0°C w funkcji odległości od powierzchni jezdni w betonowej nawierzchni drogowej [139]

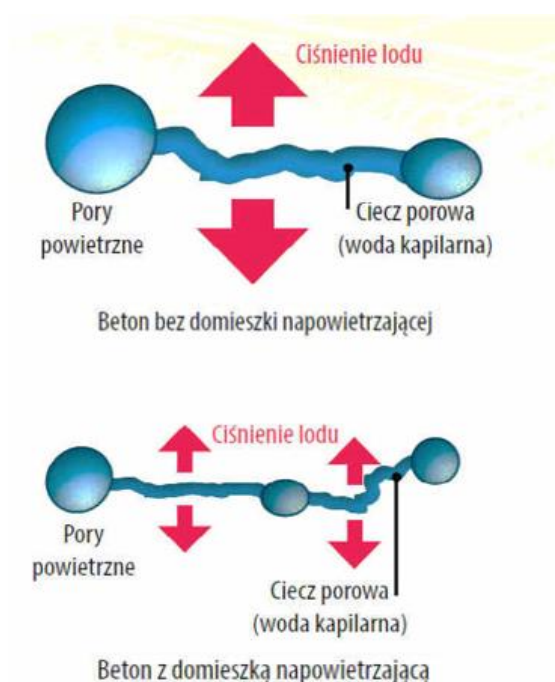
Mechanizm niszczenia betonu na skutek działania niskich temperatur w obecności soli odładowych jest złożony i wciąż pozostaje przedmiotem dyskusji, niemniej jednak, najczęściej w literaturze [4,144] wymienia się następujące hipotezy:

- zwiększony stopień nasycenia wodą (wilgocią) betonu ze względu na higroskopijny charakter soli;
- ciśnienie krystalizacyjne wywołane wytrącaniem się przesyconych roztworów soli w porach betonu;
- ciśnienie osmotyczne generowane przez wzrost stężenia soli w porach betonu;

- szok termiczny; topniejący na powierzchni betonu lód wywołuje naprężenia termiczne na skutek pochłaniającej energię cieplną przemiany fazowej, co prowadzi do powstania gradientu temperatury;
- występowanie gradientów stężenia soli na różnych głębokościach betonu, skutkiem czego jest różna temperatura zamarzania wody; różna ilość krystalizującego lodu na różnych głębokościach prowadzi do powstania naprężeń pomiędzy warstwami.

Ze względu na dużą ilość mechanizmów niszczenia mrozowego betonu w obecności soli odladzających, część badaczy, między innymi Łukowski [4], skłania się ku teorii, że najlepszym wytłumaczeniem zjawiska destrukcji mrozowej w obecności soli odladzających jest jednocześnie działanie kilku nakładających się mechanizmów korozyjnych.

Beton zawsze zawiera w swoim składzie pewną ilość pęcherzyków powietrza, wprowadzonej do mieszanki betonowej podczas mieszania składników. W przypadku betonów bez domieszek napowietrzających, całkowita objętość powietrza mieści się zwykle w przedziale od 1% do 3% obj. Powietrze wprowadzone w taki sposób charakteryzuje się dużymi średnicami pęcherzyków powietrznych o nierównomiernym rozkładzie w objętości betonu, co nie przerywa ciągłości porów kapilarnych i tym samym nie wpływa na poprawę mrozoodporności betonu. W celu zwiększenia ilości powietrza zapewniającego poprawę mrozoodporności, konieczne jest zastosowanie domieszki napowietrzającej [145]. Pęcherzyki powietrza wprowadzone do mieszanki betonowej, przez zastosowanie domieszki, mają niewielkie średnice (20-250 μm) i są równomiernie rozłożone w objętości mieszanki betonowej. W stwardniałym betonie przerywają ciągłość porów kapilarnych pełniąc funkcję komór kompensujących naprężenia wywołane przez krystalizujący lód (rys. 32) [4] [6].



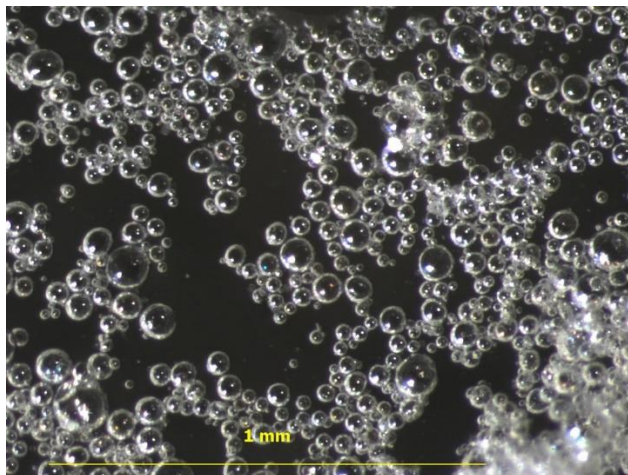
Rys. 32. Wpływ napowietrzenia na strukturę porowatości betonu [146]

Różnorodność stosowanych składników, tj. nowe rodzaje cementów oraz domieszek, czy kruszywa o zmiennych właściwościach, powodują, że proces napowietrzania mieszanek betonowych wymaga stałego doskonalenia. Zmienność składników mieszanki betonowej znacząco wpływają na efekt działania domieszek napowietrzających [142], co wymusza ciągłą kontrolę efektywności napowietrzenia betonu, zarówno w sposób ilościowy, jak i jakościowy. Poprawnie napowietrzony beton charakteryzuje się nie tylko odpowiednią zawartością powietrza, ale także odpowiednią strukturą porowatości [147]. Wielkościami kryterialnym pozwalającymi na ocenę napowietrzenia są:

- A [% obj.] – całkowita zawartość powietrza w betonie;
- α [mm^{-1}] - powierzchnia właściwa porów powietrznych;
- A_{300} [%] – udział porów o średnicy poniżej 300 μm ;
- L [mm] – współczynnik rozmieszczenia (spacing factor).

Współczynnik rozmieszczenia L definiujemy jako uśrednioną największą odległość pomiędzy dowolnym punktem stwardniałego zaczynu cementowego, a najbliższą pustką powietrzną. Określa on zdolność pęcherzyków powietrza do zabezpieczenia betonu przed destrukcyjnym wpływem ciśnienia hydraulicznego wywołanego zamrażaniem wody. Został wprowadzony przez Powersa [148], który podaje wielkość współczynnika L - 0,250 mm jako konieczną do zabezpieczenia betonu przed niszczącym działaniem mrozu. Odległość pomiędzy pęcherzykami, wymiary pęcherzyków oraz ogólna zawartość powietrza, są głównymi czynnikami kształtującymi strukturę porowatości betonu, która jest jednym z kluczowych elementów kształtujących trwałość betonu.

Alternatywną metodą napowietrzenia mieszanki betonowej, zyskującą w ostatnich latach coraz większą popularność, jest stosowanie mikrosfer polimerowych (rys. 33). Są to prefabrykowane, puste mikrokuleczki o średnicach rzędu wielkości 20-80 μm . Zachowują się jak elastomery, które na skutek działania ciśnienia zewnętrznego odkształcają się, przy czym po jego odjęciu wracają do początkowego kształtu [61]. Zawężony zakres wymiarów powoduje, że mniejsza objętość mikrosfer w porównaniu do powietrza wprowadzanego przy napowietrzaniu, może zapewnić takie samo zabezpieczenie betonu przez mrozem, jednocześnie powodując mniejszy spadek wytrzymałości na ścislenie [3]. Skuteczność działania mikrosfer polimerowych opisano w pracach [149–151], które potwierdzają ich użyteczność jako skutecznej metody właściwego napowietrzenia betonu, zapewniającej korzystne cechy struktury porowatości, która przekłada się na wysoką mrozoodporność zwykłą betonu. Zabezpieczenie betonu przed łuszczeniem się powierzchni betonu, pod wpływem działania niskich temperatur w obecności soli odladzających, z użyciem mikrosfer jest dużo trudniejsze. Możliwe jest spełnienie wymagań normy PN-B-06265 [59] dotyczącej masy złuszczonego materiału ($<1,0$ kg złuszczeń/ m^2 po 56 cyklach zamrażania-rozmrażania), natomiast rozrzut wyników otrzymany w pracy [151], w zależności od rodzaju oraz ilości zastosowanych mikrosfer polimerowych, sugeruje potrzebę szerszego zbadania problemu zapewnienia mrozoodporności w solach odladzających betonów napowietrzonych za ich pomocą.



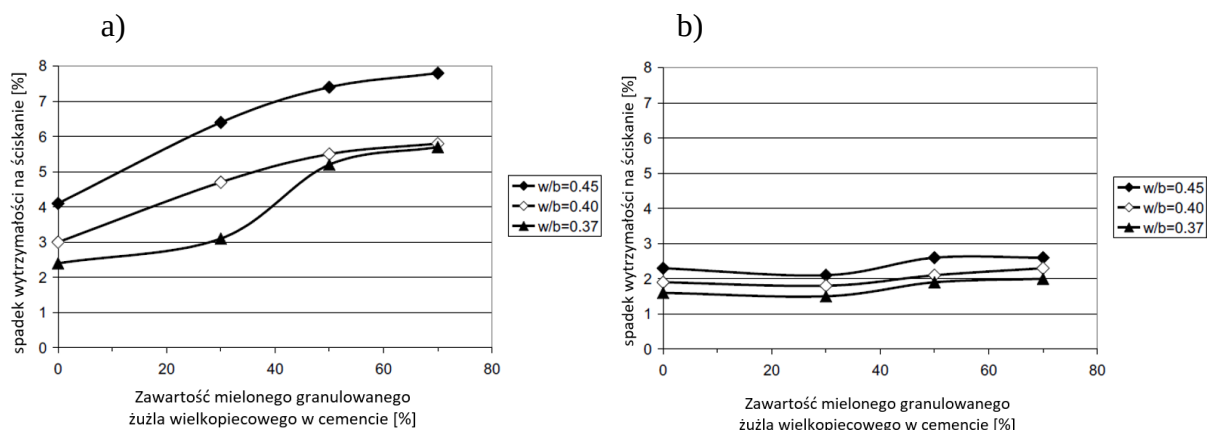
Rys. 33. Zdyspergowane mikrosfery polimerowe w roztworze [152]

3.3.5.2. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na mrozoodporność betonu

Betony wykonane z zastosowaniem cementów zawierających w składzie nieklinkierowe składniki główne powszechnie są uważane za bardziej podatne na destrukcyjne działanie mrozu, a ich trwałość jest przedmiotem wielu badań oraz dyskusji [1].

Wpływ granulowanego żużla wielkopiecowego

Czynnikiem niezbędnym do zapewnienia mrozoodporności betonów zawierających w składzie granulowany żużel wielkopiecowy jest odpowiednia zawartość powietrza i prawidłowa struktura napowietrzenia. Prawidłowo napowietrzone betony z cementów żużlowych wykazują podobną mrozoodporność do betonów z cementów portlandzkich [153,154]. Wraz ze wzrostem udziału granulowanego żużla wielkopiecowego w składzie cementu można zauważyć wzrost wymagań co do krytycznego rozstawienia porów powietrznych w betonie. W celu osiągnięcia mrozoodporności betonów, o wysokiej zawartości żużla w składzie, na poziomie zbliżonym do tego wykazywanego przez betony wykonane z cementów CEM I oraz CEM II, konieczne staje się stosowanie większych ilości domieszek napowietrzających [155]. Wyniki przedstawione w pracy [156] oraz na rys. 34 pokazują, że przy zachowaniu niskiego stosunku wodno-spoiwowego oraz przy odpowiednim napowietrzeniu mieszanki betonowej (betonu), możliwe jest osiągnięcie mrozoodporności betonów z cementów zawierających w swoim składzie nawet 70% granulowanego żużla wielkopiecowego.



Rys. 34. Spadek wytrzymałości na ściskanie betonów z różnymi zawartościami granulowanego żużla wielkopiecowego i różnymi stosunkami w/c po 200 cyklach zamrażania-rozmrażania: a) betony nienapowietrzone; b) betony napowietrzone [156]

Odporność betonów z dodatkiem żużla na cykliczne zamrażanie-rozmrażanie w obecności soli odladzających, również zależy od zawartości powietrza, zawartości żużla oraz stosunku wodno-cementowego [110]. Prawidłowo napowietrzone betony o niskim stosunku w/c wykazują dobrą odporność na powierzchniowe łuszczenie. W pracy [157] stwierdzono niewielką różnicę w mrozoodporności w solach odladzających betonów zawierających od 35% do 50% żużla w porównaniu z betonem kontrolnym. Giergiczny oraz Boos [50] zauważają, że przy standardowej pielęgnacji, betony z cementów zawierających żużel (CEM II, CEM III) wykazują wyższy poziom powierzchniowego łuszczenia podczas badania mrozoodporności w obecności soli odladzających niż betony z cementu portlandzkiego CEM I. Powodem tego mogła być wyższa porowatość powierzchni betonów zawierających w składzie żużel.

Powyższe wyniki badań znajdują odzwierciedlenie w normach stosowanych przez niektóre kraje. Normy kanadyjskie (CSA) podają wymagania dotyczące zawartości powietrza potrzebnego do zapewnienia odpowiedniego poziomu mrozoodporności w solach odladzających, przy czym nie narzucają one ograniczeń dotyczących ilości żużla w składzie cementu i betonu. Natomiast stowarzyszenie Slag Cement Association sugeruje ograniczenie zawartości żużla w betonie narażonym na oddziaływanie soli odladzających w przedziale 25-50%, przy jednoczesnym zachowaniu stosunku wodno-cementowego nie przekraczającego 0,45 [110]. Krajowe uzupełnienie PN-B-06265 [59] również narzuca pewne ograniczenia co do składu cementu w klasie ekspozycji XF4 (oddziaływanie mrozu w środowisku silnego nasycenia wodą ze środkami odladzającymi). Dla cementu hutniczego CEM III/A (36-65% żużla) wymagana jest klasa wytrzymałości cementu 42,5 lub klasa wytrzymałości cementu 32,5 R z zawartością granulowanego żużla wielkopiecowego $\leq 50\%$ (masowo). W klasie ekspozycji XF4 dopuszczony do stosowania jest również CEM III/B (66-80% żużla), ale wyłącznie w przypadku elementów konstrukcji budowlanych narażonych na działanie wody morskiej, przy $w/c \leq 0,45$, minimalnej klasie wytrzymałości na ściskanie betonu C35/45 i zawartości cementu $\geq 340 \text{ kg/m}^3$.

Wpływ popiołu lotnego krzemionkowego

Obecnie przyjmuje się, że przy spełnieniu innych kryteriów, właściwe napowietrzenie betonu z dodatkiem popiołu lotnego zapewnia jego mrozoodporność. Popioły lotne krzemionkowe, podobnie jak inne drobnoziarniste składniki betonu, powodują wzrost ilości domieszek napowietrzających niezbędnych do uzyskania określonego poziomu napowietrzenia mieszanki betonowej. W niektórych przypadkach popiół wpływa również na stabilność oraz szybkość utraty powietrza z mieszanki betonowej [158]. Do podobnych wniosków doszedł Virtanen [159], według którego największy wpływ na odporność betonu na zamrażanie i rozmrażanie ma zawartość powietrza, a dodatek popiołu nie ma większego wpływu pod warunkiem, że wytrzymałość i napowietrzenie utrzymywane są na stałym poziomie. Popiół lotny krzemionkowy nie ma widocznego negatywnego wpływu na strukturę napowietrzenia stwardniałego betonu. W przypadku napowietrzenia mieszanki odpowiednią ilością powietrza, charakterystyka napowietrzenia spełnia ogólnie przyjęte kryteria niezbędne do zapewnienia mrozoodporności betonu [158].

Problemy z charakterystyką trwałości betonu z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego spowodowane są zmianami w składzie samego popiołu oraz ze zjawiskiem zwiększonego zapotrzebowania na domieszkę napowietrzającą. Szczególnie istotna jest zawartość strat prażenia, czyli pozostałości niespalonego węgla w postaci koksiku, który charakteryzuje się wysokim rozwinięciem powierzchni, przez co absorbuje domieszkę napowietrzającą (ale także plastyfikatory i superplastyfikatory) zmniejszając jej efektywność. Porównując jednak betony, o takiej samej wytrzymałości na ściskanie i zawartości powietrza, nie obserwuje się widocznych różnic w trwałości mrozowej betonów z dodatkiem popiołów lotnych, jak i bez nich [158]. Podobne wnioski można wyciągnąć na podstawie wyników zawartych w pracach [160,161], gdzie przedstawiono wyniki badań mrozoodporności prawidłowo napowietrzonych betonów z dodatkiem popiołów lotnych, które spełniają projektowane stopnie odporności na korozję mrozową.

Bardzo istotny wpływ na ocenę mrozoodporności betonów z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych ma sposób oraz czas pielęgnacji. Betony, które dojrzewają w warunkach laboratoryjnych (stała temperatura pokojowa, wysoka wilgotność) oraz przez dłuższy czas przed pierwszym narażeniem na oddziaływanie mrozu, charakteryzują się znacznie lepszą mrozoodpornością niż betony dojrzewające w warunkach polowych (rzeczywistych) [162].

Klieger i Gehler [163] przeprowadzili badania odporności na oddziaływanie mrozu w obecności soli odladzającej (4% NaCl). Ich wyniki wykazały, że betony napowietrzone bez dodatku popiołu lotnego charakteryzowały się lepszą odpornością na ten rodzaj korozji, niż betony z dodatkiem popiołów. Bilodeau i inni [164] stwierdzili, że popioły lotne wprowadzane do mieszanki betonowej w dużych ilościach skutkują słabą odpornością betonu na oddziaływanie czynników odladzających, nawet wtedy, gdy beton wykazuje dobrą odporność na zamrażanie i rozmrażanie. W innej pracy [165] Bilodeau przedstawia wyniki betonów, o różnych stosunkach wodno-spoiwowych (cement + popiół lotny; w/c - 0,35, 0,45, 0,55), bez udziału popiołu oraz z 20% i 30% dodatkiem. Uzyskane wyniki wykazały zadowalającą

odporność betonów na oddziaływanie naprzemiennych cykli zamrażania-rozmrażania w obecności środków odladzających. Należy jednak podkreślić, że właściwości betonów z dodatkiem popiołu były dużo bardziej zmienne niż betonu kontrolnego. Zadowalającą odporność na powierzchniowe łuszczenie przypisuje się odpowiedniemu napowietrzeniu, nawet w przypadku betonu o stosunku w/s wynoszącemu 0,55 i pielęgnowanego wilgotnościowo tylko przez 3 dni. Potwierdzenie faktu niskiej powtarzalności wyników mrozoodporności w solach betonów dodatkiem popiołów lotnych można znaleźć w pracy [166] w której badania przeprowadzano równolegle w 7 różnych laboratoriach, a w 2 z nich betony nie spełniły zakładanego stopnia odporności na powierzchniowe łuszczenia. Carrette i Langley [167] w swojej pracy doszli do wniosku, że 30% zastąpienie cementu portlandzkiego popiołem lotnym nie spowodowało znaczącej różnicy w odporności na oddziaływanie 4% roztworu chlorku wapnia w ocenie wizualnej. Jednak pomiar masy złuszczeń wskazywał na większe ubytki w przypadku betonów z dodatkiem popiołu. Negatywny wpływ dodatku popiołu na powierzchniowe łuszczenie betonu przedstawiono również w pracy [161], gdzie badano betony z dodatkiem 30% dodatku popiołu lotnego (masy cementu). Zwiększenie masy złuszczeń po dodaniu popiołu wynosiło od 5%, w przypadku stosowania cementu hutniczego, do aż 50% w przypadku stosowania cementu portlandzkiego. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku cementu portlandzkiego, tak wysoki wzrost ilości złuszczeń wynikał z bardzo dobrego wyniku betonu kontrolnego ($0,24 \text{ kg/m}^3$). Natomiast w przypadku pozostałych badanych cementów (CEM II/B-S, CEM III/A) wyjściowe wyniki betonów kontrolnych (odniesienia) były o wiele gorsze.

Wpływ wapienia

Możliwe jest wykonanie betonu mrozoodpornego z zastosowaniem cementu z dodatkiem wapienia pod warunkiem zachowania pewnych wytycznych.

Sprung i Siebel [128] zbadali mrozoodporność betonu z produkowanych przemysłowo cementów portlandzkich wapiennych zawierających 11, 12 i 26% wapienia w składzie cementu. Betony o zawartości cementu 300 kg/m^3 i różnych stosunkach wodno-cementowych poddali 100 cyklom zamrażania-rozmrażania. Okazało się, że betony wykonane z cementów z dodatkiem wapienia wykazywały zmniejszoną odporność na oddziaływanie mrozu w porównaniu z betonami wykonanymi z cementu portlandzkiego CEM I, nawet jeśli betony charakteryzowały się taką samą wytrzymałością na ściskanie. Stwierdzili również, że betony o stosunku wodno-cementowym większym niż 0,60 nie były mrozoodporne, podczas gdy betony o w/c mniejszym lub równym 0,60 były mrozoodporne. W związku z tym doszli do wniosku, że betony wykonane z cementu z użyciem wapienia jako składnika głównego mogą być mrozoodporne, pod warunkiem, że zawartość wapienia nie przekracza 20% masy cementu, a wapień spełnia kryteria określone w EN 197-1 [10] oraz beton osiąga wystarczającą wytrzymałość na ściskanie przed narażeniem go na pierwsze cykle zamrażania-rozmrażania. Według autora [168] stosując więcej niż 15% wapienia w składzie cementu należy liczyć się z obniżeniem właściwości mechanicznych oraz trwałościowych betonu, w tym mrozoodporności. Schmidt [169] zbadał mrozoodporność próbek wykonanych z cementu

portlandzkiego wapiennego z zawartością wapienia 13–17% i stwierdził, że zachowały się one równie dobrze lub nieco lepiej niż próbki wykonane z cementu portlandzkiego. Baron [170] zastosował nowe podejście, które polegało na określeniu wymaganego wskaźnika rozstawienia porów powietrznych dla zapraw wykonanych z różnych cementów indywidualnie, zamiast zalecać ten sam wskaźnik rozstawienia dla wszystkich cementów. Wnioski wynikające z badań są takie, że w celu zapewnienia mrozoodporności, betony wykonane z cementów portlandzkich wapiennych z 15% zawartością wapienia wymagają napowietrzenia zapewniającego mniejszy współczynnik rozstawienia porów powietrznych niż cementy portlandzkie CEM I.

Dhir i inni [126] badali odporność na działanie mrozu betonu wykonanych z cementów zawierających 0, 15, 25, 35 i 45% wapienia, z napowietrzaniem i bez napowietrzania, na oddziaływanie mrozu. Wyniki ich badań wykazały, że dodatek wapienia nie wpłynął na odporność na zamrażanie i rozmrażanie betonu napowietrzonego. Jednak w przypadku betonu nienapowietrzonego, ubytek masy, w wyniku naprzemiennych cykli zamrażania i rozmrażania, wzrastał wraz z zawartością wapienia. W przypadku zastosowania 45% dodatku wapienia uzyskano od 3 do 4 razy większą masę ubytku niż w przypadku cementu portlandzkiego CEM I.

Podsumowując informacje literaturowe można dojść do wniosku, że niezależnie od rodzaju stosowanego nieklinkierowego składnika głównego cementu, kluczowym czynnikiem determinującym mrozoodporność betonów jest prawidłowe napowietrzenie przy jednoczesnym zachowaniu niskiego stosunku w/c. Powszechna opinia, że betony wieloskładnikowe są mniej odporne na oddziaływanie mrozu, może wynikać z:

- trudniejszego zapewnienia właściwego i powtarzalnego poziomu napowietrzenia betonów z cementów wieloskładnikowych - mniej stabilny skład cementu (szczególnie przy stosowaniu popiołów lotnych w składzie cementu);
- potrzeby stosowania większych ilości domieszek napowietrzających oraz bardzo dokładnego nadzoru technologicznego w procesie produkcji i zabudowy mieszanek betonowych;
- wolniejszego tempa przyrostu wytrzymałości betonów z obniżoną zawartością klinkieru portlandzkiego w składzie (wolniejsza hydratacja), czyli potrzeby dłuższej pielęgnacji przed osiągnięciem docelowych właściwości trwałościowych oraz stosowania równoważnego czasu badań [59]).

Odpowiednie napowietrzenie mieszanki betonowej nie jest zadaniem prostym. Stosowanie nowych rodzajów cementów wymaga stałego doskonalenia procesu napowietrzenia mieszanki betonowej, ponieważ wprowadzanie do ich składu nowych składników znacząco wpływa na efekt działania domieszek napowietrzających. Niezbędne jest sprawdzenie kompatybilności stosowanych składników. Dlatego też zagadnienie mrozoodporności betonów niskoemisyjnych, zdaniem autora niniejszej rozprawy wymaga poszerzenia istniejącego stanu wiedzy poprzez szerszy zakres badań o charakterze aplikacyjnym, szczególnie w sytuacji coraz bardziej powszechnego stosowania cementów w układach trójskładnikowych, wykorzystujących wzajemne synergiczne oddziaływania poszczególnych składników cementu. Pojawiają się także nowe metody wprowadzenia stabilnego napowietrzenia do mieszanki

betonowej w postaci mikrosfer polimerowych, co wydaje się szczególnie obiecujące w kontekście przytoczonych problemów z zapewnieniem stabilnego napowietrzenia mieszanek betonów wykonanych z cementów niskoemisyjnych.

4.0. PODSUMOWANIE STUDIUM LITERATUROWEGO

Przeprowadzone studium literaturowe pokazuje, że podjęta w niniejszej rozprawie problematyka trwałości betonów niskoemisyjnych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na karbonatyzację, korozję chlorkową, korozję stali zbrojeniowej oraz mrozoodporność znajduje swoje uzasadnienie w obecnym stanie wiedzy na ten temat. Ostatnie lata zintensyfikowały działania mające na celu redukcję emisji dwutlenku węgla we wszystkich gałęziach przemysłu, również w budownictwie. W związku z tym, że produkcja klinkieru portlandzkiego, głównego składnika cementów powszechnego użytku, nieodłącznie wiąże się z emisją CO₂, jednym z głównych sposobów na redukcję emisyjności związanej z produkcją cementu i betonu jest szersze stosowanie nieklinkierowych składników głównych w składzie cementu. Wydaje się, iż w przyszłości niezbędne będzie monitorowanie wpływu składu cementów niskoemisyjnych trójskładnikowych na właściwości trwałościowe betonów, w szczególności cementów zawierających wapien LL (L).

5.0. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA ROZPRAWY – BADANIA WŁASNE

W części doświadczalnej przedmiotem prowadzonych badań była ocena wybranych cech trwałościowych betonów wykonanych z cementów niskoemisyjnych. Z analizy studium literaturowego wynika, że obniżaniu śladu węglowego betonu poprzez zwiększanie udziału nieklinkierowych składników głównych w składzie cementu towarzyszy ryzyko większej podatności betonu na niektóre rodzaje korozji, a głównymi zagrożeniami mogą być:

- przyspieszona karbonatyzacja,
- korozja stali zbrojeniowej w żelbecie (wynikająca z karbonatyzacji lub oddziaływania chlorków),
- mniejsza odporność na cykliczne zamrażanie-rozmrażanie (pogorszenie mrozoodporności).

W związku z powyższym autor postanowił ukierunkować problematykę badawczą na ocenę odporności kompozytów cementowych na w/w czynniki agresywne.

Program badawczy obejmował swoim zakresem:

- charakterystykę właściwości fizycznych oraz chemicznych zastosowanych składników głównych cementu oraz cementów,
- analizę wpływu składu cementu na wielkości emisji dwutlenku węgla przypadającego na jednostkę wyprodukowanego cementu,
- ocenę głębokości karbonatyzacji betonów niskoemisyjnych oraz ocenę wpływu sposobu pielęgnacji i wielkości stosunku wodno-cementowego na postęp tego rodzaju korozji,
- ocenę potencjału betonów niskoemisyjnych do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją w warunkach korozyjnego oddziaływania karbonatyzacji w oparciu o wyniki badań korozymetrycznych,
- przenikalność jonów chlorkowych przez betony wykonane z cementów niskoemisyjnych oraz wpływu postępu karbonatyzacji betonu na ten rodzaj odporności korozyjnej,
- ocenę mrozoodporności betonów wykonanych z zastosowaniem cementów niskoemisyjnych.

Część doświadczalna rozprawy nie zawiera osobnego rozdziału poświęconego zastosowanym metodykom badawczym. Zastosowane metody badawcze zostaną syntetycznie opisane w rozdziałach poświęconym poszczególnym rodzajom korozji.

5.1. Właściwości składników cementów oraz betonów stosowanych w badaniach

5.1.1. Składniki cementów

5.1.1.1. Popiół lotny krzemionkowy

Stosowany w pracy popiół lotny krzemionkowy został zbadany pod kątem składu chemicznego (tabela 5). Sprawdzono również, czy spełnia wymagania zawarte w normie PN-EN 197-1:2012 [10] (tabela 6). Skład chemiczny stosowanego popiołu odpowiada wymaganiom przytoczonej normy, a strata prażenia, czyli pozostałość niespalonego węgla (tzw. koksik), wyniosła 4,43 % (kategoria A wg PN-EN 450-1 [171])

Tabela 5. Skład chemiczny popiołu lotnego krzemionkowego wg PN-EN 196-2:2013 [177]

Popiół lotny krzemionkowy	Zawartość składnika [% mas.]									
	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Cl-	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
	2,6	5,5	51,58	27,17	2,29	0,06	0,013	0,87	3,22	4,43

Tabela 6. Właściwości popiołu lotnego krzemionkowego, a wymagania PN-EN 197-1:2012 [10]

Właściwość	Wynik badania	Wymagania wg PN-EN 197-1:2012			Metoda badań
Strata prażenia [% mas.]	4,43	0-5%	2-7%	4-9%	PN-EN 196-2:2013 [172]
Zawartość reaktywnego CaO [% mas.]	2,4	≤ 10			PN-EN 196-2:2013 [172]
Zawartość wolnego CaO* [% mas.]	0,05	≤ 1,0**			PN-EN 451-1:2017 [173]
Zawartość reaktywnego SiO ₂ [% mas.]	35,6	≥ 25			PN-EN 196-2:2013 [172]
Gęstość [g/cm ³]	2,20	Brak wymagań			PN- EN 1097-7:2008 [174]
Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	3785	Brak wymagań			PN-EN 196-6:2019 [175]

**dopuszcza się popiół lotny krzemionkowy o zawartości wolnego tlenu wapnia w przedziale 1,0-2,5% masy pod warunkiem spełnienia wymagania stałości objętości mieszaniny 30% masy badanego popiołu oraz 70% masy cementu CEM I nieprzekraczającej 10 mm badanej zgodnie z PN-EN 196-3.

5.1.1.2. Zmielony granulowany żużel wielkopiecowy

W tabeli 7 przedstawiono skład chemiczny użytego w badaniach zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, natomiast w tabeli 8 przedstawiono jego właściwości fizykochemiczne wraz z kryteriami przyjętymi w normie PN-EN 197-1 [10]. Wyniki badań zastosowanego żużla mieszczą się w dopuszczalnych normą kryteriach jakościowych.

Tabela 7. Skład chemiczny zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego wg PN-EN 196-2:2013 [177]

Zmielony granulowany żużel wielkopieczowy	Zawartość składnika [% mas.]									
	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Cl-	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
	43,85	0,88	38,58	7,11	6,4	1,31	0,011	0,44	0,32	0,70

Tabela 8. Właściwości zmielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, a wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [10]

Właściwość	Wynik badania	Wymagania wg PN-EN 197-1:2012	Metoda badań
Zawartość sumy tlenków CaO + MgO + SiO ₂ [% mas.]	88,83	≥ 67	PN-EN 196-2:2013 [172]
Zawartość fazy amorficznej [% mas.]	98,4	≥ 67	PN-B-19707:2013 [65]
Stosunek masy (CaO + MgO)/SiO ₂	1,30	≥ 1,0	PN-EN 196-2:2013 [172]
Gęstość [g/cm ³]	2,91	Brak wymagań	PN- EN 1097-7:2008 [174]
Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	3770	Brak wymagań	PN-EN 196-6:2019 [175]

5.1.1.3. Zmielony wapień

W badaniach stosowano wapień kategorii LL (zawartość węgla organicznego < 0,20 % masy) wg normy PN-EN 197-1 [10], którego skład chemiczny zamieszczono w tabeli 9. Tabela 10 przedstawia z kolei wyniki badań cech fizykochemicznych wapienia w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1 [10]. Stosowany wapień spełniał wszystkie wymagane właściwości normowe.

Tabela 9. Skład chemiczny wapienia (LL) wg PN-EN 196-2:2013 [177]

Wapień	Zawartość składnika [% mas.]									
	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Cl-	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
	53,1	0,2	2,8	0,45	0,36	0,1	0,020	0,01	0,03	42,20

Tabela 10. Właściwości wapienia, a wymagania normy PN-EN 197-1:2012 [10]

Właściwość	Wynik badania	Wymagania wg PN-EN 197-1:2012		Metoda badań
Zawartość węgla wapnia CaCO_3 [% mas.]	94,8	≥ 75		PN-EN 196-2:2013 [172]
Zawartość gliny [g/100g]	0,4/100	$\leq 1,2 / 100$		PN-EN 933-9:2013 [176]
Całkowita zawartość węgla organicznego TOC [% mas.]	0,07	$\leq 0,20$ LL	$\leq 0,50$ LL	PN-EN 13639:2017 [177]
Gęstość [g/cm^3]	2,75	Brak wymagań		PN-EN 1097-7:2008 [174]
Powierzchnia właściwa [cm^2/g]	4910**	Brak wymagań		PN-EN 196-6:2019 [175]

** Powierzchnia właściwa odnosi się do wapienia stosowanego w cementach przygotowanych w skali laboratoryjnej; w cementach pochodzących z prób przemysłowych wapień był współmielony z klinkierem portlandzkim.

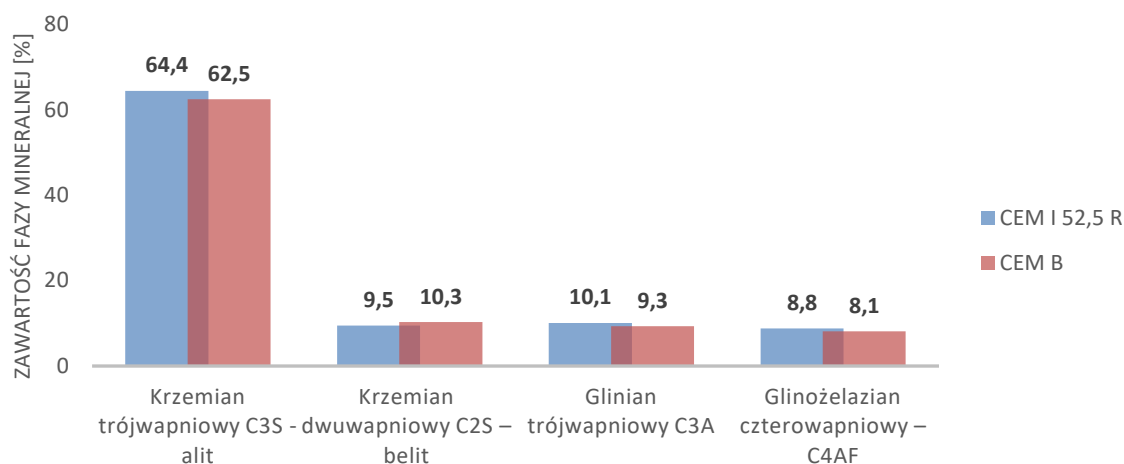
5.1.1.4. Nośniki klinkieru portlandzkiego

W składzie użytych w badaniach cementów jako nośnik klinkieru portlandzkiego z regulatorem czasu wiązania, stosowano dwa składniki – cement portlandzki CEM I 52,5 R w przypadku cementów przygotowywanych w skali laboratoryjnej oraz półprodukt oznaczony jako CEM B, który zastosowany był w produkcji cementów wykonywanych w skali przemysłowej. W tabeli 11 przedstawiono skład chemiczny nośników klinkieru, a na rysunku 35 ich skład mineralny.

Tabela 11. Skład chemiczny stosowanych nośników klinkieru portlandzkiego wg PN-EN 196-2:2013 [177]

Składnik	Zawartość składnika [% mas.]									
CEM I 52,5 R	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SO_3	Cl-	Na_2O	K_2O	Strata prażenia
	64,99	2,72	20,65	5,47	1,66	2,25	0,06	0,12	0,68	2,77
Półprodukt CEM B*	62,68	2,47	19,7	5,25	1,44	3,79	0,097	0,121	0,81	1,15

*klinkier portlandzki z regulatorem czasu wiązania



Rys. 35. Skład mineralny klinkieru w stosowanych nośnikach

Oznaczenie składu mineralnego stosowanych nośników klinkieru portlandzkiego wykonano przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD).

Tabela 12 przedstawia porównanie właściwości fizykochemicznych stosowanych nośników klinkieru portlandzkiego w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1 [10]. Stosowany półprodukt CEM B spełnia wymagania stawiane dla cementu o klasie wytrzymałościowej 52,5 R. Cechą charakterystyczną była podwyższona zawartość SO_3 . Wyniki badań stosowanego cementu CEM I 52,5 R również potwierdziły spełnienie wszystkich stawianych wymagań normowych [10].

Tabela 12. Właściwości stosowanych nośników klinkieru portlandzkiego w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [10]

Właściwość	Półprodukt CEM B	CEM I 52,5 R	Wymagania wg PN-EN 197-1:2012 dla cementu CEM I 52,5R	Metoda badań
Strata prażenia [% mas.]	1,15	2,77	$\leq 5,0$	PN-EN 196-2:2013 [172]
Pozostałość nierozpuszczalna	0,27	0,62	$\leq 5,0$	
Zawartość siarczanów SO_3	3,79	2,81	$\leq 4,0$	
Zawartość chlorków Cl^- [% mas.]	0,097	0,060	$\leq 0,10$	
Zawartość alkaliów Na_2O_{eq}	0,65	0,69	Brak wymagań	
Gęstość [g/cm^3]	3,13	3,07	Brak wymagań	PN- EN 1097-7:2008 [174]
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm^2/g]	4100	5270	Brak wymagań	PN-EN 196-6:2019 [175]
Właściwa ilość wody do konsystencji normowej	31,0	33,0	Brak wymagań	PN-EN 196-3:2016 [178]
Początek czasu wiązania [min.]	145	167	$\geq 45^*$	

Tabela 12. (c.d.) Właściwości stosowanych nośników klinkieru portlandzkiego w odniesieniu do wymagań normy PN-EN 197-1:2012 [10]

Właściwość		Półprodukt CEM B	CEM I 52,5 R	Wymagania wg PN-EN 197-1:2012 dla cementu CEM I 52,5R	Metoda badań
Stałość objętości [mm]		-	0,3	≤ 10	PN-EN 196-3:2016 [178]
Wytrzymałość na ściskanie [MPa], po upływie	2 dni	39,1	39,6	$\geq 30,0^*$	PN-EN 196-1:2016 [179]
	7 dni	53,9	57,5	Brak wymagań	
	28 dni	65,2	67,9	$\geq 52,5^*$	
	90 dni	67,0	70,6	Brak wymagań	

*wymagania obejmujące tylko cement CEM I 52,5 R; dla półproduktu CEM B brak wymagań normowych

5.1.2. Składniki badanych betonów

W rozprawie oceniano trwałość betonów niskoemisyjnych na wybrane czynniki korozyjne. Większość mieszanek betonowych zaprojektowano i wykonano na kruszywach żwirowych (betony narażone na karbonatyzację oraz cykle zamrażania-rozmrażania), natomiast beton, który był badany na odporność na zamrażanie-rozmrażanie w obecności soli odladzających został wykonany z zastosowaniem kruszywa bazaltowego. W przypadku betonów mrozoodpornych, w składzie mieszanki betonowej, poza domieszką upłynniającą, zastosowano również domieszkę napowietrzającą.

5.1.2.1. Właściwości kruszywa

W składzie badanych mieszanek betonowych stosowano następujące kruszywa:

- kruszywo drobne (piasek) frakcji 0/2 mm;
- kruszywo grube żwirowe frakcji 2/8 oraz 8/16 mm;
- kruszywo grube łamane - bazalt frakcji 2/8 oraz 8/16 mm.

Wszystkie kruszywa spełniały wymagania normy PN-EN 12620+A1:2010 [66]. W tabeli 13 przedstawiono uziarnienie piasku 0/2 mm oraz żwirów frakcji 2/8 mm i 8/16 mm, określone zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 933-1:2012 [180]. Zastosowano metodę przesiewania na mokro. Punkt piaskowy (zawartość frakcji poniżej 2 mm) piasku wynosił 98,2 % mas., żwiru (2/8 mm) 4,6 % mas., natomiast żwiru (8/16 mm) 0,9 % mas. Gęstość piasku wynosiła 2,65 kg/dm³, natomiast nasiąkliwość 0,55 % mas. Mrozoodporność kruszyw grubych spełniała wymagania dla kategorii F₁ według PN-EN 12620+A1:2010 [66], co z punktu widzenia wymogów stawianych przez normę PN-B-06265 [59] umożliwia zastosowanie tych kruszyw w betonach narażonych na oddziaływanie mrozu w środowiskach zdefiniowanych przez klasy ekspozycji XF1÷XF4. Pozostałe właściwości stosowanych żwirów podano w tabeli 14.

Tabela 13. Skład ziarnowy kruszywa drobnego oraz żwirów

Oznaczenie kruszywa	Zawartość frakcji przechodzących przez sito, [% mas.]										
	0,00 mm	0,063 mm	0,125 mm	0,250 mm	0,5 mm	1,0 mm	2,0 mm	4,0 mm	8,0 mm	16,0 mm	22,4 mm
Piasek 0/2 mm	0,0	0,8	2,6	19,4	59,8	84,8	98,2	100,0	100,0	100,0	100,0
Żwir 2/8 mm	0,0	0,6	0,8	1,3	1,6	1,9	4,6	42,1	97,1	100,0	100,0
Żwir 8/16 mm	0,0	0,0	0,2	0,3	0,4	0,6	0,9	1,4	4,5	95,4	100,0

Tabela 14. Właściwości kruszywa grubego żwirowego frakcji 2/8 mm oraz 8/16 mm

Rodzaj badania	Wynik badania		Metoda badania
	Żwir 2/8 mm	Żwir 8/16 mm	
Uziarnienie	G _{C85/20}	G _{C85/20}	PN-EN 933-1 [66]
Zawartość pyłów	F _{1,5}	F _{1,5}	
Odporność na ścieranie	M _{DE20}	M _{DE20}	PN-EN 1097-1:2011 [181]
Odporność na ścieranie powierzchniowe	AAV ₁₀	AAV ₁₀	PN-EN 1097-8:2020-09 [182]
Oznaczenie kształtu ziaren za pomocą wskaźnika płaskości	Fl ₁₅	Fl ₁₅	PN-EN 933-3:2012 [183]
Oznaczenie kształtu ziaren za pomocą wskaźnika kształtu	Sl ₁₅	Sl ₁₅	PN-EN 933-4:2008 [184]
Oznaczenie gęstości ziaren i nasiąkliwości	$\rho_a = 2,62 \text{ g/dm}^3$ WA ₂₄₂	$\rho_a = 2,62 \text{ g/dm}^3$ WA ₂₄₁	PN-EN 1097-6:2013-11 [185]
Oznaczenie odporności na rozdrobnienie metodą Los Angeles	LA ₃₅	LA ₃₅	PN-EN 1097-2:2010 [186]
Potencjalna reaktywność	Stopień 0	Stopień 0	PN-B-06714-46:1992 [187]
Mrozoodporność	F ₁	F ₁	PN-EN 1367-1:2007 [188]

W tabeli 15 podano skład ziarnowy zastosowanego kruszywa grubego łamanego bazaltowego. Gęstość kruszywa bazaltowego wynosi $3,09 \text{ kg/dm}^3$. Pozostałe właściwości podano w tabeli 16.

Tabela 15. Wyniki oznaczenia składu ziarnowego kruszywa grubego łamanego – bazalt frakcji 2/8 mm oraz 8/16 mm

Oznaczenie kruszywa	Zawartość frakcji przechodzących przez sito [% mas.]										
	0,00 mm	0,063mm	0,125 mm	0,250 mm	0,5 mm	1,0 mm	2,0 mm	4,0 mm	8,0 mm	16,0 mm	22,4 mm
Bazalt 2/8 mm	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	1,3	42,1	97,0	100,0	100,0
Bazalt 8/16 mm	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,6	0,6	0,9	4,2	96,4	100,0

Tabela 16. Właściwości kruszywa grubego bazaltowego

Rodzaj badania	Wynik badania		Metoda badania
	Bazalt 2/8 mm	Bazalt 8/16 mm	
Uziarnienie	G _C 85/20	G _C 85/20	PN-EN 933-1 [66]
Zawartość pyłów	F _{1,5}	F _{1,5}	
Odporność na ścieranie	M _{DE} 15	M _{DE} 15	PN-EN 1097-1:2011 [181]
Odporność na ścieranie powierzchniowe	AAV ₁₀	AAV ₁₀	PN-EN 1097-8:2020-09 [182]
Oznaczenie kształtu ziaren za pomocą wskaźnika płaskości	Fl ₂₀	Fl ₂₀	PN-EN 933-3:2012 [183]
Oznaczenie kształtu ziaren za pomocą wskaźnika kształtu	Sl ₁₅	Sl ₁₅	PN-EN 933-4:2008 [184]
Oznaczenie gęstości ziaren i nasiąkliwości	ρ _a = 3,09 g/dm ³ WA ₂₄₂	ρ _a = 3,09 g/dm ³ WA ₂₄₁	PN-EN 1097-6:2013-11[185]
Oznaczenie odporności na rozdrobnienie metodą Los Angeles	LA ₁₅	LA ₁₅	PN-EN 1097-2:2010 [186]
Potencjalna reaktywność	Stopień 0	Stopień 0	PN-B-06714-46:1992 [187]
Mrozoodporność	F ₁	F ₁	PN-EN 1367-1:2007 [188]
Mrozoodporność w soli	F _{NaCl} 1	F _{NaCl} 1	PN-EN 1367-6:2008 [67]

5.1.2.2. Domieszki

W badaniach zastosowano 3 rodzaje domieszek:

- superplastyfikator o nazwie handlowej MasterEase 3040,
- domieszkę napowietrzającą o nazwie handlowej MasterAir 3012,
- mikrosfery polimerowe SikaAer Solid.

Właściwości zastosowanych domieszek chemicznych zostały przedstawione w tabeli 17. Zastosowane domieszki spełniały wymagania normy PN-EN 934-1:2009 [189].

Tabela 17. Właściwości fizykochemiczne domieszek

Właściwość	Domieszka chemiczna		
	MasterEase 3040	MasterAir 3012	SikaAer Solid
Składnik podstawowy	Eter polikarboksyłowy	Zmydlona żywica płynna terpentynowa	Polimer akrylonitrylowy
Barwa	Jasnobrązowy	Jasnobrązowy	Biały
Gęstość (w 20°C)	1,08 ± 0,02	1,003 ± 0,02	0,2
Odczyn pH (w 20°C)	5,5 ± 1,0	12,5 ± 1,0	-
Zawartość chlorków [% mas.]	≤ 0,1%	≤ 0,1	-
Zawartość alkaliów [% mas.]	≤ 2,0%	≤ 0,5	≤ 0,5
Zawartość części stałych [% mas.]	33%	22,4	100%

5.1.2.3. Woda

Zastosowano wodę wodociągową, która z definicji spełnia wymagania normy PN-EN 1008:2004 [190] i może być zastosowana w składzie betonu.

5.1.3. Skład i właściwości cementów

W przeprowadzonych badaniach stosowano cementy otrzymane zarówno w skali przemysłowej, jak i laboratoryjnej. Cementy otrzymane przemysłowo pochodziły z regularnej produkcji (cement hutniczy CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA oraz CEM I 42,5 R – cementy referencyjne), jak również z przemysłowych prób technologicznych. Składy cementów z prób technologicznych odpowiadały składom nowych rodzajów cementów – cementowi portlandzkiemu wieloskładnikowemu CEM II/C-M oraz cementowi wieloskładnikowemu CEM VI, wprowadzonych normą PN-EN 197-5:2021 [11].

Próby przemysłowe, podczas których wyprodukowano cementy CEM II/C-M (S-LL), CEM II/C-M (S-V) oraz CEM VI (S-V), wykonane zostały w Górażdże Cement w zakładzie Ekocem w Dąbrowie Górniczej. W przypadku cementów żużlowo-popiołowych (S,V), granulowany żużel wielkopiecowy poddawany jest osobnemu przemiałowi, następnie został mieszany jest ze zmielonym klinkierem portlandzkim oraz popiołem lotnym krzemionkowym o uziarnieniu naturalnym. Wapień stosowany w cemencie żużlowo-wapiennym był, w trakcie prób przemysłowych, współmielony z klinkierem portlandzkim i regulatorem czasu wiązania (reagipsem).

Procedura uzyskiwania cementów w skali laboratoryjnej polegała na homogenizacji nośnika klinkieru z regulatorem czasu wiązania (w laboratorium był nim CEM I 52,5 R) z pozostałymi składnikami głównymi cementu, tj. popiołem lotnym krzemionkowym, zmielonym granulowanym żużłem wielkopiecowym (surowce pobrane przy próbie przemysłowej) oraz zmielonym wapieniem. Czas homogenizacji w mieszalniku

laboratoryjnym (rysunek 36) wynosił 25 minut. Tabela 18 przedstawia skład oraz sposób produkcji badanych cementów.



Rys. 36. Mieszalnik laboratoryjny do homogenizacji cementu

Tabela 18. Skład badanych cementów

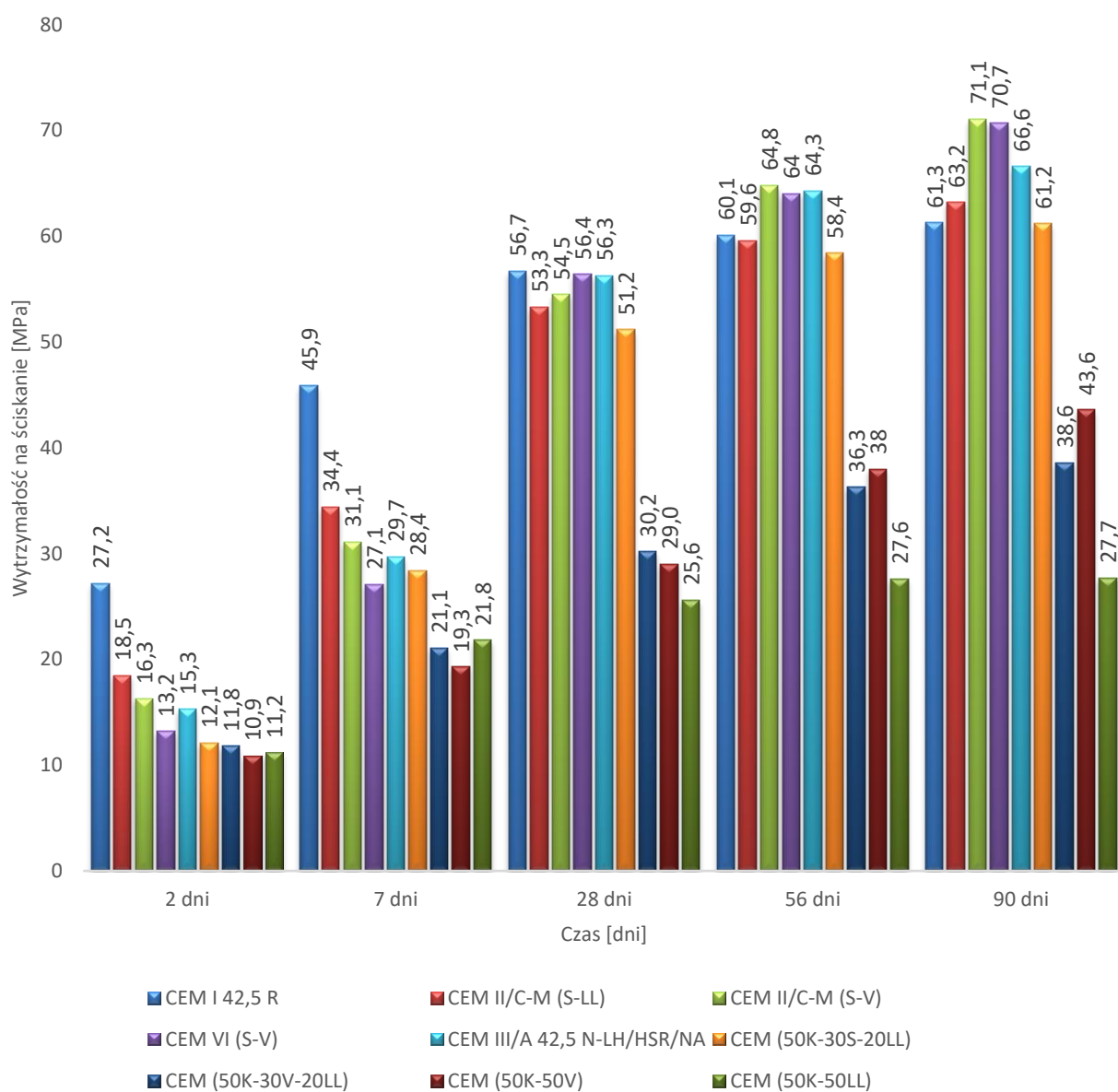
Rodzaj cementu	Zawartość składnika [% masowy]				Pochodzenie cementu
	Składnik klinkierowy	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy	Popiół lotny krzemionkowy	Wapień	
	K (K+R*)	S	V	LL	
CEM I 42,5 R	95 (100)	-	-	-	Cement komercyjny
CEM II/C-M (S-LL)	56 (60)	30	-	10	Otrzymany podczas próby w warunkach przemysłowych
CEM II/C-M (S-V)	50 (53)	32	15	-	
CEM VI (S-V)	44 (47)	43	10	-	
CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA	47 (50)	50	-	-	Cement komercyjny
CEM (50K-30S-20LL)	47 (50)	30	-	20	Otrzymany w warunkach laboratoryjnych
CEM (50K-30V-20LL)	47 (50)	-	30	20	
CEM (50K-50V)	47 (50)	-	50	-	
CEM (50K-50LL)	47 (50)	-	-	50	

*klinkier portlandzki z regulatorem czasu wiązania

Podsumowując, w badaniach stosowano 2 cementy z regularnej produkcji, 3 cementy wyprodukowane w próbach przemysłowych oraz 4 cementy przygotowane w laboratorium. Składy badanych cementów zawierały maksymalnie 60% klinkieru portlandzkiego, z wyjątkiem cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, który wykorzystywano jako cement

referencyjny. Na rysunku 37 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie badanych cementów, a w tabeli 19 przedstawiono podstawowe właściwości fizyczne oraz klasy wytrzymałościowe określone wg PN-EN 197-1 [10].

Obliczono emisję CO₂ przypadającą na 1 Mg wyprodukowanych cementów stosowanych w badaniach. Obliczenia wykonano w oparciu o średnią ilość powstającego dwutlenku węgla przypadającą na wyprodukowanie 1 Mg klinkieru portlandzkiego wynoszącą 840 kg [24]. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 38.

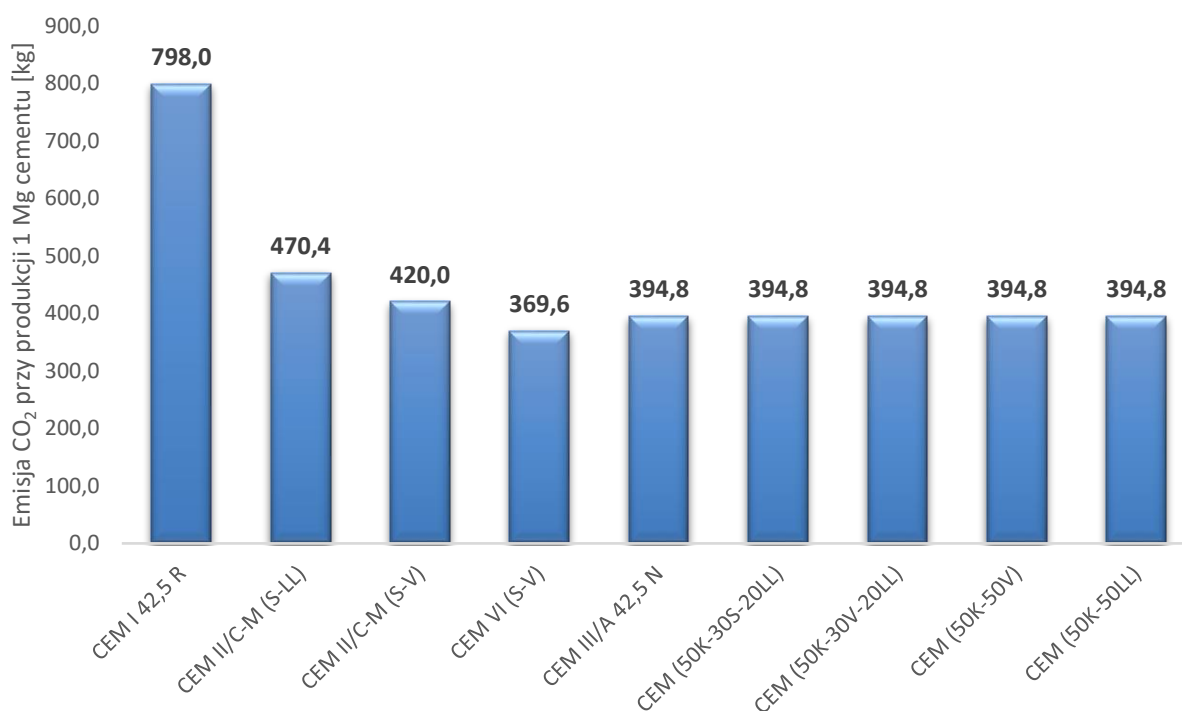


Rys. 37. Wytrzymałość na ściskanie badanych cementów

Tabela 19. Właściwości fizyczne i klasy wytrzymałościowe cementów wg PN-EN 197-1[10]

Cement/metodyka badawcza	Gęstość [g/cm³]	Powierzchnia właściwa [cm²/g]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Klasa wytrzymałościowa cementu wg PN-EN 197-1 [10]
	PN-EN 1097-7:2008 [174]		PN-EN 196-1:2016-07 [179]		
			PN-EN 196-6:2019 [175]	2 dni	
CEM I 42,5 R	3,10	3860	27,2	56,7	42,5 R
CEM II/C-M (S-LL)	3,06	4380	18,5	53,3	42,5 N
CEM II/C-M (S-V)	2,88	3650	16,3	54,5	
CEM VI (S-V)	2,90	3770	13,2	56,4	
CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA	3,02	3940	15,3	56,3	
CEM (50K-30S-20LL)	2,96	4150	12,1	51,2	
CEM (50K-30V-20LL)	2,65	3990	11,8	30,2	Poniżej kryteriów dla najniższej klasy*
CEM (50K-50V)	2,52	3930	10,9	29,0	
CEM (50K-50LL)	2,91	4210	11,2	25,6	

*W celu klasyfikacji cementu do klas wytrzymałościowych wg PN-EN 197-1[10] wymagane jest minimum 32,5 MPa wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach.

Rys. 38. Emisja CO₂ przy produkcji 1 Mg cementu

5.2. Skład oraz zakres badań mieszanek betonowych i betonów stwardniałych

5.2.1. Skład badanych betonów

W celu oceny właściwości trwałościowych betonów wykonanych z cementów niskoemisyjnych, zaprojektowano betony o różnym przeznaczeniu aplikacyjnym:

- beton narażony na korozję spowodowaną karbonatyzacją w środowisku mokrym, sporadycznie suchym – beton w klasie ekspozycji **XC2**; w praktyce beton przeznaczony do wykonywania elementów narażonych na długotrwały kontakt z wodą, np. fundamenty;
- beton narażony na korozję spowodowaną karbonatyzacją w środowisku cyklicznie mokrym i suchym – beton w klasie ekspozycji **XC4**; beton przeznaczony do wykonywania elementów takich jak ściany, słupy, stropy;
- beton mrozoodporny w klasie ekspozycji **XF4** – beton napowietrzony narażony na oddziaływanie soli odladzających lub wody morskiej – np. jezdnie dróg i mostów.

Skład zaprojektowanych betonów przedstawiono w tabeli 20. Różnice w ilości stosowanych kruszyw poszczególnych frakcji wynikają z różnej gęstości użytych cementów. W przypadku betonów w klasie ekspozycji XF4 stosowano dwie metody napowietrzenia mieszanki betonowej – za pomocą domieszki napowietrzającej oraz przy użyciu mikrosfer polimerowych. Wszystkie mieszanki betonowe projektowano w sposób pozwalający na osiągnięcie konsystencji początkowych mieszczących się w zakresie klas S3-S4 wg normy PN-EN 206 [57].

Tabela 20. Skład badanych betonów

Składniki	Jednostka	Beton XC2	Beton XC4	Beton XF4
Cement	kg/m ³	300	300	350
Woda	kg/m ³	195	165	155
Piasek 0-2 mm	kg/m ³	690-698	720-727	666-684
Żwir 2-8 mm	kg/m ³	436-441	455-459	-
Żwir 8-16 mm	kg/m ³	631-638	658-665	-
Bazalt 2/8	kg/m ³	-		548-562
Bazalt 8/16	kg/m ³			777-797
Superplastyfikator	% m.c.	-	0,55	0,55-0,80
Domieszka napowietrzająca	% m.c.	-	-	0,10-0,15
Mikrosfery polimerowe	% m.c.	-	-	1,0
Projektowana zawartość powietrza	% [obj.]	≤3,0	≤3,0	4,5÷6,0
w/c	-	0,65	0,55	0,45

5.2.2. Zakres badań mieszanek betonowych i stwardniałego betonu

W tabeli 21 zestawiono zakres badań mieszanek betonowych oraz stwardniałych betonów wraz z przyjętą metodyką badawczą. Mieszanki betonowe wykonano z zastosowaniem mieszalnika laboratoryjnego Pemat Zyklos. Objętość zarobów mieszanek betonowych była taka sama (30 dm³), a czas mieszania składników wynosił 90 sekund.

Tabela 21. Metody badawcze oraz zakres badań mieszanek betonowych oraz betonów stwardniałych

Badany materiał	Właściwość	Metoda badawcza	Beton		
			XC2	XC4	XF4
Mieszanka betonowa	Gęstość	PN-EN 12350-6:2019-08 [191]	✓	✓	✓
	Zawartość powietrza	PN-EN 12350-7:2019-08 [192]	✓		
	Konsystencja	PN-EN 12350-2:2019-07 [193]			
Beton stwardniały	Gęstość	PN-EN 12390-7:2019-08 [194]	✓		
	Wytrzymałość na ściskanie	PN-EN 12390-3:2019-07 [195]			
	Karbonatyzacja	prEN 12390-12:2010 [196]	✓	✓	X
	Przepuszczalność jonów chlorkowych	ASTM C1202 [197]	✓	✓	X
	Ochrona stali zbrojeniowej przed korozją	Korozymetria rezystancyjna*	X	✓	X
	Mrozoodporność zwykła	PN-B-06265:2018-10 załącznik N [59]	X	X	✓
	Mrozoodporność w obecności soli odładowanych	PN-B-06265:2018-10 załącznik O [59]	X	X	✓
	Struktura napowietrzenia	PN-EN 480-11 [198]	X	X	✓

*badanie betonu za pomocą korozymetrii rezystancyjnej nie jest metodą normatywną, natomiast została zaadaptowana przez autora w celu rozszerzenia zakresu badań dotyczących odporności na korozyjne oddziaływanie karbonatyzacji na beton oraz jego właściwości ochronnych względem stali zbrojeniowej

✓ - badano

X – nie badano

5.3. Karbonatyzacja betonów niskoemisyjnych

5.3.1. Metodyka badania odporności na korozję wywołaną karbonatyzacją

Odporność betonu na karbonatyzację oceniano w oparciu o metodykę zawartą w projekcie normy prEN 12390-12 [196]. W tym celu z każdej przygotowanej mieszanki betonowej zaformowano po 4 kostki sześciennie (2. na 1 termin badania) o wymiarach 100x100x100 mm. Zagęszczania dokonano na stoliku wibracyjnym w dwóch równych warstwach w formach sześciennych. Próbkę po 24h zostały rozformowane, po czym trafiły do wanny z wodą o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, gdzie przebywały do momentu osiągnięcia zakładanego czasu dojrzewania (28 dni lub 90 dni). Następnie próbki wyjęto z wody i przechowywano w warunkach powietrzno-suchych w laboratorium ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, wilgotność 40-60%) przez kolejne 14 dni. Po tym czasie kostki betonowe umieszczono w komorze karbonatyzacyjnej (rysunek 39), w której stężenie dwutlenku węgla wynosiło $4,0 \pm 0,5\%$, temperatura $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, a wilgotność względna $55 \pm 5\%$. Czas ekspozycji wynosił 70 dni.



Rys. 39. Komora do badania głębokości karbonatyzacji metodą przyspieszoną wg prEN 12390-12 [196]

Analizie poddano także wpływ zmienionego sposobu pielęgnacji badanych betonów w stosunku do zamieszczonego w prEN 12390-12 [196], a mianowicie skrócono okres dojrzewania w wodzie do 7. dnia od zaformowania. W praktyce procedura polegała na zaformowaniu próbek, rozformowaniu następnego dnia i umieszczeniu w wodzie, po 6

kolejnych dniach (czyli w 7. dniu od zaformowania) próbki były wyjmowane z wody i umieszczane w warunkach powietrzno-suchych w laboratorium ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność 40-60%) do osiągnięcia czasu dojrzewania (28 lub 90 dni). Pozostała część procedury przebiegała bez zmian. Dla wszystkich wariantów określono także wytrzymałość na ściskanie. Jako betony odniesienia wykorzystano betony wykonane z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R i cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N - LH/HSR/NA.

Do oznaczenia głębokości karbonatyzacji, jako wskaźnik stosowano fenoloftaleinę, która w środowisku zasadowym o odczynie pH powyżej 8,2 przybiera barwę od różowej do malinowoczerwonej. Matryca cementowa poddana działaniu dwutlenku węgla ulega zobojętnianiu, co skutkuje stopniowym obniżaniem zasadowości. Po upływie założonego czasu próbki zostały wyciągnięte z komory karbonatyzacyjnej, przełamane na pół, a na świeży przełom natychmiast наносzona była mgiełka roztworu fenoloftaleiny. Niezabarwione obszary betonu wskazywały głębokość zasięgu frontu karbonatyzacji powodującego spadek odczynu pH do poziomu poniżej 8,2; natomiast obszary zabarwione wykazywały pH zasadowe. Pomiar głębokości karbonatyzacji rozpoczynało po upływie 1 godz. ± 15 min od pierwszego oprysku. Każdy z boków mierzony był w pięciu punktach przy użyciu suwmiarki z dokładnością do 0,5 mm. Obliczano średnią głębokość karbonatyzacji dla każdego z boków, a z nich średnią dla próbki, by finalnie wyznaczyć średnią z obu przygotowanych kostek jako wynik głębokości karbonatyzacji danego betonu zgodnie z wzorami 19-21 (rysunek 40):

$$d_{k, \text{face}} = \frac{\sum(d_{1-5})}{5} \quad (19)$$

$$d_{k, \text{spec}} = \frac{\sum(d_{k, \text{face}1-4})}{4} \quad (20)$$

$$d_k = \frac{\sum(d_{k, \text{spec}1-2})}{2} \quad (21)$$

gdzie:

$d_{k, \text{face}}$ – średnia głębokość karbonatyzacji danego boku [mm],

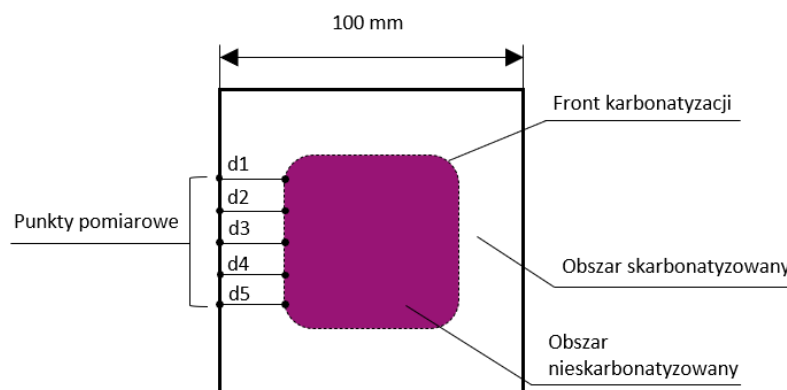
d_{1-5} – pojedynczy pomiar [mm],

$d_{k, \text{spec}}$ – średnia głębokość karbonatyzacji próbki [mm],

$d_{k, \text{face}1-4}$ – średnia głębokość karbonatyzacji poszczególnych boków próbki [mm],

d_k – średnia głębokość karbonatyzacji dwóch próbek – **wynik badania** [mm],

$d_{k, \text{spec}1-2}$ – średnia głębokość karbonatyzacji poszczególnych próbek [mm].



Rys. 40. Schemat pomiaru głębokości karbonatyzacji wg prEN 12390-12 [196]

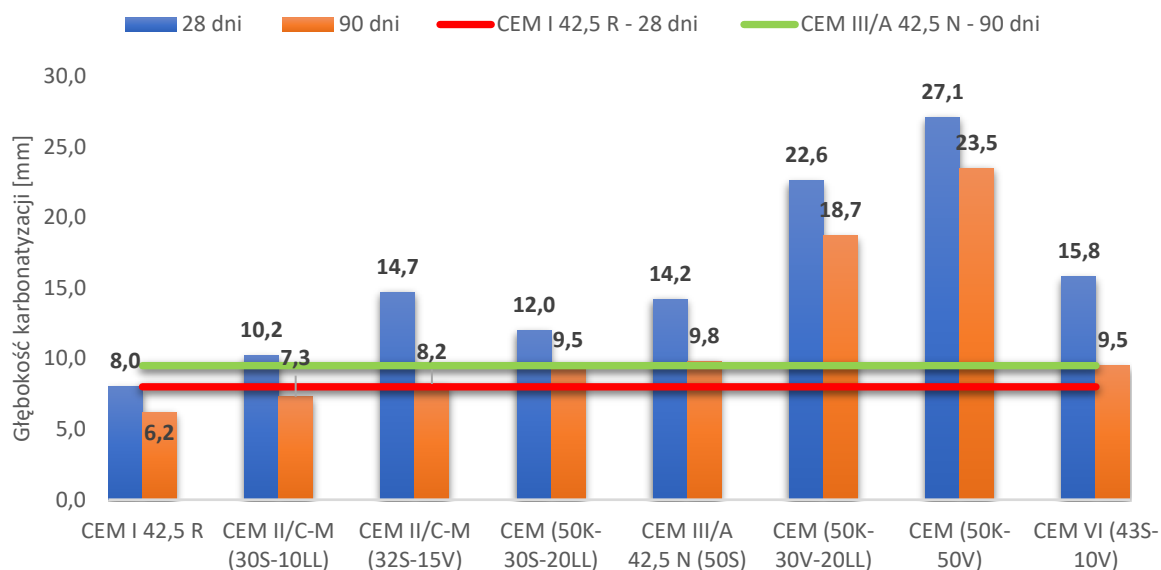
5.3.2. Ocena odporności na karbonatyzację betonów niskoemisyjnych

W celu zbadania odporności na karbonatyzację betonów niskoemisyjnych zaprojektowano 2 składy różniące się stosunkiem wodno-cementowym, spełniającymi wymagania klas ekspozycji XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) oraz XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) wg normy PN-B-06265 [59].

W tabeli 22 i 23 oraz na rysunkach 41 i 42 zestawiono wyniki badania głębokości karbonatyzacji betonów XC2 i XC4, a w tabelach 22 i 23 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie. W tabelach 24 oraz 25, a także na rysunkach 43 i 44 przedstawiono wyniki głębokości karbonatyzacji uzyskane przy użyciu zmodyfikowanej procedury względem prEN 12390-12:2010 [196] (do 7. dnia w wodzie). Karbonatyzację poszczególnych betonów porównywano do odpowiadających im betonów referencyjnych - betonu dojrzewającego 28 dni wykonanego z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R oraz betonu dojrzewającego 90 dni wykonanego z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA (na rysunkach 41-44 odpowiednio pozioma czerwona i zielona linia). Terminy, wybrane jako odniesienia, wynikają z właściwości poszczególnych cementów oraz „czasu równoważnego” niezbędnego do osiągnięcia zakładanych właściwości przez beton na cementach z niską zawartością klinkieru portlandzkiego [59].

Tabela 22. Głębokość karbonatyzacji i wytrzymałość na ściskanie betonów XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) oznaczona wg prEN 12390-12 [196] i PN-EN 12390-3 [195]

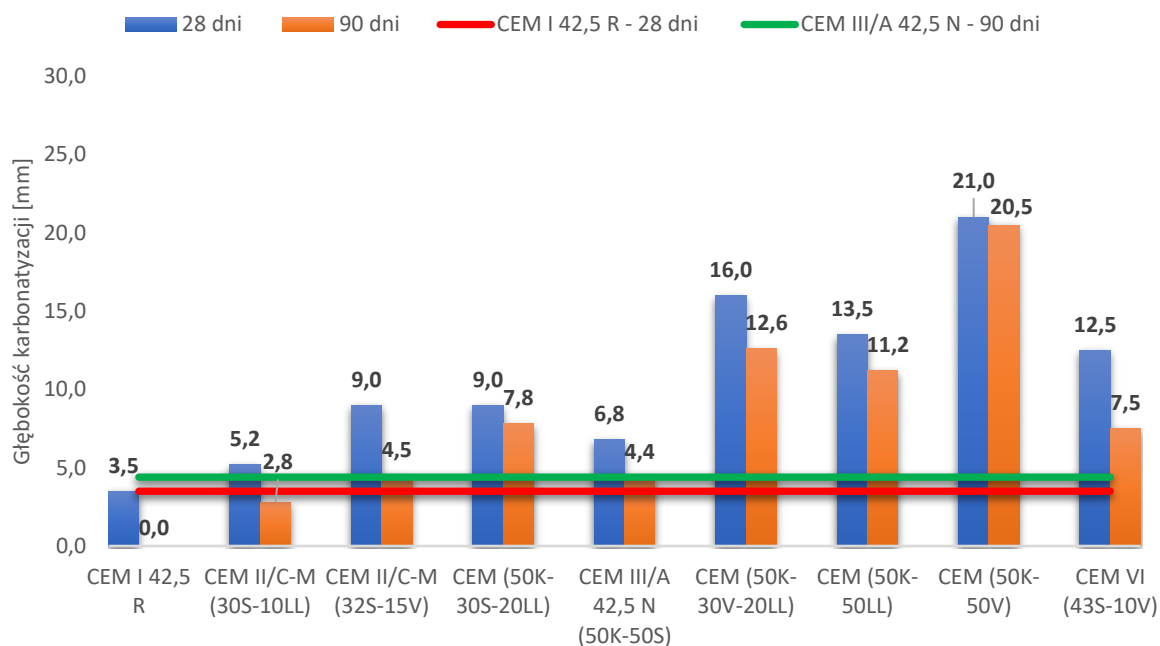
Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Głębokość karbonatyzacji [mm], po okresie dojrzewania		Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} [MPa], po upływie	
		28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	95	8,0	6,2	39,8	41,2
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	10,2	7,3	35,4	46,6
CEM II/C-M (32S-15V)	50	14,7	8,2	30,1	41,4
CEM (50K-30S-20LL)	47	12,0	9,5	28,2	32,1
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)		14,2	9,8	35,4	42,4
CEM (50K-30V-20LL)		22,6	18,7	22,6	27,0
CEM (50K-50V)		27,1	23,5	23,0	28,2
CEM VI (43S-10V)	44	15,8	9,5	31,5	41,9



Rys. 41. Głębokość karbonatyzacji betonów XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) oznaczona wg prEN 12390-12:2010 [196]

Tabela 23. Głębokość karbonatyzacji i wytrzymałość na ściskanie betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) oznaczona wg prEN 12390-12 [196] i PN-EN 12390-3 [195]

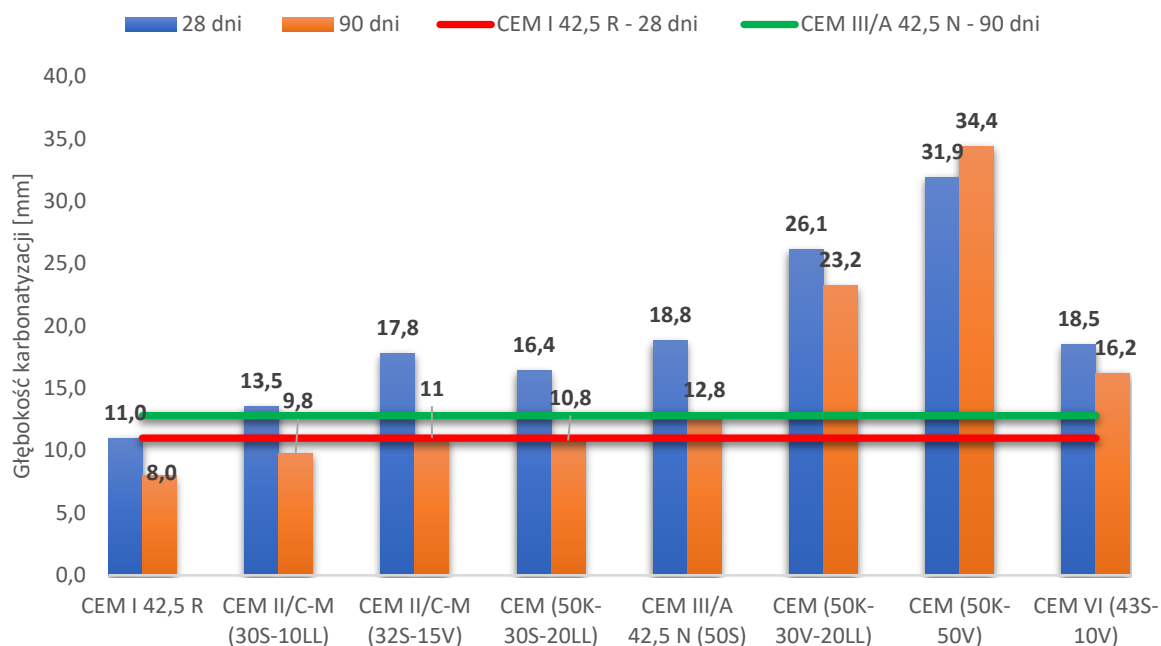
Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Głębokość karbonatyzacji [mm], po okresie dojrzewania		Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} [MPa], po upływie	
		28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	95	3,5	0,0	55,0	57,4
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	5,2	2,8	51,2	63,1
CEM II/C-M (32S-15V)	50	9,0	4,5	44,7	58,5
CEM (50K-30S-20LL)	47	9,0	7,8	37,1	44,0
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)		6,8	4,4	45,3	54,7
CEM (50K-30V-20LL)		16,0	12,6	31,1	36,6
CEM (50K-50LL)		13,5	11,2	29,3	34,9
CEM (50K-50V)	44	21,0	20,5	29,9	38,9
CEM VI (43S-10V)		12,5	7,5	47,0	57,0



Rys. 42. Głębokość karbonatyzacji betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) oznaczona wg prEN 12390-12:2010 [196]

Tabela 24. Głębokość karbonatyzacji i wytrzymałość na ściskanie betonów XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) oznaczone wg procedury zmodyfikowanej (do 7. dnia w wodzie)

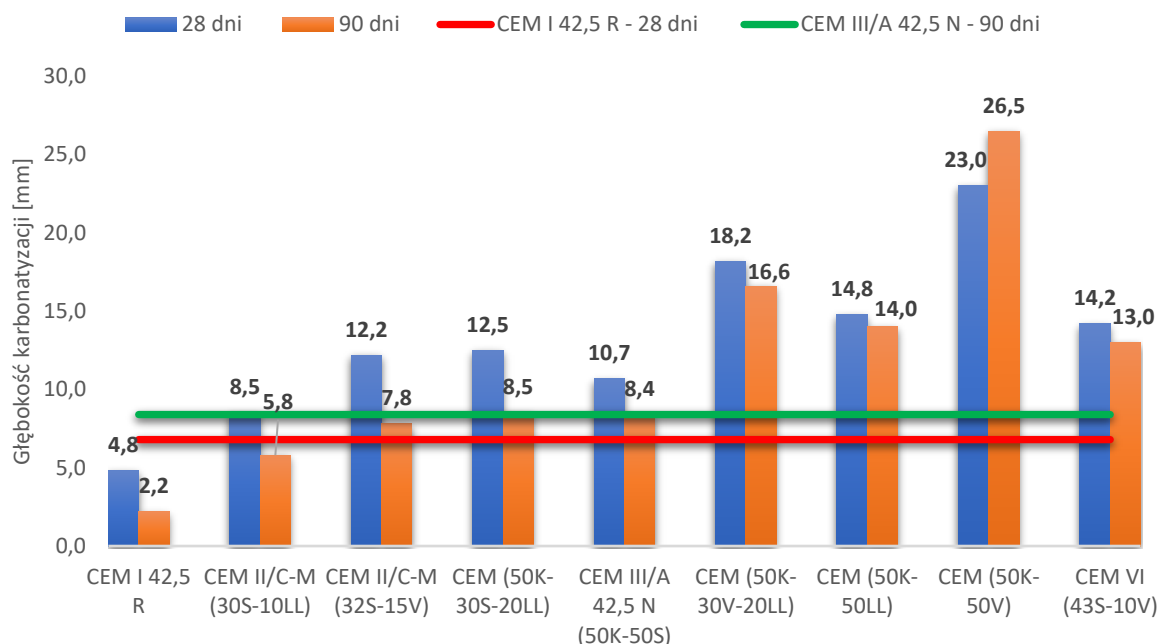
Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Głębokość karbonatyzacji [mm], po okresie dojrzewania		Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} [MPa], po upływie	
		28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	95	11,0	8,0	35,3	38,7
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	13,5	9,8	35,2	43,9
CEM II/C-M (32S-15V)	50	17,8	11,0	29,2	39,3
CEM (50K-30S-20LL)	47	16,4	10,8	27,6	31,4
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)		18,8	12,8	31,8	38,9
CEM (50K-30V-20LL)		26,1	23,2	22,3	24,8
CEM (50K-50V)		31,9	34,4	22,7	25,8
CEM VI (43S-10V)	44	18,5	16,2	30,8	40,1



Rys. 43. Głębokość karbonatyzacji betonów XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) oznaczona wg procedury zmodyfikowanej (do 7. dnia w wodzie)

Tabela 25. Głębokość karbonatyzacji i wytrzymałość na ściskanie betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) oznaczone wg procedury zmodyfikowanej (do 7. dnia w wodzie)

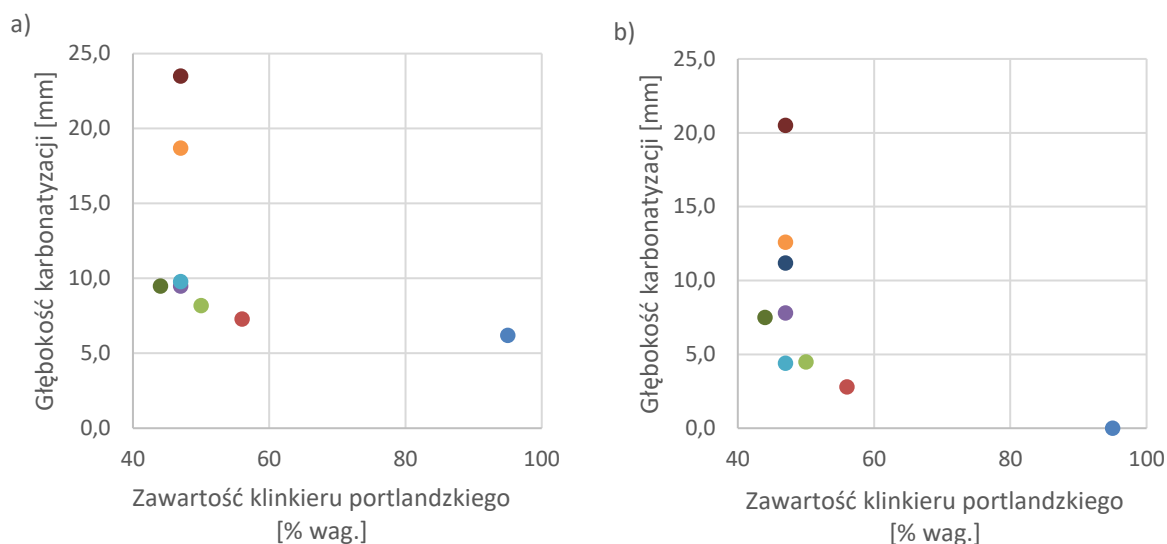
Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Głębokość karbonatyzacji [mm], po okresie dojrzewania		Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} [MPa], po upływie	
		28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	95	4,8	2,2	53,2	56,1
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	8,5	5,8	48,0	54,8
CEM II/C-M (32S-15V)	50	12,2	7,8	40,8	51,0
CEM (50K-30S-20LL)	47	12,5	8,5	35,7	42,5
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)		10,7	8,4	44,9	50,5
CEM (50K-30V-20LL)		18,2	16,6	29,5	35,2
CEM (50K-50LL)		14,8	14,0	27,5	31,8
CEM (50K-50V)	44	23,0	26,5	29,0	34,7
CEM VI (43S-10V)		14,2	13,0	41,9	50,4



Rys. 44. Głębokość karbonatyzacji betonów XC4 ($w/c=0,55$) badana wg procedury zmodyfikowanej (do 7. dnia w wodzie)

5.3.2.1. Wpływ ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na postęp karbonatyzacji betonu

Zmniejszenie udziału klinkieru portlandzkiego w składzie stosowanych cementów, niezależnie od wielkości stosunku w/c , skutkowało wzrostem postępu karbonatyzacji betonów (rysunek 45). Pomiar głębokości karbonatyzacji betonu referencyjnego XC4 z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R po 90 dniach dojrzewania, badany wg prEN 12390-12 [196], wynosił 0 mm. Nie oznacza to jednak, że beton ten nie uległ karbonatyzacji. Biorąc pod uwagę charakterystykę wskaźnika fenoloftaleinowego oznacza to, że odczyn pH matrycy cementowej tego betonu w żadnym miejscu nie był poniżej 8,2. Głębokość karbonatyzacji betonów niskoemisyjnych różniły się w zależności od rodzaju składników głównych stosowanych w składzie cementu. Różnice w głębokości karbonatyzacji betonów, nawet w przypadku takiej samej ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu, potwierdzają fakt zróżnicowanego wpływu poszczególnych nieklinkierowych składników głównych na postęp frontu karbonatyzacji.

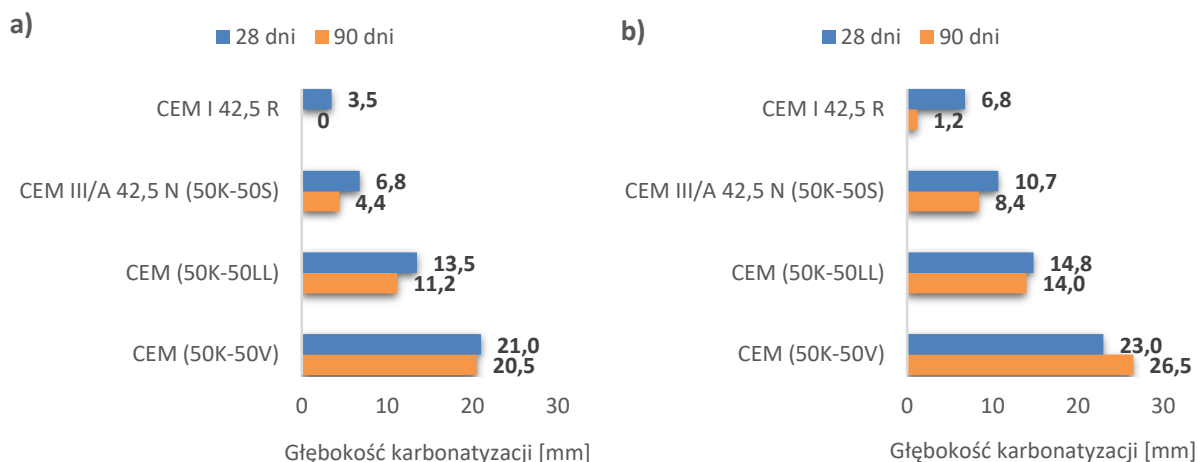


Rys. 45. Wpływ zawartości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na karbonatyzację betonu dojrzewającego 90 dni w wodzie: a) betony XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) b) betony XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$)

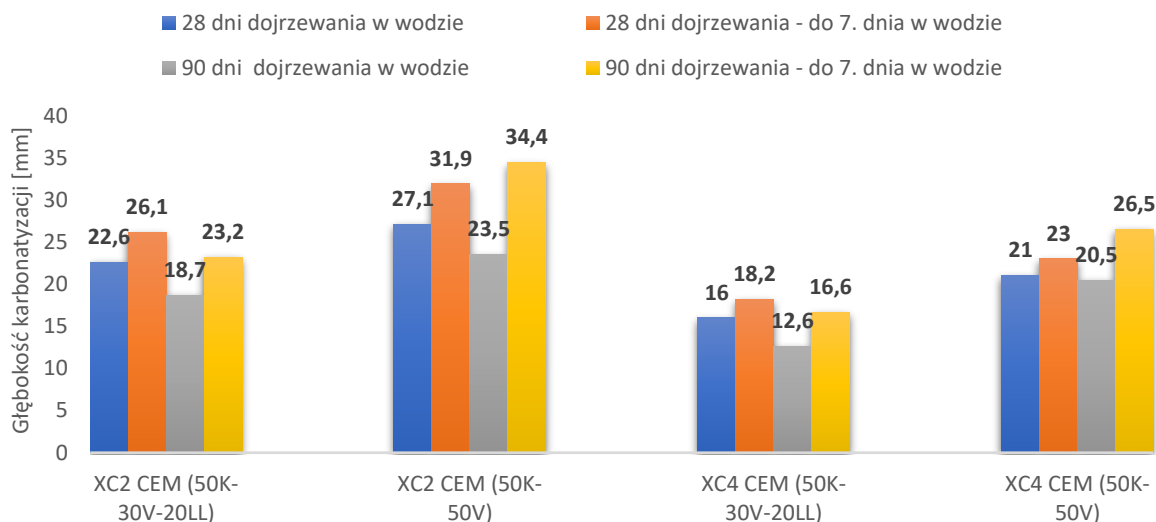
W przypadku betonów XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$), jak i XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) najniższe głębokości karbonatyzacji osiągnięto z zastosowaniem cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/C-M (30S-10LL) o największej zawartości klinkieru portlandzkiego (60% wag.), co potwierdza kluczowe znaczenie tego składnika w kształtowaniu odporności betonów na karbonatyzację (rysunek 46). Betony wykonane z zastosowaniem cementu CEM II/C-M (30S-10LL) po 90 dniach dojrzewania w wodzie charakteryzowały się mniejszymi głębokościami karbonatyzacji od betonu wykonanego z cementu portlandzkiego CEM I badanego po 28 dniach dojrzewania, a także od betonu wykonanego z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N (rysunki 41-44).

Wpływ poszczególnych nieklinkierowych składników głównych cementu na karbonatyzację betonu przedstawiono na rysunku 46. Spośród badanych składników głównych cementu wpływ granulowanego żużla wielkopiecowego na postęp karbonatyzacji betonu był najmniejszy. Stosowanie popiołu lotnego krzemionkowego w największym stopniu obniżało odporność betonu na karbonatyzację (rysunek 46). Pokazują to również wyniki przedstawione w tabelach 22-25 oraz na rysunkach 41-44. Najbardziej podatne na karbonatyzację były betony wykonane z cementów zawierających w swoim składzie popiół lotny krzemionkowy w ilości $\geq 30\%$ mas. Uzyskane wyniki potwierdziły wnioski z prac [3,28,60,110,112]. We wszystkich badanych seriach betonów, niezależnie od przyjętej metodyki badań, to właśnie betony wykonane z zastosowaniem cementów CEM (50K-30V-20LL) oraz CEM (50K-50V) charakteryzowały się największym zasięgiem frontu karbonatyzacji (rysunek 47). Jednocześnie betony te nie spełniły wymagań dotyczących minimalnej klasy wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania dla projektowanych klas ekspozycji wg PN-B-06265 [59], tj. C16/20 (uzyskano C12/15) dla betonu w klasie ekspozycji XC2 oraz C25/30 (uzyskano C20/25) dla betonu w klasie ekspozycji XC4. Założone klasy wytrzymałościowe zostały osiągnięte po 90

dniach dojrzewania. Betony XC4 z cementu CEM (50K-50LL) także nie osiągnęły zakładanej klasy wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, a w przypadku skróconej pielęgnacji w wodzie (do 7. dnia) również po 90 dniach.



Rys. 46. Wpływ nieklinkierowych składników głównych cementu na głębokość karbonatyzacji betonów XC4 ($w/c=0,55$); a) badanie zgodne z prEN 12390-12 [196]; b) badanie wg procedury zmodyfikowanej; S – granulowany żużel wielkopiecowy, LL – wapień, V – popiół lotny krzemionkowy



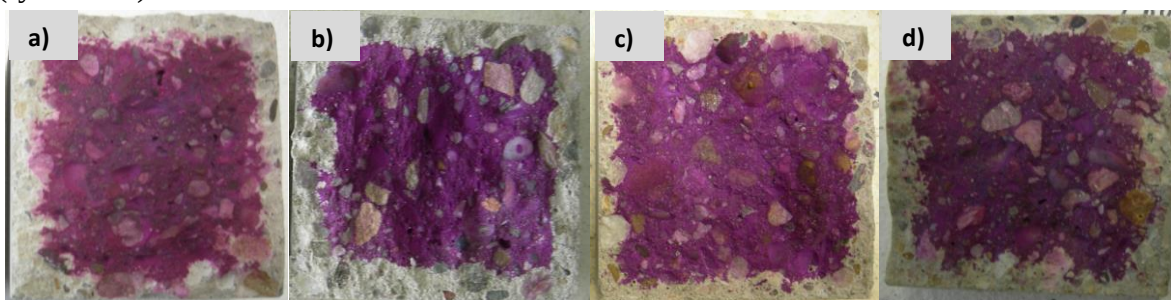
Rys. 47. Głębokość karbonatyzacji betonów XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) i XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) z cementów o wysokim udziale popiołu lotnego krzemionkowego ($\geq 30\%$ wag.)

5.3.2.2. Wpływ czasu dojrzewania w wodzie na postęp karbonatyzacji

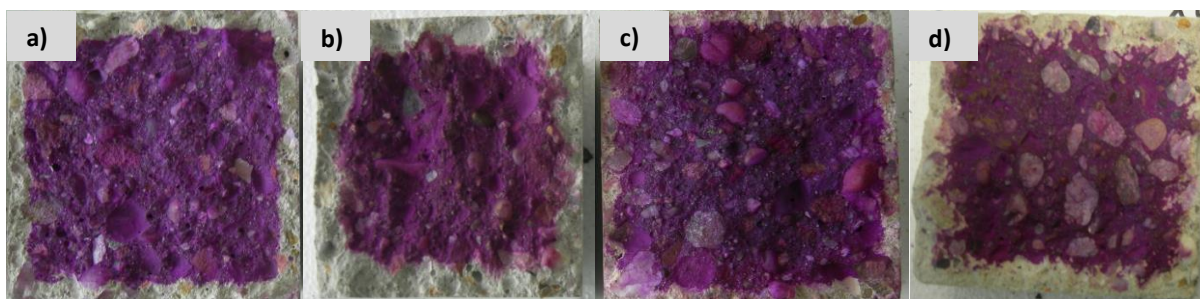
Wraz ze wzrostem czasu dojrzewania betonów niskoemisyjnych, niezależnie od sposobu pielęgnacji, zwiększa się ich odporność na karbonatyzację. Wyniki głębokości karbonatyzacji betonów badanej wg prPN-EN 12390-12 [196] po 90 dniach dojrzewania w porównaniu do betonów dojrzewających 28 dni były mniejsze o $2,5 \div 6,5$ mm w przypadku betonów XC2 oraz $1,2 \div 5,0$ mm w przypadku klasy ekspozycji XC4. W obu przypadkach największym wzrostem odporności na karbonatyzację charakteryzowały się betony wykonane

z zastosowaniem cementów żużlowo-popiołowych CEM II/C-M (32S-15V) oraz CEM VI (43S-10V) (rysunek 41 i 42). Uzyskane wyniki potwierdzają występujący efekt synergii pomiędzy granulowanym żużlem wielkopieczowym, a popiołem lotnym krzemionkowym, który zauważyć można również w przyrostach wytrzymałości na ściskanie tych betonów pomiędzy 28 a 90 dniem. Rysunek 48 przedstawia zdjęcia świeżych przełomów próbek betonów XC2 ($c=300\text{kg}$, $w/c=0,65$), a rysunek 49 betonów XC4 ($c=300\text{kg}$, $w/c=0,55$) wykonanych z cementu CEM II/C-M (32S-15V).

W przypadku procedury zmodyfikowanej (do 7. dnia w wodzie) zmniejszenie głębokości karbonatyzacji wynosiło od 2,3 mm do 6,8 mm w serii betonów XC2 i od 1,2 mm do 4,5 mm w serii betonów XC4 ($c=300\text{kg}$, $w/c=0,55$). Znaczne zmniejszenie głębokości karbonatyzacji wynikało z postępującego stopnia hydratacji cementów zawierających zarówno, granulowany żużel wielkopieczowy, jak i popiół lotny (lub mieszaniny tych składników) [60]. Produkty reakcji hydratacji, wytrącając się w porach matrycy cementowej zwiększają jej szczelność (powstawanie większej ilości fazy C-S-H) ograniczając penetrację dwutlenku węgla w głąb betonu w dłuższych okresach dojrzewania. Wyjątkiem były betony wykonane z zastosowaniem cementu CEM (50K-50V) pielęgnowane w wodzie do 7. dnia dojrzewania. Zarówno w przypadku betonów XC2 ($c=300\text{kg}$, $w/c=0,65$) i XC4 ($c=300\text{kg}$, $w/c=0,55$) głębokość karbonatyzacji zmierzona po 90 dniach dojrzewania była większa niż po 28 dniach (rys. 43-44).

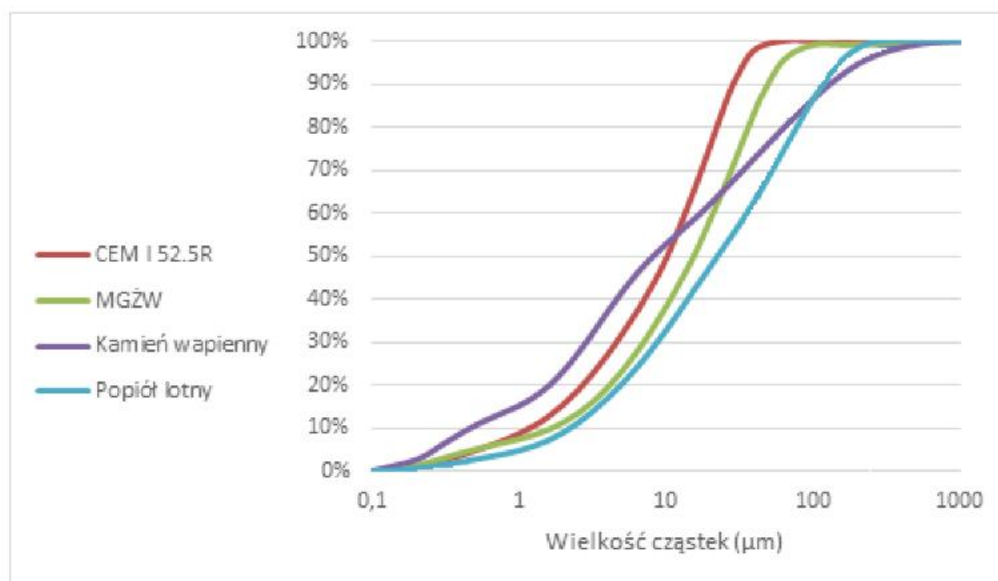


Rys. 48. Oznaczenie głębokości karbonatyzacji betonu XC2 z zastosowaniem cementu CEM II/C-M (32S-15V) wg: a) prEN 12390-12 [196] po 28 dniach – 14,7 mm; b) procedura zmodyfikowana po 28 dniach – 17,8 mm; c) prEN 12390-12 [196] po 90 dniach – 8,3 mm; d) procedura zmodyfikowana po 90 dniach – 11,0 mm



Rys. 49. Oznaczenie głębokości karbonatyzacji betonu XC4 z zastosowaniem cementu CEM II/C-M (32S-15V) wg: a) prEN 12390-12 [196] po 28 dniach – 9,0 mm; b) procedura zmodyfikowana po 28 dniach – 12,2 mm; c) prEN 12390-12 [196] po 90 dniach – 4,5 mm; d) procedura zmodyfikowana po 90 dniach – 7,8 mm

Popiół lotny krzemionkowy, w porównaniu do innych składników głównych cementu, charakteryzował się stosunkowo grubym uziarnieniem (rysunek 50). Skutkuje to wykształceniem bardziej porowatej mikrostruktury stwardniałego zaczynu, czyli bardziej otwartej i przepuszczalnej dla CO_2 . Ponadto badane betony z cementu CEM (50V-50K) narażone były na kontakt z atmosferycznym CO_2 w okresie, w którym były najbardziej podatne na karbonatyzację (wczesne stadium twardnienia), co zmniejszało ilość dostępnego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla przebiegu reakcji pucolanowej. W efekcie doprowadziło to do „otwarcia” struktury porów ułatwiając penetrację CO_2 w głąb matrycy cementowej [3,60,110,118].



Rys. 50. Rozkład ziarnowy składników cementów niskoemisyjnych (MGŻW – zmielony granulowany żużel wielkopiecowy)

Tabele 26 i 27 obrazują wpływ skrócenia okresu pielęgnacji w wodzie do 7. dnia dojrzewania na odporność betonów niskoemisyjnych na karbonatyzację i wytrzymałość na ściskanie. Nie ulega wątpliwości, że skrócenie czasu pielęgnacji w wodzie wpływa jednoznacznie negatywnie na oceniane właściwości betonów, niezależnie od stosunku wodno-cementowego czy też okresu dojrzewania. Spadki wytrzymałości na ściskanie betonów niskoemisyjnych nie przekraczały 15%, podczas gdy wzrost mierzonych głębokości karbonatyzacji w niektórych przypadkach był niemal dwukrotnie większy (XC4 (c=300 kg, w/c=0,55) CEM III/A 42,5 N (50K-50S) lub nawet więcej niż dwukrotnie (XC4 CEM II/C-M (30S-20LL)) (rysunek 51). W serii betonów XC4, betony z cementów z wysokimi udziałami zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego (tabela 26 i 27) badane po 90 dniach dojrzewania, okazały się najbardziej wrażliwe na skrócenie czasu pielęgnacji w wodzie. Wyniki te potwierdzają dane literaturowe [120,124] [123].

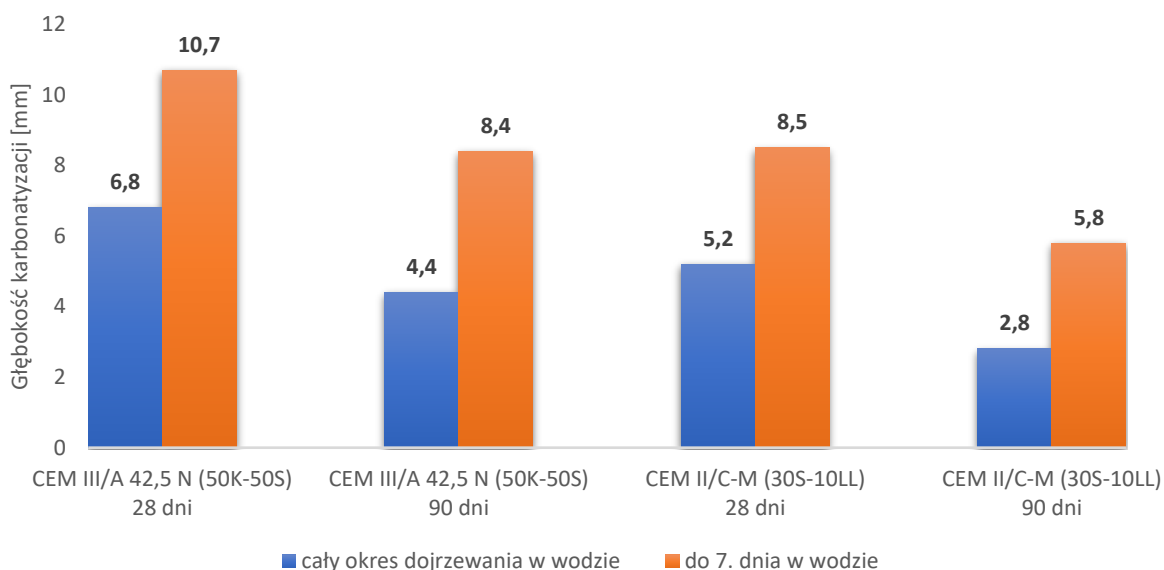
Tabela 26. Wpływ skrócenia pielęgnacji w wodzie do 7. dnia na głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie betonów niskoemisyjnych – betony XC2 (c=300 kg, w/c=0,65)

Cement	Wzrost głębokości karbonatyzacji [%]		Spadek wytrzymałości na ściskanie f_{cm} [%]	
	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	37,5	29,0	11,3	6,1
CEM II/C-M (30S-10LL)	32,4	34,2	0,6	5,8
CEM II/C-M (32S-15V)	21,1	34,2	3,0	5,1
CEM (50K-30S-20LL)	36,7	13,7	2,1	2,2
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	32,4	30,6	10,2	8,3
CEM (50K-30V-20LL)	15,5	24,1	1,3	8,1
CEM (50K-50V)	17,7	46,4	1,3	8,5
CEM VI (43S-10V)	17,1	70,5	2,2	4,3

Tabela 27. Wpływ skrócenia pielęgnacji w wodzie do 7. dnia dojrzewania na głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie betonów niskoemisyjnych – betony XC4 (c=300 kg, w/c=0,55)

Cement	Wzrost głębokości karbonatyzacji [%]		Spadek wytrzymałości na ściskanie f_{cm} [%]	
	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	37,1	-*	3,3	2,3
CEM II/C-M (30S-10LL)	63,5	107,1	6,3	13,2
CEM II/C-M (32S-15V)	35,6	73,3	8,7	12,8
CEM (50K-30S-20LL)	38,9	9,0	3,8	3,4
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	57,4	90,9	0,9	7,7
CEM (50K-30V-20LL)	13,8	31,7	5,1	3,8
CEM (50K-50LL)	9,6	25,0	6,1	8,9
CEM (50K-50V)	9,5	29,3	3,0	10,8
CEM VI (43S-10V)	13,6	73,3	10,9	11,6

*zmierzona głębokość karbonatyzacji betonu XC4 z CEM I 42,5 R po 90 dniach wynosiła 0 mm, skrócenie pielęgnacji w wodzie do 7. dnia zwiększyła postęp karbonatyzacji do 1,2 mm



Rys. 51. Wpływ skrócenia pielęgnacji w wodzie do 7. dnia dojrzewania na głębokość karbonatyzacji betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) z cementów CEM III/A 42,5 N (50K-50S) i CEM II/C-M (30S-10LL)

5.3.2.3. Wpływ stosunku w/c na postęp karbonatyzacji

W tabelach 28 i 29 przedstawiono wpływ obniżenia stosunku w/c z 0,65 do 0,55 na odporność betonów na karbonatyzację i wytrzymałość na ściskanie. Wyniki jednoznacznie wskazują na bardzo pozytywny wpływ obniżenia w/c , zarówno na głębokość karbonatyzacji, jak i na wytrzymałość na ściskanie betonów wykonanych z użyciem cementów niskoemisyjnych. Obniżenie w/c , największy wpływ na poprawę odporności na karbonatyzację miało w przypadku betonów wykonanych z cementów zawierających w swoim składzie mielony granulowany żużel wielkopiecowy - CEM III/A 42,5 N (50K-50S) oraz CEM (30S-10LL) (rysunek 52).

Biorąc pod uwagę fakt, że w badanych betonach obniżono stosunek wodno-cementowy tylko o 0,1 (ze 195 litrów do 165 litrów wody w $1m^3$), pozostaje duży obszar do dalszej optymalizacji składu, a tym samym poprawy trwałości betonów niskoemisyjnych. Współcześnie dostępne domieszki upłynniające pozwalają w znacznym stopniu zredukować ilość potrzebnej wody do osiągnięcia zakładanej konsystencji mieszanki betonowej, dzięki czemu możliwa jest produkcja betonów o wysokiej ciekłości przy w/c wynoszącym nawet 0,4 lub mniej.

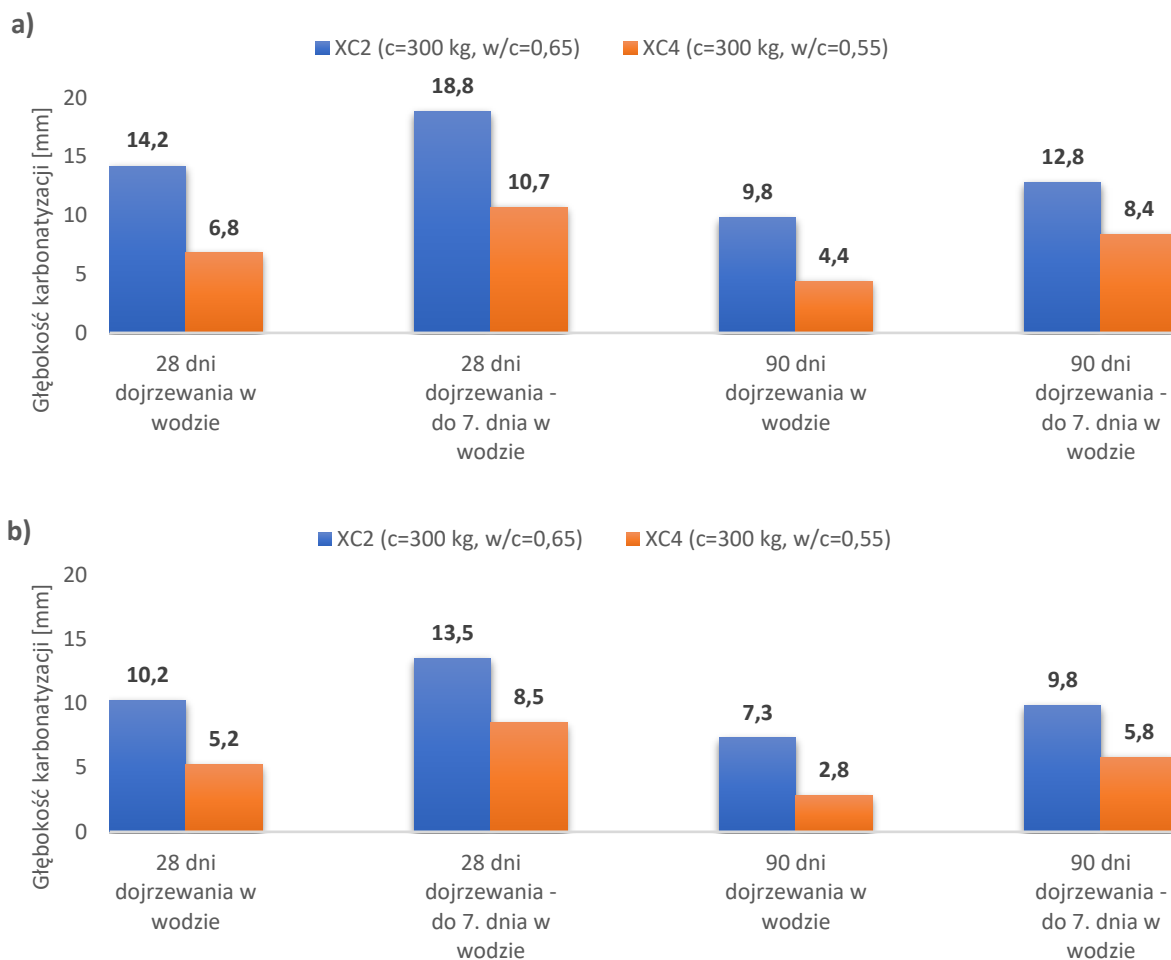
Tabela 28. Wpływ obniżenia w/c z 0,65 (beton XC2) do 0,55 (beton XC4) na głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie – dojrzewanie normowe

Cement	Spadek głębokości karbonatyzacji [%]		Wzrost wytrzymałości na ściskanie f_{cm} [%]	
	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	56,3	100,0*	38,2	39,3
CEM II/C-M (30S-10LL)	49,0	61,6	44,6	35,4
CEM II/C-M (32S-15V)	38,8	45,1	48,5	41,3
CEM (50K-30S-20LL)	25,0	17,9	31,6	37,1
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	52,5	55,1	28,0	29,0
CEM (50K-30V-20LL)	29,2	32,6	37,6	35,6
CEM (50K-50V)	22,5	12,8	30,0	37,9
CEM VI (43S-10V)	20,9	21,1	49,2	36,0

*zmierzona głębokość karbonatyzacji betonu XC4 z CEM I 42,5 R po 90 dniach wynosiła 0 mm

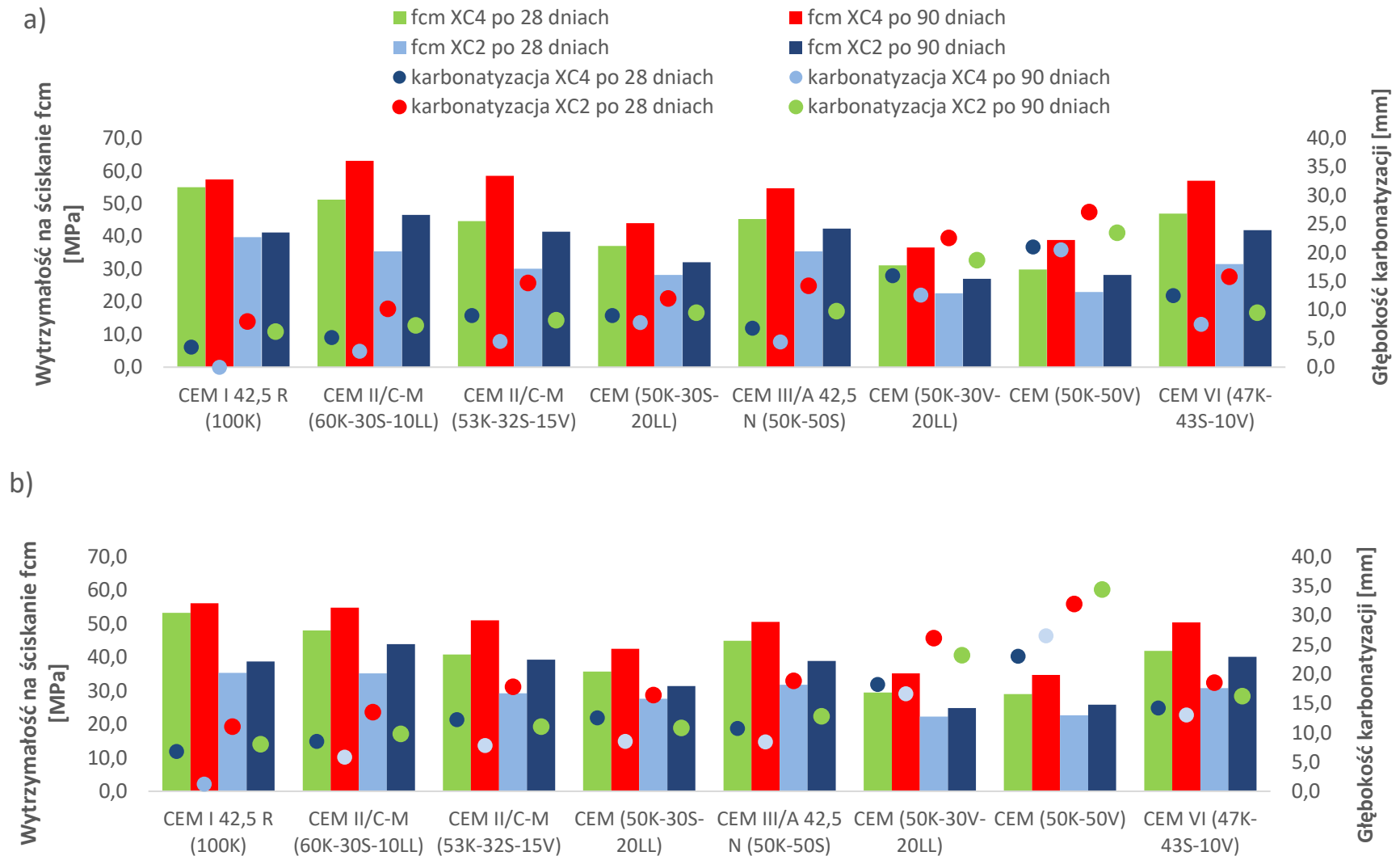
Tabela 29. Wpływ obniżenia w/c z 0,65 (beton XC2) do 0,55 (beton XC4) na głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie – pielęgnacja w wodzie do 7. dnia

Cement	Spadek głębokości karbonatyzacji [%]		Wzrost wytrzymałości na ściskanie f_{cm} [%]	
	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
CEM I 42,5 R	38,2	85,0	50,7	45,0
CEM II/C-M (30S-10LL)	37,0	40,8	36,4	24,8
CEM II/C-M (32S-15V)	31,5	29,1	39,7	29,8
CEM (50K-30S-20LL)	23,8	21,3	29,3	35,4
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	43,1	34,4	41,2	29,8
CEM (50K-30V-20LL)	30,3	28,4	32,3	41,9
CEM (50K-50V)	27,9	23,0	27,8	34,5
CEM VI (43S-10V)	23,2	19,8	36,0	25,7



Rys. 52. Wpływ obniżenia w/c z 0,65 na 0,55 na głębokość karbonatyzacji betonów niskoemisyjnych: a) betony z cementu CEM III/A 42,5 N (50K-50S) b) betony z cementu CEM (30S-10LL)

Rysunek 53 przedstawia zestawienie wyników wytrzymałości na ściskanie oraz głębokość karbonatyzacji wszystkich badanych betonów. Wyraźnie widać zależność pomiędzy stosunkiem w/c (i wynikającą z niego wytrzymałością na ściskanie) betonów, a głębokością karbonatyzacji. Wraz ze spadkiem w/c i wzrostem wytrzymałości na ściskanie obniżeniu ulega głębokość karbonatyzacji (wyższy słupek wytrzymałości na ściskanie – niższa kropka oznaczająca karbonatyzację). Uwzględniając fakt, że zarówno wytrzymałość na ściskanie, jak i penetracja dwutlenku węgla w głąb matrycy cementowej wynikają ze szczelności matrycy cementowej, można przypuszczać, że w większości przypadków zwiększając projektowaną wytrzymałość na ściskanie betonu niskoemisyjnego poprzez obniżenie stosunku w/c, zwiększamy potencjał betonu do odporności na karbonatyzację, jak i inne rodzaje korozji chemicznej.



Rys. 53. Głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie betonów XC2 i XC4 w zależności od czasu dojrzewania oraz stosunku wodno-cementowego: a) dojrzewanie zgodne z prPN-EN 12390-12 [196]; b) pielęgnacja w wodzie do 7 dnia od zaformowania

Jak wykazano w studium literaturowym, karbonatyzacja jest najbardziej niebezpieczna dla stali zbrojeniowej w konstrukcjach żelbetowych. W związku z tym interpretacja zbadanych wyników głębokości karbonatyzacji powinna uwzględniać także projektowaną grubość otuliny zbrojenia. Wytyczne dotyczące grubości otuliny w zależności od projektowanej klasy konstrukcji oraz środowiska zawarte są w normie PN-EN 1992-1-1 Eurokod 2 [56]. Najczęściej zalecaną klasą konstrukcji uwzględniającą okres eksploatacji konstrukcji przez 50 lat jest klasa S4, która dla klasy ekspozycji XC2 zaleca minimalne otulenie wynoszące 25 mm, a dla klasy ekspozycji XC4 30 mm (tabela 30).

Tabela 30. Minimalne otulenie [mm] wymagane ze względu na trwałość stali zbrojeniowej [56]

Klasa konstrukcji	Wymagania ze względu na środowisko			
	Klasa ekspozycji wg PN-EN 206 [57]			
	X0	XC1	XC2/XC3	XC4
S1	10	10	10	15
S2	10	10	15	20
S3	10	10	20	25
S4	10	15	25	30
S5	15	20	30	35
S6	20	25	35	40

Porównując te wartości z otrzymanymi wynikami badań (tabele 23-26 oraz rysunki 41-44) po 28 dniach dojrzewania, niezależnie od czasu pielęgnacji w wodzie, zmierzone głębokości karbonatyzacji betonów niskoemisyjnych XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) były mniejsze od 25 mm (od 10,2 mm do 18,8 mm). Poziom ten przekroczyły tylko betony wykonane z cementów o wysokiej zawartości popiołu lotnego krzemionkowego CEM (50K-30V-20LL) oraz CEM (50K-50V). Analogiczną sytuację można zaobserwować w przypadku betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$), jednak w tej serii również pomiar karbonatyzacji betonów z cementów wysokopopiołowych nie przekroczył 30 mm, czyli poniżej grubości otuliny zakładanych dla tej klasy ekspozycji i klasy konstrukcji S4.

W celu odpowiedzi na pytanie, czy badane betony niskoemisyjne są w stanie zapewnić odpowiedni poziom zabezpieczenia stali zbrojeniowej konieczne są dalsze badania, które zostaną omówione w kolejnych rozdziałach niniejszej rozprawy. Posłużyć się można również metodą porównawczą, a najlepszym odniesieniem będzie beton z cementu powszechnie wykorzystywanego w wielu obszarach budownictwa w Polsce – cement hutniczy CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA z zawartością klinkieru portlandzkiego wynoszącą 47%. Zmierzone głębokości karbonatyzacji poszczególnych betonów wykonanych z cementów niskoemisyjnych (poza cementami wysokopopiołowymi) są do siebie zbliżone, a różnice w pomiarach głębokości karbonatyzacji po 90 dniach są mniejsze od 8 mm. W przypadku betonów z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/C-M 30S-10LL postęp karbonatyzacji był mniejszy niż w betonach z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N. W związku z tym, biorąc pod uwagę fakt braku zarejestrowanych w Polsce problemów dotyczących korozji stali zbrojeniowej konstrukcji żelbetowych wykonanych z cementu hutniczego CEM III/A 42,5N można wnioskować, że badane betony niskoemisyjne są w stanie

zapewnić odpowiedni poziom trwałości konstrukcji żelbetowych na korozję wywołaną oddziaływaniem CO₂.

Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale wyraźnie pokazują, że w przypadku betonów o tych samych składach, te wykonane z zastosowaniem cementów o zmniejszonym udziale klinkieru portlandzkiego są znacznie mniej odporne na korozję wywołaną oddziaływaniem dwutlenku węgla, niż betony wykonane z zastosowaniem cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Nie oznacza to jednak, że nie można otrzymać betonów wykonanych z cementów niskoemisyjnych o wysokiej odporności na karbonatyzację. Jest to możliwe przy zastosowaniu cementów o odpowiedniej kompozycji składu, odpowiedniego składu mieszanki betonowej ze szczególnym uwzględnieniem wielkości stosunku w/c oraz utrzymaniu reżimu technologicznego podczas produkcji, zabudowy oraz odpowiedniej pielęgnacji świeżo zabudowanego betonu (szczególnie dotyczy czasu i wilgotności).

5.4. Odporność betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych

5.4.1. Metodyka badania odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych

Odporność betonu na wnikanie jonów chlorkowych oceniano na podstawie wyników uzyskanych z wykorzystaniem metodyki zawartej w normie ASTM C 1202 [197]. Metoda ta pozwala wyznaczyć wielkość ładunku elektrycznego, który przepływa przez testowaną próbkę w czasie badania. Na tej podstawie wyznacza się klasę odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych zgodnie z kryteriami przyjętymi w normie ASTM C 1202 [197] (tabela 31). W tym celu z każdej przygotowanej mieszanki betonowej zaformowano po 2 cylindry o średnicy 100 mm i wysokości 200 mm (1 walec na każdy termin badania). Zagęszczania mieszanki betonowej dokonano na stoliku wibracyjnym w dwóch równych warstwach. Próbkę po 24h dojrzewania w formach zostały rozformowane, a następnie trafiły do wanny z wodą o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, gdzie przebywały do momentu osiągnięcia zakładanego czasu dojrzewania (28 dni lub 90 dni), po którym następowało badanie. Pomiar przenikalności jonów chlorkowych wykonywano na 2 próbkach o średnicy 100 mm i wysokości 50 mm, które wycięto na mokro piłą diamentową z uprzednio przygotowanych walców.

Tabela 31. Klasy przepuszczalności jonów chlorkowych wg ASTM C 1202 [197]

Zmierzony ładunek [kulomb]	Klasa przepuszczalności jonów chlorkowych
> 4000	Wysoka
2000-4000	Średnia
1000-2000	Niska
100-1000	Bardzo niska
< 100	Pomijalna

Dla wybranych betonów oceniono także wpływ skróconego okresu dojrzewania (pielęgnacji) w wodzie do 7. dnia od zaformowania na szybkość wnikania jonów chlorkowych. Zmodyfikowana procedura pielęgnacji dotyczyła badania wykonywanego po 90 dniach dojrzewania. Polegała ona na zaformowaniu próbek, rozformowaniu ich kolejnego dnia i umieszczeniu w wodzie, po czym po upływie 6 kolejnych dniach (czyli w 7. dniu od zaformowania) próbki były wyjmowane z wody i umieszczane w warunkach powietrzno-suchych w laboratorium ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, wilgotność 40 - 60%) do osiągnięcia zakładanego czasu dojrzewania wynoszącego 90 dni. Pozostałą część procedury badawczej była zgodna z ASTM C 1202 [197].

Przeanalizowano również wpływ karbonatyzacji betonów na przepuszczalność jonów chlorkowych. W tym celu z każdej przygotowanej mieszanki betonowej zaformowano dodatkowe cztery walce (po dwie na założony termin badania), które po rozformowaniu po 24h od przygotowania zostały umieszczone w wodzie do momentu osiągnięcia założonego czasu dojrzewania (28 dni lub 90 dni). W przyjętych terminach badań z dwóch walców przygotowano cztery próbki o średnicy 100 mm i wysokości 50 mm w sposób analogiczny jak w przypadku badania zgodnego z normą ASTM C 1202 [197]. Następnie dwie próbki trafiały do komory

karbonatyzacyjnej na 70 dni (stężenie dwutlenku węgla $4,0 \pm 0,5\%$, temperatura $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, wilgotność względna $55 \pm 5\%$), a dwie pozostałe próbki przebywały w dalszym ciągu w wodzie jako „świadki” przez łącznie 98 (28 dni dojrzewania + 70 dni w komorze karbonatyzacyjnej) lub 160 dni (90 dni dojrzewania + 70 dni w komorze karbonatyzacyjnej). Po osiągnięciu zakładanego czasu ekspozycji próbek w komorze karbonatyzacyjnej wykonywano pomiar przepuszczalności jonów chlorkowych zarówno betonów poddanych oddziaływaniu podwyższonego stężenia dwutlenku węgla, jak i próbek dojrzewających w wodzie.

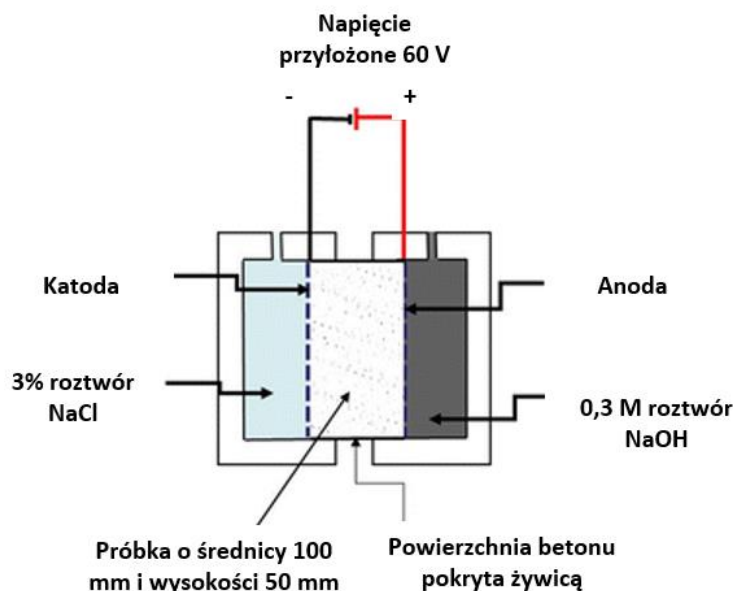
Badania przepuszczalności jonów chlorkowych wykonywano na betonach niskoemisyjnych o składzie spełniającym wymagania dla klasy ekspozycji XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$; tabela 20) wg normy PN-B-06265 [59]. Jako betony odniesienia wykorzystano betony wykonane z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R i cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N LH/HSR/NA. W celu zapewnienia szczelności boczne powierzchnie próbek betonowych, przed wykonaniem pomiaru, pokryte zostały żywicą, po czym nasycono je próżniowo wodą. Polegało to na próżniowym suszeniu w eksykatorze przez 3 godziny (ciśnienie < 50 mm Hg, czyli < 6650 Pa), po czym do eksykatora wprowadzono wodę w taki sposób, aby próbki zostały całkowicie zanurzone. W ciągle utrzymywanej próżni próbki przechowywane były przez 1 godzinę. Po tym czasie pompa próżniowa została wyłączona, a próbki przebywały w wodzie przez kolejne 18 godzin pod ciśnieniem atmosferycznym. Badanie odporności betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych wykonano za pomocą automatycznego urządzenia do oceny przepuszczalności jonów chlorkowych firmy *Germann Instruments* – aparacie o nazwie handlowej *PROOVE 'it* (rysunek 54).



Rys. 54. Stanowisko do badania przepuszczalności jonów chlorkowych

Nasycone próżniowo próbki umieszczano pomiędzy elektrodami, przy których znajdowały się komory wypełnione wodnymi roztworami 3% NaCl i 0,3M NaOH (rysunek 55). Początkowa temperatura próbek oraz roztworów mieściła się w przedziale $20 \div 25^{\circ}\text{C}$. Elektrody połączone były z urządzeniem pomiarowym utrzymującym stałe napięcie wynoszące $60 \pm 0,1$ V przez 6 godzin, w trakcie których co 30 minut mierzono wielkość natężenia prądu.

Z użyciem zmierzonych wielkości natężenia prądu, ze wzoru (22), wyznaczono ilość ładunku elektrycznego (w kulombach), która przepłynęła przez badaną próbkę w trakcie pomiaru. Na podstawie uzyskanych wyników, zgodnie z kryteriami podanymi w tabeli 32, oceniono odporność badanych betonów na wnikanie jonów chlorkowych.



Rys. 55. Schemat aparatury do pomiaru przepuszczalności jonów chlorkowych [199]

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2O_{60} + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (22)$$

gdzie:

Q – ładunek, który przepłynął przez próbkę [kulomb]

I_0 – początkowe natężenie prądu [A]

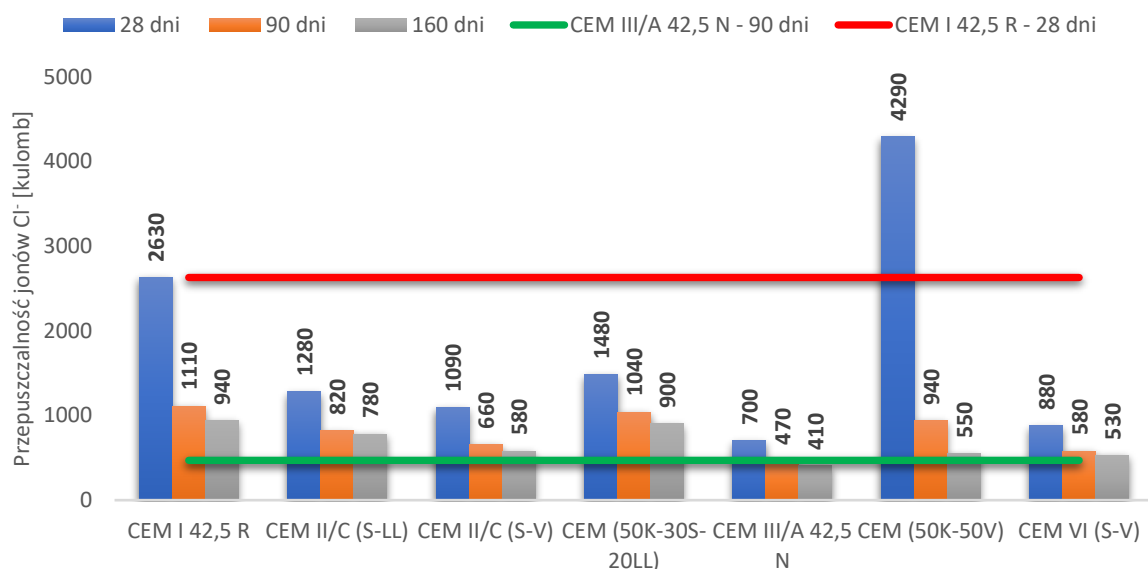
I_t – natężenie prądu po czasie t (w minutach.) [A] .

5.4.2. Ocena odporności betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych

W tabeli 32 oraz na rysunku 56 przedstawiono wyniki przepuszczalności jonów chlorkowych przez niskoemisyjne betony XC4 (300 kg cementu, $w/c=0,55$). Porównywano je do wyników betonów referencyjnych wykonanych z CEM I 42,5 R po 28 dniach oraz CEM III/A 42,5 N po 90 dniach (odpowiednio pozioma czerwona oraz zielona linia na rysunku 49). W tabeli 32, obok wyników po 28 i 90 dniach dojrzewania, przedstawiono wyniki po 160 dniach dojrzewania. Pochodziły one z próbek świadków badanych na potrzeby oceny wpływu karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych (90 dni dojrzewania + 70 dni w komorze karbonatyzacyjnej).

Tabela 32. Przepuszczalność jonów chlorkowych przez betony niskoemisyjne badana wg ASTM C 1202 [197]

Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Przepuszczalność jonów chlorkowych [kulomb]		
		28 dni	90 dni	160 dni
CEM I 42,5 R	95	2630	1110	940
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	1280	470	420
CEM II/C-M (32S-15V)	50	1090	660	580
CEM (50K-30S-20LL)	47	1480	1040	900
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	47	700	470	420
CEM (50K-50V)	47	4290	940	550
CEM VI (43S-10V)	44	880	580	530



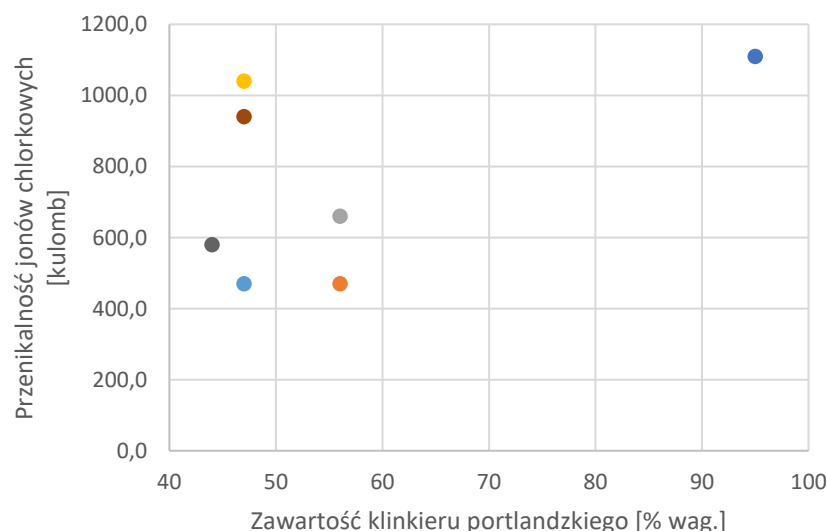
Rys. 56. Przepuszczalność jonów chlorkowych przez betony niskoemisyjne badana zgodnie z ASTM C 1202 [197]

Spośród badanych betonów, po 28 dniach dojrzewania, tylko dwóch nie można było zaklasyfikować do klasy o niskiej lub bardzo niskiej przepuszczalności jonów chlorkowych. Były to betony wykonane z zastosowaniem cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (średnia przepuszczalność) oraz cementu z wysoką zawartością popiołu lotnego CEM (50K-50V) (wysoka przepuszczalność). Po 160 dniach dojrzewania wszystkie badane betony charakteryzowały się bardzo niską klasą przepuszczalności jonów chlorkowych. Szczególnie wyraźny spadek przepuszczalności nastąpił pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania w przypadku betonu wykonanego z cementu (CEM (50K-50V)), zawierającego 50% popiołu lotnego krzemionkowego. Po 160 dniach dojrzewania beton ten był jednym z trzech najmniej przepuszczalnych (tabela 32). Hydratacja cementów, zawierających w swoim składzie wysokie ilości składników pucolanowych o umiarkowanej aktywności (popiół lotny krzemionkowy), jest zdecydowanie wolniejsza, szczególnie w początkowym okresie twardnienia (do 28 dni), co

bezpośrednio przekłada się na wyższą porowatość matrycy cementowej w porównaniu do dłuższych okresów dojrzewania (90 i 160 dni) [60,71,112].

Wprowadzenie nieklinkierowych składników głównych do składu cementu, zwłaszcza popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopiecowego, miało pozytywny wpływ na przenikalność jonów chlorkowych przez badane betony (rysunek 56). Już po 28 dniach dojrzewania wszystkie badane betony niskoemisyjne, z wyjątkiem betonu z cementu CEM (50K-50V), charakteryzowały się niższą przepuszczalnością jonów Cl^- niż beton z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Najmniej przepuszczalnym był beton z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N (rysunek 56). Zauważono również, że zwiększenie ilości wapienia w składzie cementu z 10% (cement CEM II/C-M 30S-10LL) do 20% (cement CEM 30S-20LL) znacząco zwiększyło przepuszczalność jonów chlorkowych, najprawdopodobniej na skutek zwiększenia porowatości zhydratyzowanej matrycy cementowej [138]. Beton wykonany z zastosowaniem cementu CEM (50K-50V), charakteryzujący się największą przepuszczalnością po 28 dniach (4290 kulombów) dojrzewania, miał również najmniejszą wytrzymałość na ściskanie (29,9 MPa, tabela 23).

Na rysunku 57 przedstawiono wpływ ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na przenikalność jonów chlorkowych przez badane betony po 90 dniach dojrzewania w wodzie. Zauważyć można, że obniżenie zawartości klinkieru portlandzkiego na rzecz nieklinkierowych składników głównych cementu takich jak zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy oraz wapień w układzie ze zmielonym żużlem, prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności matrycy cementowej względem jonów chlorkowych.

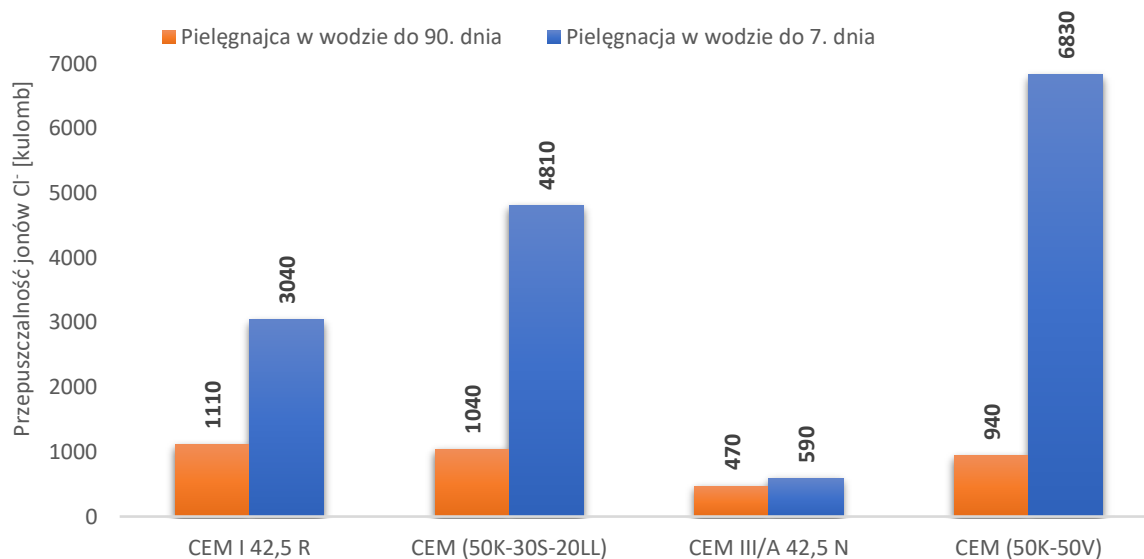


Rys. 57. Wpływ zawartości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na przepuszczalność jonów chlorkowych przez beton dojrzewający 90 dni w wodzie: betony XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$)

W tabeli 33 i na rysunku 58 przedstawiono wpływ skrócenia pielęgnacji w wodzie na przepuszczalność jonów chlorkowych przez beton dojrzewający 90 dni. Krótszy okres pielęgnacji w wodzie, podobnie jak w przypadku karbonatyzacji, wpływa negatywnie na przepuszczalność jonów chlorkowych badanych betonów. W przypadku betonu wykonanego z zastosowaniem cementu CEM (50K-50V) przepuszczalność jonów chlorkowych wzrosła ponad 6 razy. Najmniejszym wzrostem przepuszczalności, na skutek skrócenia pielęgnacji w wodzie, charakteryzował beton wykonany z zastosowaniem cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N. Wzrost ten był mniejszy o blisko 150% w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (tabela 33).

Tabela 33. Wpływ skrócenia pielęgnacji w wodzie do 7. dnia dojrzewania na przepuszczalność jonów chlorkowych badana po 90 dniach

Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Przepuszczalność jonów chlorkowych [kulomb]		Wzrost przepuszczalności jonów chlorkowych [%]
		90 dni woda	7 dni woda	
CEM I 42,5 R	95	1110	3040	173,9
CEM (50K-30S-20LL)	47	1040	4810	362,5
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)		470	590	25,5
CEM (50K-50V)		940	6830	626,6



Rys. 58. Wpływ okresu dojrzewania w wodzie na przepuszczalność jonów chlorkowych badana po 90 dniach

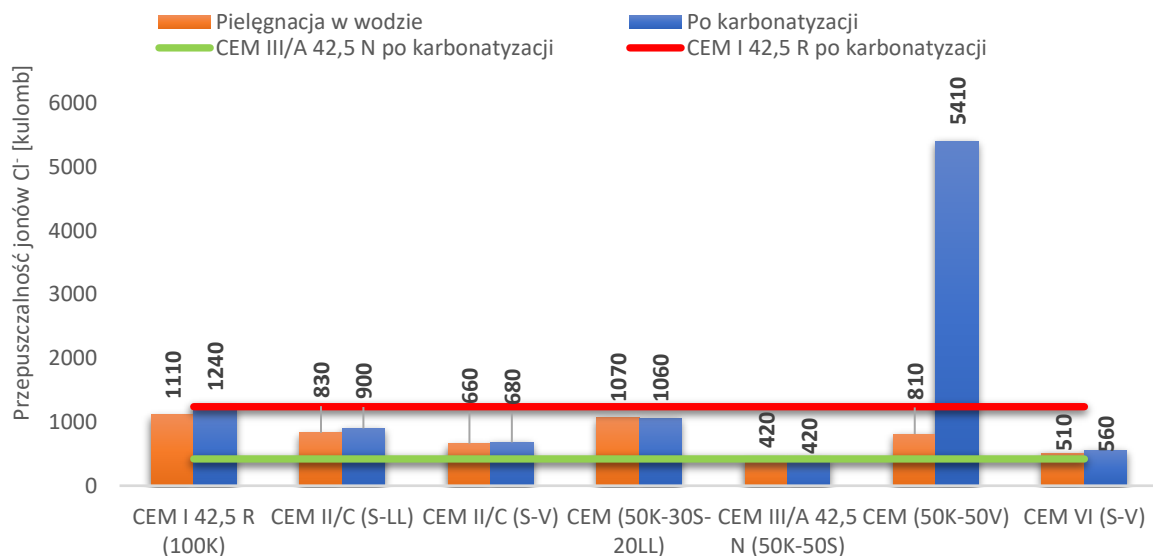
5.4.3. Wpływ karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych w betonie

W tabeli 34 oraz na rysunkach 59 i 60 przedstawiono wpływ karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych w betonie. Próbkę betonu poddane procesowi przyspieszonej karbonatyzacji po 28 dniach dojrzewania charakteryzowały się nieznacznie

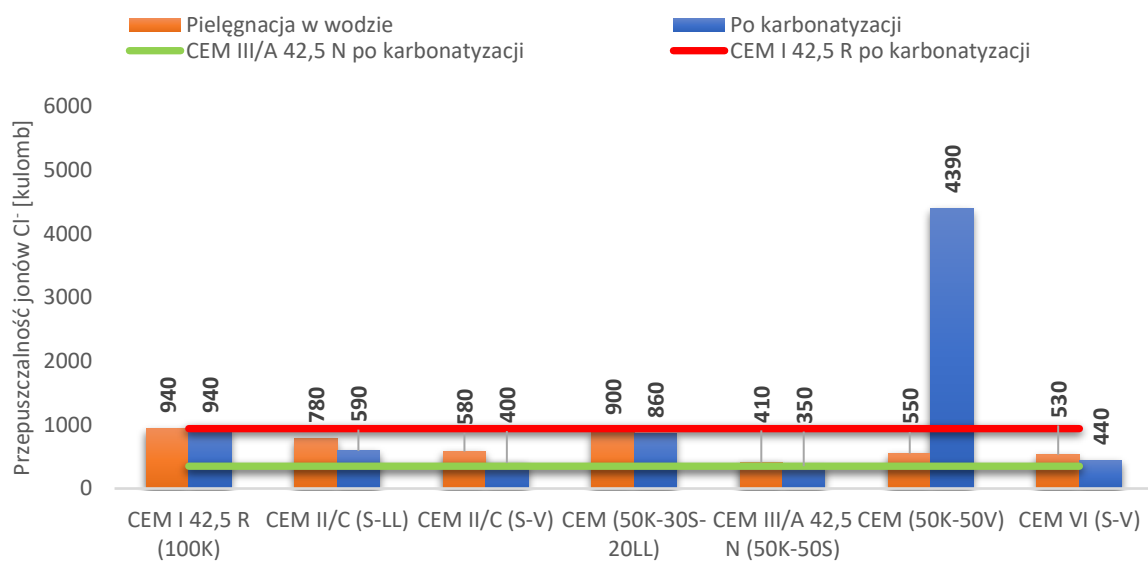
większą przepuszczalnością jonów chlorkowych od próbek odniesienia dojrzewających w wodzie. Wyjątkiem był beton wykonany z zastosowaniem cementu CEM (50K-50V), którego przepuszczalność była większa o 4600 kulombów w stosunku do tego samego betonu nie poddanego procesowi przyspieszonej karbonatyzacji. Można przypuszczać, że w przypadku badania po 98 dniach dojrzewania betonów (28 dni dojrzewania w wodzie plus 70 dni w komorze karbonatyzacyjnej), duży wpływ na uzyskane wyniki miały zmiany mikrostruktury zachodzące w matrycy cementowej skutkujące poprawą szczelności betonów świadków dojrzewających w wodzie. Betony z cementów zawierających w swoim składzie znaczne ilości nieklinkierowych składników głównych, głównie granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego krzemionkowego, charakteryzuje bardzo wyraźny wzrost szczelności (zmniejszenie porowatości) w dłuższych okresach dojrzewania, efektem czego jest znacznie niższa przepuszczalność jonów chlorkowych (rysunek 59). Spadek przepuszczalności chlorków w betonach z cementu zawierającego granulowany żużel wielkopieczowy oraz popiół lotny krzemionkowy przekłada się również na wysoki opór właściwy betonów. W związku z tym, że opór właściwy determinuje szybkość postępu korozji stali zbrojeniowej, mniejsza przepuszczalność betonu zmniejsza ryzyko wystąpienia korozji [3,137]. Na rysunku 60 zauważyć można, że w przypadku betonu wykonanego z zastosowaniem cementu CEM (50K-50V) karbonatyzacja wpływała na zwiększenie przepuszczalności jonów chlorkowych. Pozostałe badane betony okazały się natomiast mniej przepuszczalne. Spadek przepuszczalności jonów chlorkowych wynika najprawdopodobniej z doszczelnienia mikrostruktury betonów na skutek krystalizacji kalcytu, którego objętość jest większa o około 11% od objętości wodorotlenku wapnia. Wzrost przepuszczalności w przypadku betonu wykonanego z zastosowaniem cementu CEM (50K-50V) mógł wynikać z rozkładu ziarnowego popiołu lotnego krzemionkowego (rysunek 50) (analogicznie jak wzrost głębokości karbonatyzacji, rozdział 5.3.2.2.).

Tabela 34. Wpływ karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych

Cement	Przepuszczalność jonów chlorkowych [kulomb]			
	Badanie przepuszczalności po 98 dniach – 28 dni dojrzewania + 70 dni komora karbonatyzacyjna		Badanie przepuszczalności po 160 dniach – 90 dni dojrzewania + 70 dni komora karbonatyzacyjna	
	Pielęgnowane w wodzie	Po karbonatyzacji	Pielęgnowane w wodzie	Po karbonatyzacji
CEM I 42,5R	1110	1240	940	940
CEM II/C-M (30S-10LL)	830	900	780	590
CEM II/C-M (32S-15V)	660	680	580	400
CEM (50K-30S-20LL)	1070	1060	900	1010
CEM III/A 42,5N (50K-50S)	420	420	410	350
CEM (50K-50V)	810	5410	550	4390
CEM VI (43S-10V)	510	560	530	440



Rys. 59. Wpływ karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych po 28 dniach dojrzewania betonu



Rys. 60. Wpływ karbonatyzacji na przepuszczalność jonów chlorkowych po 90 dniach dojrzewania betonu

5.5. Ochrona stali zbrojeniowej przed korozją

5.5.1. Metodyka badania zabezpieczenia stali zbrojeniowej przed korozją

Właściwości ochronne betonów z użyciem cementów niskoemisyjnych względem stali zbrojeniowej określono przy zastosowaniu korozymetrii rezystancyjnej. Metoda ta jest jedną z najpowszechniej stosowanych technik monitorowania postępu (szybkości) korozji elementów eksploatowanych w przemyśle, takich jak stalowe rurociągi, czy podziemne zbiorniki. Metoda ta pozwala monitorować ubytki korozyjne metalu w warunkach eksploatacyjnych. Ilość ubytków korozyjnych określana jest na podstawie zmierzonych przyrostów rezystancji elektrycznej w specjalnych czujnikach symulujących stal. Rezystancja próbki wyrażona jest wzorem (23):

$$R = r \cdot \frac{L}{S} \quad (23)$$

gdzie:

R – mierzona rezystancja elektryczna czujnika [Ω],

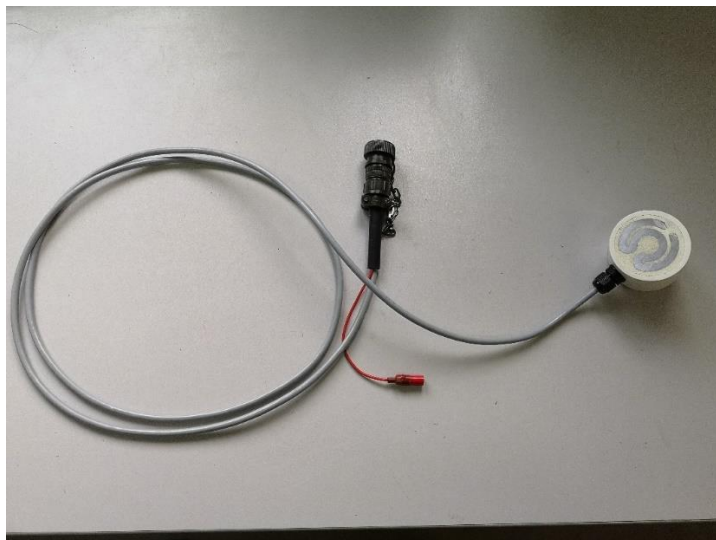
r – rezystywność metalu – wartość stała dla danego czujnika [$\Omega \cdot m$],

L – długość elementu pomiarowego (niezmienna) [m],

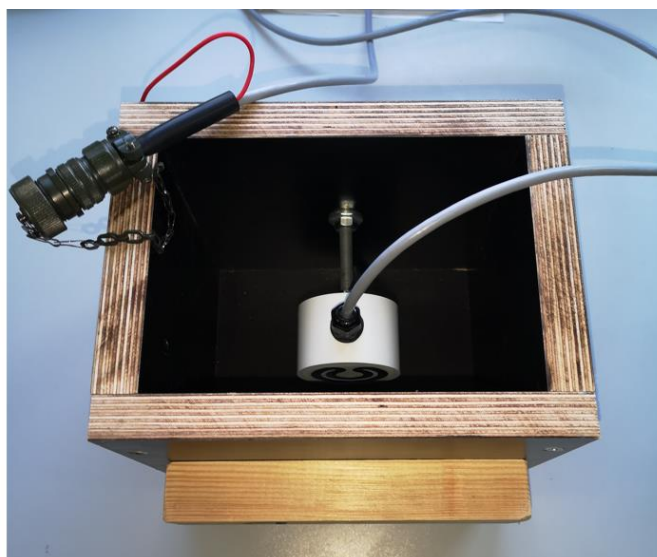
S – pole przekroju poprzecznego – powierzchnia zależna od postępu korozji [m^2].

Na skutek postępującej korozji następuje zmniejszanie przekroju próbki przy stałej długości. Wraz z upływem czasu ekspozycji na czynniki korozyjne postępuje wzrost rezystancji próbki zgodnie ze wzorem (23). Pomiary można prowadzić w dowolnych odstępach czasowych, co pozwala monitorować postęp korozji w sposób niemalże ciągły i wyznaczać szybkość korozji. Korozymetrię rezystancyjną zaadaptowano do oceny potencjału betonów zawierających cementy o obniżonej zawartości klinkieru portlandzkiego do zabezpieczenia przeciwkorozyjnego stali zbrojeniowej w elementach żelbetowych. W tym celu skorzystano z czujników korozymetrycznych typu ER-10/0,5-FC (rysunek 61). Czujniki przymocowano w specjalnie przygotowanych formach o wymiarach 130x180x170 mm (rysunek 62). W formach znajdował się stalowy pręt, do którego przyklejano czujniki korozymetryczne w taki sposób, aby w zaformowanej próbce betonowej element korodujący czujnika znajdował się w odległości 30 mm od krawędzi próbki. Miało to na celu odwzorowanie grubości otuliny zbrojenia stalowego zawartych w normie PN-EN 1992-1-1 [56] dla klasy konstrukcji S4 i klasy ekspozycji środowiskowej XC4 (tabela 30). Tak przygotowane formy wypełniano mieszanką betonową w dwóch warstwach oraz zagęszczano przy użyciu stolika wibracyjnego. Badania wykonywano na betonach XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$, tabela 20). Przygotowano po 3 próbki dla każdego badanego betonu. W składzie betonu stosowano cementy:

- CEM I 42,5 R,
- CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA (50K-50S),
- CEM (50K-30S-20LL),
- CEM (50K-50V).

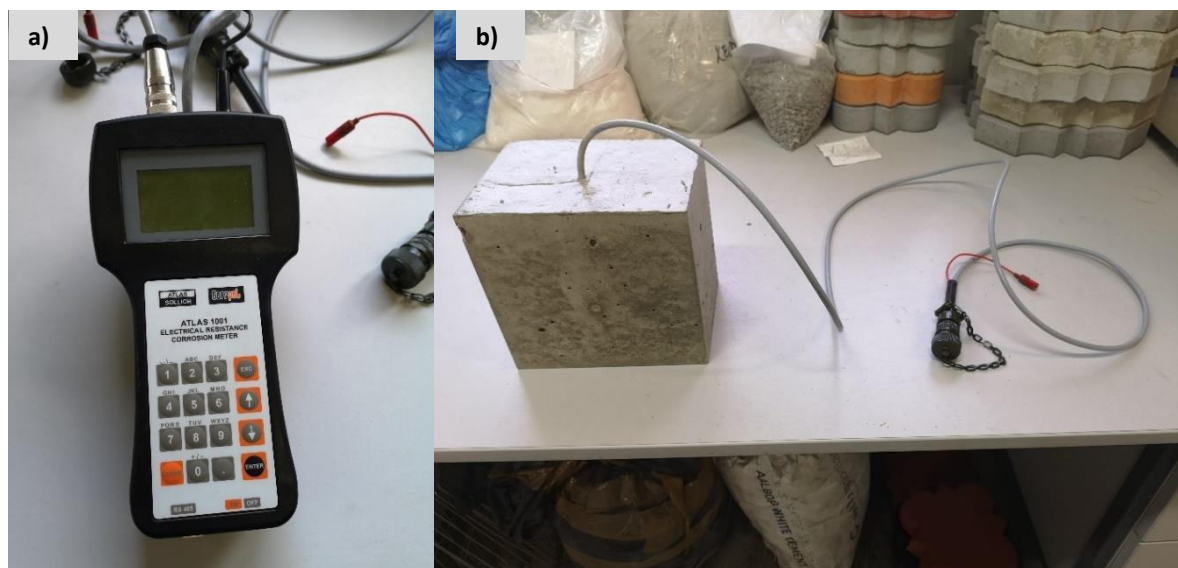


Rys. 61. Czujnik korozymetryczny typu ER-10/0,5-FC



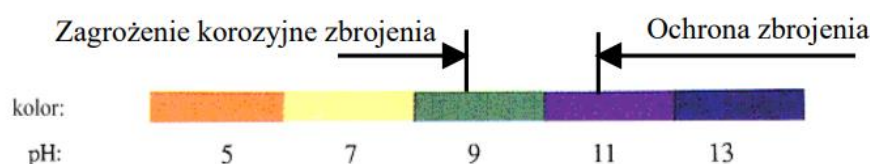
Rys. 62. Forma z zamontowanym czujnikiem korozymetrycznym przed zaformowaniem próbki

Dzień po zaformowaniu próbki były wyciągane z form, po czym trafiały do wanny z wodą o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. W 7. dniu od zaformowania próbki wyjmowano z wody i umieszczono w warunkach powietrzno-suchych w laboratorium (temperatura $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, wilgotność 40 - 60%), w których dojrzewały do momentu osiągnięcia zakładanego czasu dojrzewania wynoszącego 90 dni. Po tym czasie wykonano pierwszy pomiar korozymetryczny (pomiar początkowy). Pomiary korozymetryczne wykonywano za pomocą przenośnego korozymetra ATLAS 1001 COR (rysunek 63). Czujniki wyposażone były w odpowiedni kabel o długości 2,5 m pozwalający na podłączenie czujników do korozymetra i automatyczne wykonanie pomiaru ubytków korozyjnych.



Rys. 63. Zestaw do pomiarów korozymetrycznych: a) korozymetr rezystancyjny ATLAS 1001 COR, b) zaformowana próbka z czujnikiem korozymetrycznym

Ponieważ w warunkach przemysłowych procesy korozyjne, czy też monitoring jakości zabezpieczenia przeciwkorozyjnego konstrukcji trwa latami, konieczne było przyspieszenie wystąpienia procesu potencjalnej korozji stali zbrojeniowej (stali węglowej czujnika korozymetrycznego) w badanych próbkach. W tym celu próbki zostały umieszczone w komorze karbonatyzacyjnej (stężenie CO_2 $4,0 \pm 0,5\%$, temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność względna $55 \pm 5\%$). Czas ekspozycji w komorze wynosił 140 dni, czyli dwukrotność czasu z procedury zawartej w prEN 12390-12 [196]. Po zakończonej ekspozycji w komorze karbonatyzacyjnej, próbki umieszczono w warunkach polowych (niezabezpieczone próbki wystawione na oddziaływanie atmosferyczne). Przez pierwszy rok od zaformowania pomiary korozymetryczne wykonywano co miesiąc, natomiast w drugim roku ekspozycji pomiary wykonywane były raz na kwartał. Po 2 latach wykonano przełam na jednej próbce z każdego rodzaju betonu celem wizualnej oceny czujników korozymetrycznych oraz wykonania pomiaru zasięgu i stopnia karbonatyzacji. Oznaczenie to wykonano przy użyciu wskaźnika Rainbow Test. Pomiar wykonuje się analogicznie, jak pomiar głębokości karbonatyzacji metodą fenoloftaleinową (rozdział 5.3.1.). Preparat Rainbow Test to kompozycja płynów wskaźnikowych pozwalająca na ocenę głębokości karbonatyzacji oraz jej intensywności (profil karbonatyzacji), czyli rozkładu odczynu pH matrycy cementowej w zależności od głębokości od powierzchni badanej próbki. Kryteria oceny przedstawia rysunek 64.

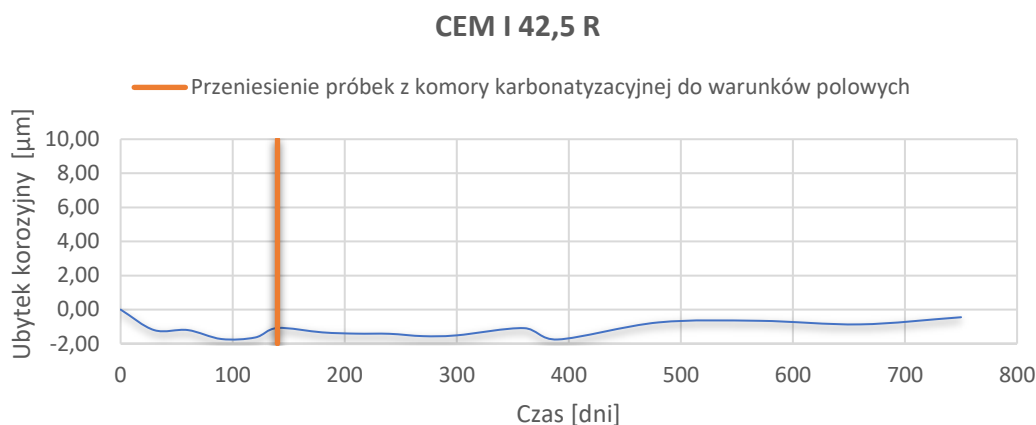


Rys. 64. Kryteria oceny profilu karbonatyzacji za pomocą Rainbow Test [200]

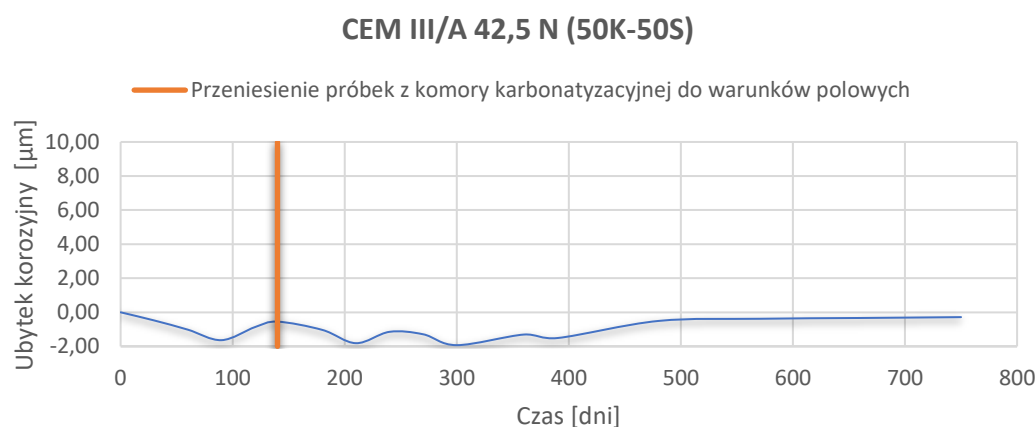
5.5.2. Pomiary korozymetryczne

Na rysunkach 65÷68 przedstawiono średnie wyniki (z 3 próbek) pomiarów korozymetrycznych badanych betonów w okresie 2 lat. Pierwszy wynik przedstawiony na rysunkach pochodzi z pomiarów bezpośrednio przed umieszczeniem próbek w komorze karbonatyzacyjnej i wynik ten przyjęto jako punkt odniesienia ubytku korozyjnego wynoszącą 0 μm . Pionowa pomarańczowa linia oznacza moment, w którym próbki betonu opuściły komorę karbonatyzacyjną (140 dni – wtedy również wykonano pomiar) i zostały przeniesione do warunków polowych z pełną ekspozycją na oddziaływania środowiska naturalnego. Ujemne wyniki pomiarów ubytku korozyjnego należy wiązać z dokładnością stosowanej metodyki i oznaczają one brak korozji stali.

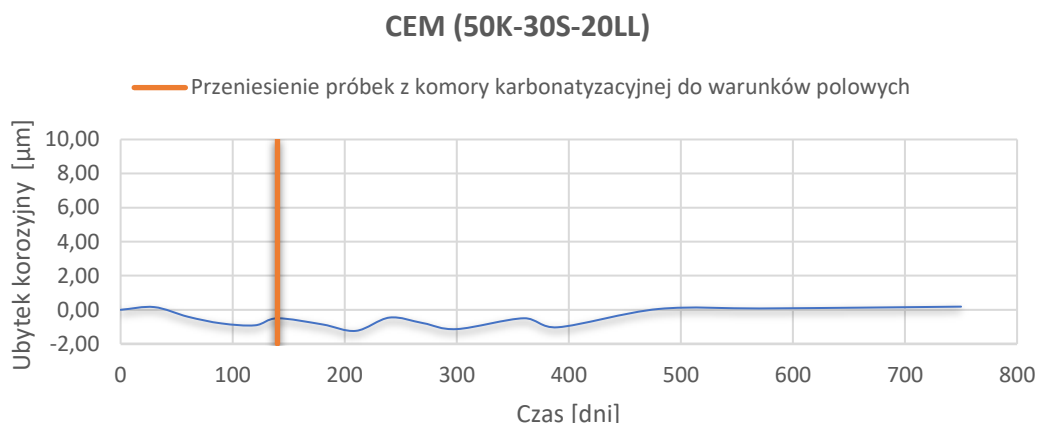
Spośród badanych betonów korozję stali zaobserwowano tylko w przypadku betonu wykonanego z cementu CEM (50V-50K) (rysunek 68). Beton ten był najmniej odporny na karbonatyzację, co szczegółowo omówiono w rozdziale 5.3. Pozostałe betony charakteryzowały się pełnym zabezpieczeniem antykorozyjnym stali zbrojeniowej (brakiem korozji) w badanym okresie 2 lat.



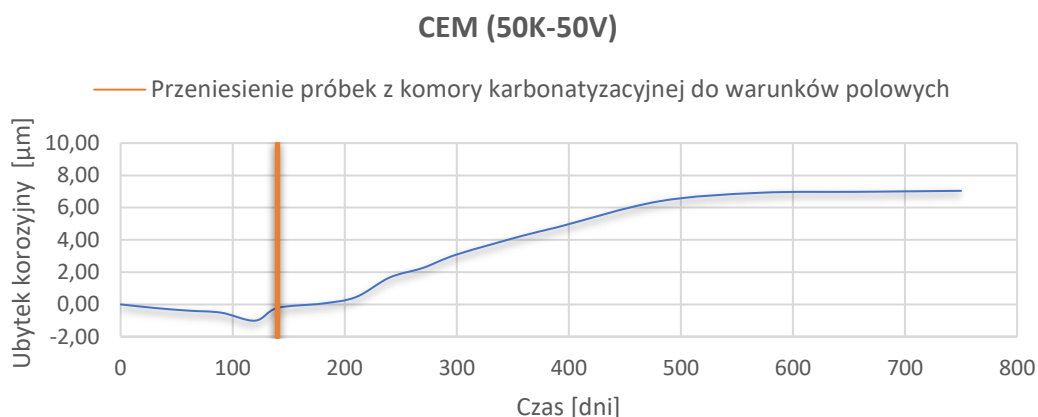
Rys. 65. Średnie wyniki pomiarów korozymetrycznych betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) wykonanych z cementu CEM I 42,5 R



Rys. 66. Średnie wyniki pomiarów korozymetrycznych betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) wykonanych z cementu CEM III/A 42,5 N (50K-50S)



Rys. 67. Średnie wyniki pomiarów korozymetrycznych betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) wykonanych z cementu CEM (50K-30S-20LL)

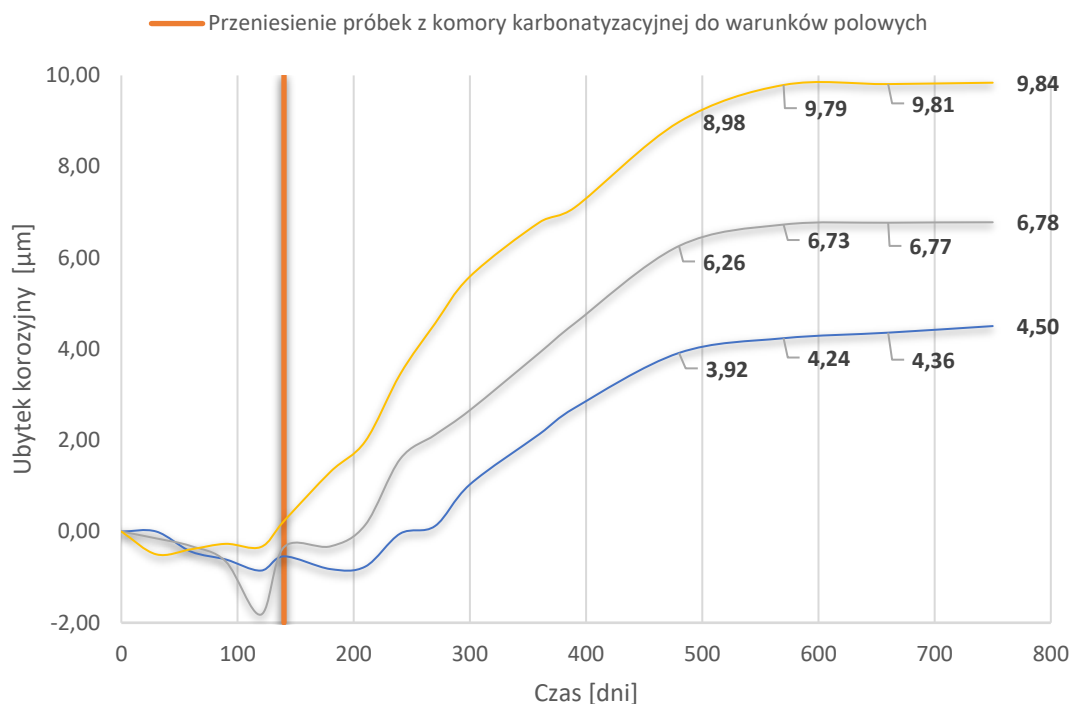


Rys. 68. Średnie wyniki pomiarów korozymetrycznych betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) wykonanych z cementu CEM (50K-50V)

Na rysunku 69 przedstawiono wyniki pomiarów z czujników korozymetrycznych umieszczonych w betonie z cementu CEM (50K-50V). Zauważyć można wyraźne różnice w ilościach ubytków korozyjnych pomiędzy poszczególnymi próbkami. Pierwsze ubytki korozyjne w jednej z próbek odnotowano podczas pomiaru w dniu zakończenia ekspozycji w komorze karbonatyzacyjnej, korozja w 2 pozostałych próbkach rozpoczęła się po kolejnych 2. i 4 miesiącach. Mimo różnic w czasie początku występowania korozji, można zauważyć, że przyrost ubytków korozyjnych zwalniał od 480. dnia, by pomiędzy pomiarami z dnia 570. i 750. niemal całkowicie wyhamować. Czas, w których pojawiają się ww. zjawiska, niemal całkowicie pokrywa się z wynikami badań zawartymi w pracy [201], w której badano korozję zapraw z użyciem cementów wysokopopiołowych poprzez wyznaczanie krzywych polaryzacji.

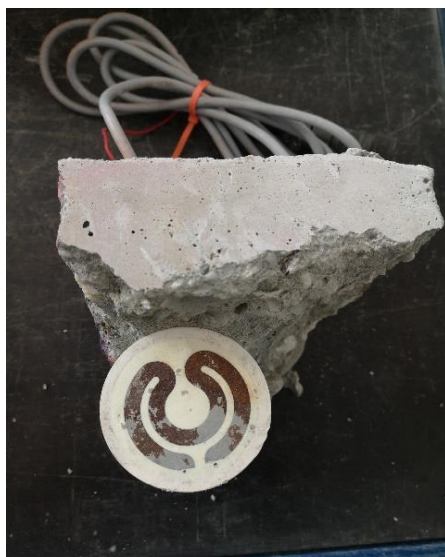
Techniki korozymetryczne przemysłowo stosowane są w celu oceny skuteczności ochrony katodowej, a kryteria oceny zawarte są w normie PN-EN 12954 [202]. Według zapisów normy, jako kryterium skutecznej ochrony podaje się ubytek korozyjny mniejszy niż $10 \mu\text{m}/\text{rok}$. Kryterium to nie znajdzie zastosowania w przypadku korozji stali zbrojeniowej w elementach żelbetowych. Zagrożeniem dla takich konstrukcji jest nie tylko sam ubytek

przekroju stali zbrojeniowej, ale także powstawanie naprężeń rozciągających na skutek tworzenia się produktów korozji mających kilkukrotnie większą objętość niż stal. W związku z tym sam fakt wystąpienia ubytków korozyjnych w przypadku elementów żelbetonowych należy uznać jako wystarczający do stwierdzenia, że dany beton (otulina) nie zapewnił odpowiedniej ochrony stali zbrojeniowej.

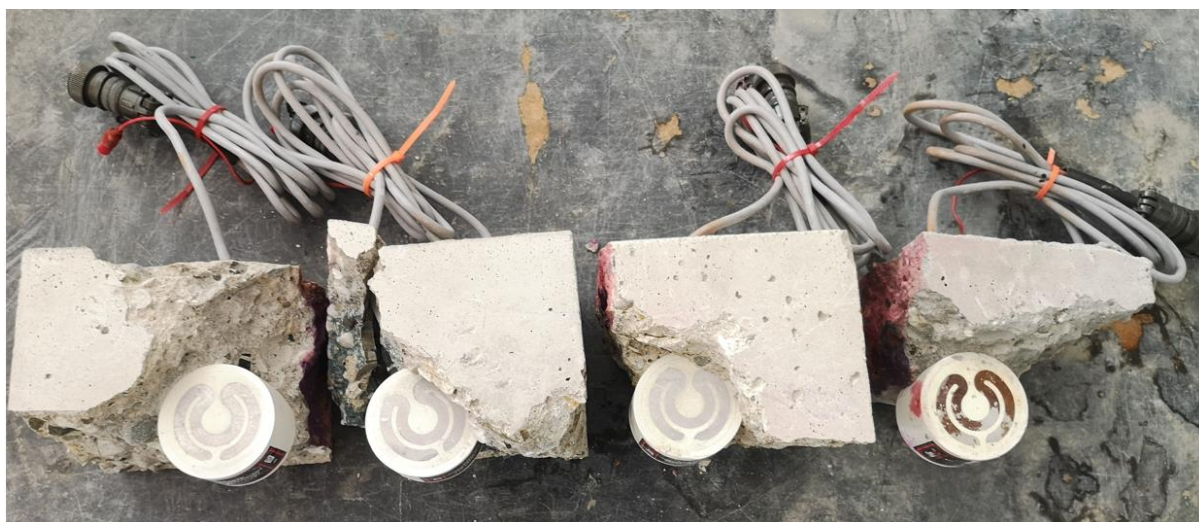


Rys. 69. Wyniki pomiarów korozymetrycznych z 3 próbek betonu z cementu CEM (50K-50V)

Chcąc zweryfikować uzyskane pomiary ubytków korozyjnych, rozłupano po 1 z próbek dla każdego rodzaju betonu i wyciągnięto z nich czujniki korozymetryczne. W przypadku betonów w których nie zmierzono ubytku wybrano dowolną próbkę, natomiast w przypadku betonu z cementu CEM (50K-50V) wybrano próbkę o największym zmierzonym ubytku korozyjnym. Ocena wizualna jednoznacznie potwierdziła zarejestrowane metodą korozymetryczną wyniki badań. Stal czujnika korozymetrycznego umieszczonego w betonie z cementu CEM (50K-50V) pokryta była produktami korozji (rdzą) na całej swojej powierzchni, jednak w trakcie czyszczenia czujnika z resztek betonu po rozłupywaniu próbki część nalotu została zdrapana (rysunek 70 i 71). Czujniki wyjęte z pozostałych betonów pozostawały nienaruszone bez jakichkolwiek oznak korozji (rysunek 71).



Rys. 70. Czujnik korozymetryczny wyciągnięty z betonu z cementu CEM (50K-50V)



Rys. 71. Czujniki korozymetryczne wyciągnięte z betonu z cementu (od lewej): CEM I 42,5 R, CEM III/A 42,5 N (50K-50S), CEM (50K-30S-20LL), CEM (50K-50V)

5.5.3. Głębokość i postęp karbonatyzacji, a korozja stali

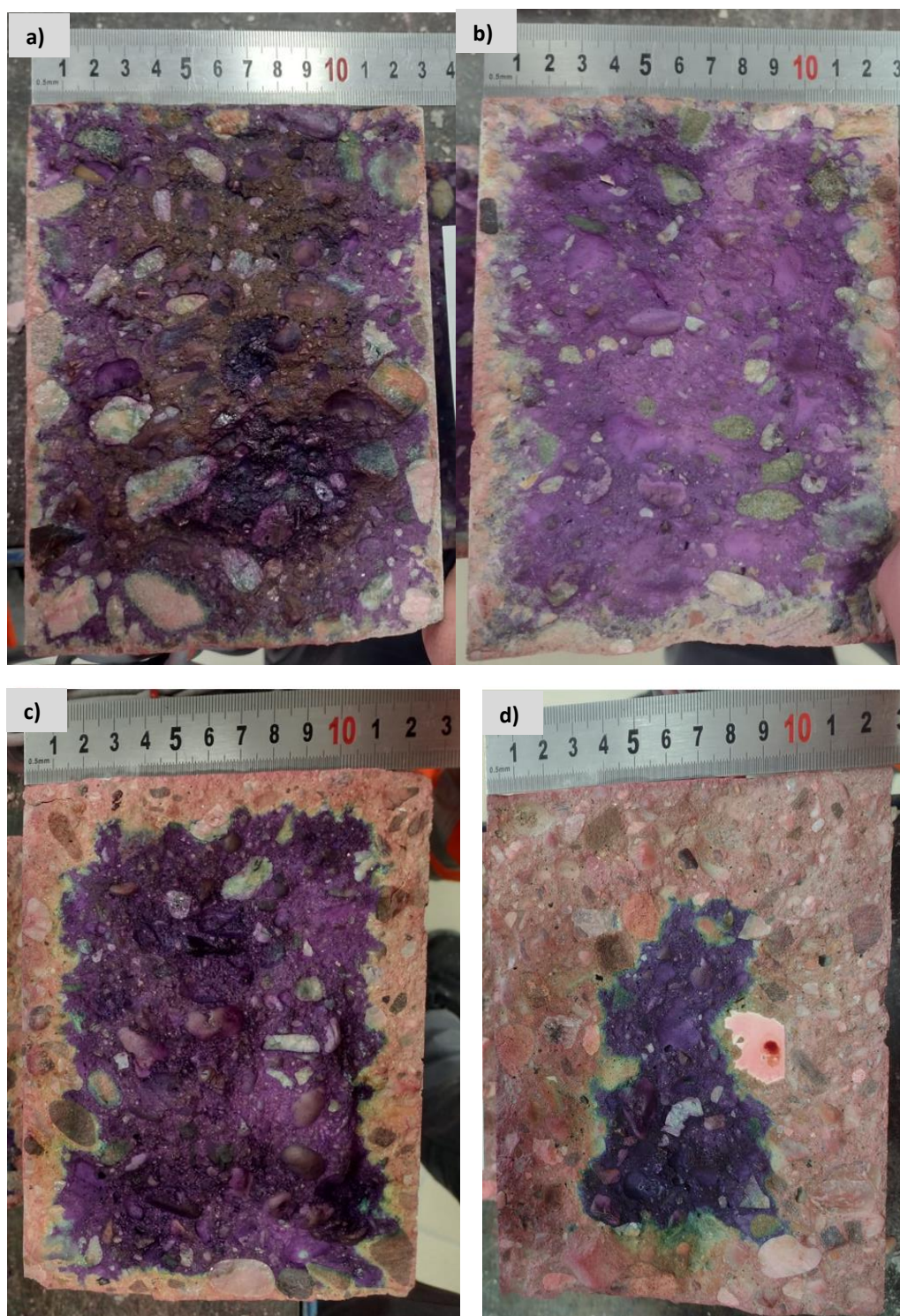
W tabeli 35 przedstawiono wyniki oznaczenia rozkładu odczynu pH w badanych betonach przy zastosowaniu preparatu Rainbow Test. Rysunek 72 przedstawia przełamy oznaczanych próbek po wykonaniu pomiaru. Przyjmuje się, że spadek stabilności warstwy pasywacyjnej stali i początek jej dekompozycji rozpoczyna się przy odczynie pH wynoszącym $10 \div 11,8$, a przy dalszym spadku następuje całkowity rozkład warstwy pasywacyjnej [85]. W związku z tym obszar matrycy cementowej zabarwiony na kolor fioletowy i ciemnofioletowy/niebieski można uznać za zdolny do zabezpieczenia stali zbrojeniowej przed korozją. Najmniejszym zasięgiem karbonatyzacji, pozbawiającym matrycę cementową właściwości ochronnych względem stali, charakteryzował się beton wykonany z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (5,2 mm). W przypadku betonu z cementu hutniczego

CEM III/A 42,5 N zasięg ten wynosił 14,2 mm, a betonu z cementu wieloskładnikowego CEM (50K-30S-20LL) - 18,9 mm. Front karbonatyzacji matrycy cementowej, obniżający odczyn pH poniżej 10, przekroczył głębokość 30 mm (przyjęta w badaniu korozymetrycznym otulina – na rysunku 73 czerwona pozioma linia) tylko w przypadku betonu wykonanego z cementu CEM (50K-50V). Uzyskane wyniki pomiaru stopnia karbonatyzacji pokrywają się z wynikami uzyskanymi przy pomiarach korozymetrycznych – tam gdzie doszło do zubożenia betonu na głębokość większą od 30 mm, tam wystąpiła korozja stali i związane z nią ubytki korozyjne (powstawanie rdzy).

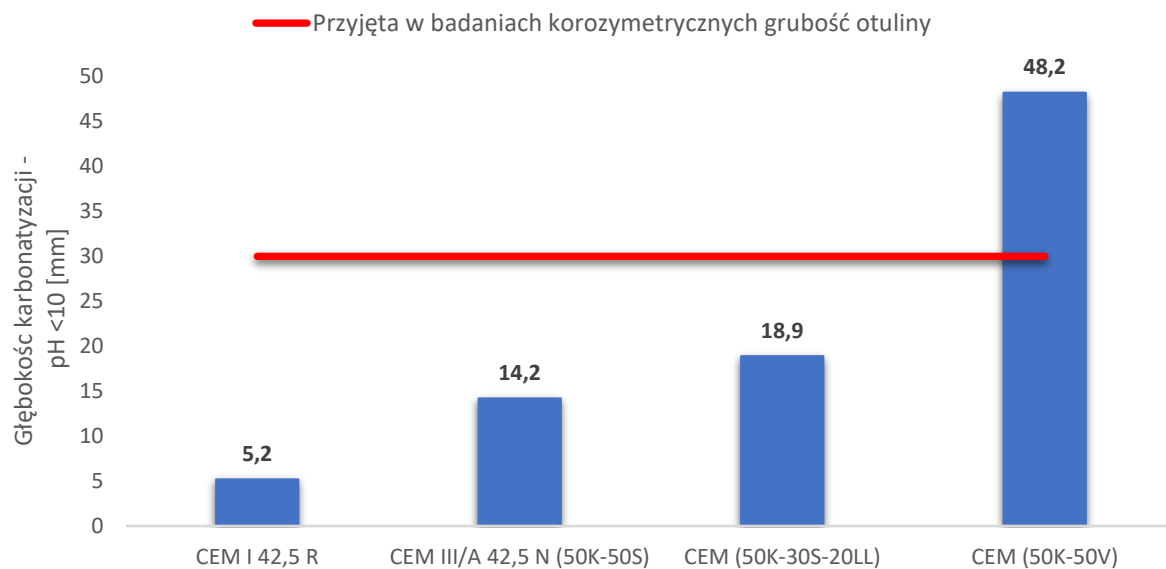
Uzyskane wyniki potwierdzają jednocześnie kluczową rolę odporności na karbonatyzację betonów niskoemisyjnych (wykonanych z cementów o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego) dla kształtowania trwałości konstrukcji żelbetowych. Betony, z cementów niskoemisyjnych CEM III/A 42,5 N (50K-50S) oraz CEM (50K-30S-20LL), mimo mniejszego o 48% udziału klinkieru portlandzkiego, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I 42,5 R, były w stanie zapewnić odpowiedni poziom zabezpieczenia stali zbrojeniowej przed korozją. Uzyskane wyniki wskazują, że przy optymalnej kompozycji nieklinkierowych składników głównych w składzie cementu, z którego wykonany jest beton, oraz odpowiednio dobranej grubości otuliny możliwe jest uzyskanie elementów żelbetowych o wysokiej odporności na korozję stali zbrojeniowej.

Tabela 35. Rozkład odczynu pH w betonach XC4 (c=300kg, w/c=0,55) oznaczony preparatem Rainbow Test

Cement	Udział klinkieru portlandzkiego [% mas.]	Głębokość karbonatyzacji – rozkład odczynu pH [mm]		
		pH = 5-7	pH = 9	pH = 11-13
CEM I 42,5 R	95	0,0 - 4,1	4,1 - 5,2	>5,2
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	47	0,0 - 10,4	10,4 – 14,2	>14,2
CEM (50K-30S-20LL)		0,0 - 17,3	17,3 - 18,9	>18,9
CEM (50K-50V)		0,0 - 44,7	44,7 - 48,2	>48,2



Rys. 72. Ocena zasięgu i stopnia karbonatyzacji betonów XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) przy pomocy preparatu Rainbow Test: a) CEM I 42,5 R, b) CEM III/A 42,5 N (50K-50S), c) CEM (50K-30S-20LL), d) CEM (50K-50V)



Rys. 73. Zasięg frontu karbonatyzacji badanych betonów powodujący depasywację stali zbrojeniowej (pH<10)

5.6. Mrozoodporność betonów niskoemisyjnych

5.6.1. Metodyka badania mrozoodporności betonów niskoemisyjnych

Ocenę mrozoodporności betonów niskoemisyjnych wykonywano na betonach spełniających wymagania klasy ekspozycji XF4 ($c=350$ kg, $w/c=0,45$, tabela 20) w 3 wariantach:

- betonie napowietrzonym za pomocą domieszki napowietrzającej,
- betonie napowietrzonym za pomocą polimerowego środka napowietrzającego (mikrosfer polimerowych),
- betonie nienapowietrzonym w celu pokazania wpływu napowietrzenia na mrozoodporność.

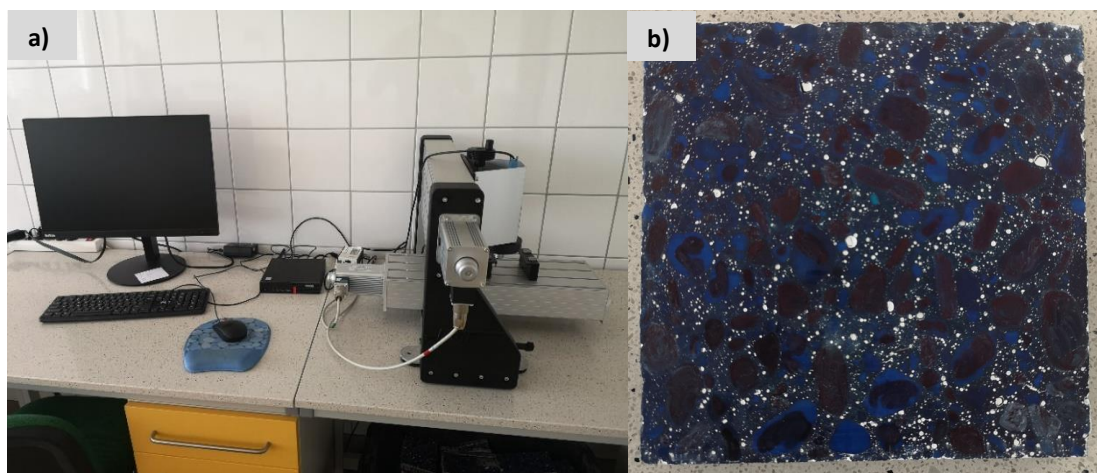
W każdym z wariantów rolę betonów odniesienia pełniły betony wykonane z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R oraz cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N – LH/HSR/NA.

Napowietrzenie mieszanek betonowych oceniano metodą ciśnieniową, zgodnie z normą PN-EN 12350-7 [192], która pozwala wyznaczyć sumaryczną zawartość powietrza w mieszance betonowej. Według zaleceń normy PN-B-06265 [59] zawartość powietrza w mieszance betonowej o uziarnieniu do 16 mm nie powinna być mniejsza niż 4,5% obj.

W celu sprawdzenia jakości napowietrzenia, oznaczono charakterystykę porów powietrznych w stwardniałym betonie, zgodnie z normą PN-EN 480-11 [198]. Oznaczenie prowadzono przy zastosowaniu automatycznego systemu RapidAir 457 firmy *Germann Instruments* (rysunek 74a). W celu wykonania badania próbkę betonową o wymiarach 150x150x150 mm przecinano prostopadle do pierwotnej, odsłoniętej powierzchni tak, aby jej grubość wynosiła około 25 mm (przecinanie należy wykonać nie wcześniej niż po 7 dniach dojrzewania). Próbka była następnie szlifowana i polerowana, a jakość przygotowania próbki oceniano pod mikroskopem optycznym. Podczas przygotowania próbki kluczowe jest otrzymanie ostrych krawędzi pustek powietrznych na powierzchni zglądu. Przy zastosowaniu systemów automatycznych powierzchnia zglądu wymaga dodatkowo kontrastowania porów powietrznych, co wykonano przy zastosowaniu pasty cynkowej. Tak przygotowana próbka (rysunek 74b) zostaje umieszczona w urządzeniu RapidAir 457 (rysunek 74a), który automatycznie wykonuje analizę charakterystyki napowietrzenia betonu metodą trawersową (szczegółowo opisane w normie PN-EN 480-11 [198]). Wytyczne dotyczące oceny jakości napowietrzenia opisane są w normie PN-EN 934-2 [175] oraz w Ogólnych Wymaganiach Technicznych dla nawierzchni z betonu cementowego [97] (tabela 36).

Tabela 36. Kryteria oceny właściwego napowietrzenia mieszanki betonowej oraz betonu stwardniałego [203]

Cecha	Wymagania	
Zawartość powietrza w mieszance betonowej	$D_{\max}=8 \text{ mm}$	5-6,5 [% obj.]
	$D_{\max}=16 \text{ mm}; 22,4 \text{ mm}$	4,5-6,0 [% obj.]
	$D_{\max}=31,5 \text{ mm}$	4,0-5,5 [% obj.]
Współczynnik rozmieszczenia L	$\leq 0,200 \text{ mm}$	
Zawartość mikroporów o średnicy poniżej 0,3 mm (A_{300})	$\geq 1,5 \text{ [% obj.]}$	



Rys. 74. Ocena struktury napowietrzenia: a) automatyczny system do analizy struktury napowietrzenia betonu RapidAir 457; b) próbka przygotowana do analizy

Ocenę mrozoodporności betonów niskoemisyjnych XF4 ($c=350 \text{ kg}$, $w/c=0,45$, tabela 20), przeprowadzono po 28 i 90 dniach dojrzewania, w oparciu o metodykę zawartą w Załączniku N do normy PN-B-06265 [59], będącej krajowym uzupełnieniem normy PN-EN 206 [57]. Mrozoodporność betonu oznaczono dla stopnia mrozoodporności F150 oraz F300. Badanie wykonano na 12 próbkach – 6 próbek poddanych zostało naprzemiennym cykлом zamrażania i rozmrażania (150 lub 300), pozostałe 6 służyło jako próbki porównawcze. Stosowano próbki sześciennie o wymiarach $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}$, które po rozformowaniu dojrzewały w temperaturze 20°C nad lustrem wody. Po założonym czasie dojrzewania próbki przez 7 dni nasycane były wodą w wannie. Po tym czasie 6 próbek zostało umieszczonych w komorze zamrażalniczej (po uprzednim zważeniu), a próbki porównawcze pozostały w wodzie ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) przez cały okres badania. Cykle naprzemiennego zamrażania-rozmrażania w komorze zamrażarki trwały naprzemiennie po 4 godziny. Temperatura zamrażania wynosiła $(-18 \pm 2)^\circ\text{C}$, natomiast rozmrażanie odbywało się w wodzie o temperaturze $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Kryteriami oceny mrozoodporności betonu jest ubytek masy próbek po założonej liczbie cykli (wzór 24) oraz spadek wytrzymałości na ściskanie odniesiony do próbek porównawczych (wzór 25). Norma PN-B-06265 [59] zakłada spełnienie przyjętego stopnia mrozoodporności, jeśli

ubytek masy próbek jest mniejszy niż 5% oraz spadek wytrzymałości na ściskanie jest nie większy niż 20%. Na badanych próbkach nie powinno być widocznych spękań i złuszczeń.

$$\Delta m_F = \frac{m_{F1} - m_{F2}}{m_{F1}} \times 100 [\%] \quad (24)$$

Gdzie:

Δm_F – średni ubytek masy próbki po badaniu [%],

m_{F1} – średnia masa próbek przed ich pierwszym zamrażaniem, w stanie nasycenia wodą [kg],

m_{F2} – średnia masa próbek po ich ostatnim rozmrażaniu, w stanie nasycenia wodą [kg].

$$\Delta f_F = \frac{f_{F1} - f_{F2}}{f_{F1}} \times 100 [\%] \quad (25)$$

Gdzie:

Δf_F – średni spadek wytrzymałości próbek po badaniu [%],

f_{F1} – średnia wytrzymałość na ściskanie próbek porównawczych, niezamrażanych [MPa],

f_{F2} – średnia wytrzymałość na ściskanie próbek badanych, po ich ostatnim rozmrażaniu [MPa].

Oceniono również odporność betonów niskoemisyjnych XF4 ($c=350$ kg, $w/c=0,45$) na cykliczne oddziaływanie mrozu w obecności soli odladzających. Badanie wykonano zgodnie z procedurą podaną w Załączniku O do normy PN-B-06265 [59]. Oznaczenie polega na określeniu masy materiału złuszczonego z górnej powierzchni próbki betonowej po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach zamrażania i rozmrażania w obecności 3% roztworu NaCl. W celu wykonania badania przygotowuje się 4 próbki betonowe o wymiarach 150x150x150 mm. Próbki po rozformowaniu umieszczano w wannie z wodą ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), a następnie po 7 dniach od przygotowania umieszczane były w komorze klimatycznej ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność względna $65 \pm 5^\circ\text{C}$). Po 21 lub 83 dniach (badanie po 28 lub 90 dniach) z każdej kostki wycinano po jednej próbce o grubości (50 ± 2) mm, które następnie wracały do komory klimatycznej na kolejne 4 dni. Następnie w celu zapewnienia jednowymiarowej wymiany wilgoci, do wszystkich powierzchni próbki z wyjątkiem powierzchni badanej, przyklejano i uszczelniano arkusz z gumy. Tak przygotowane próbki ponownie trafiały do komory klimatycznej do momentu osiągnięcia 28 lub 90 dni dojrzewania. Po tym czasie próbki zostały zaizolowane termicznie styropianem o grubości 20 mm, a na ich górnej powierzchni umieszczano 3 mm warstwę wody dejonizowanej. Nasycanie próbek trwało 72 godziny (3 dni). Badanie rozpoczynało się po 31 lub 93 dniach dojrzewania betonu. Nie wcześniej niż 15 minut przed umieszczeniem próbek w komorze zamrażalniczej zastępowano wodę dejonizowaną 3% roztworem NaCl i zabezpieczano przed odparowaniem z powierzchni próbek za pomocą uszczelnienia folią polietylenową. Po określonej liczbie cykli zamrażania-rozmrażania próbki wyjmowane są z komory, po czym następuje zebranie i zważenie złuszczonego materiału, uzupełnienie roztworu NaCl i ponowne umieszczenie w komorze zamrażalniczej. Uzyskane pomiary złuszczenia wyraża się w przeliczeniu na m^2 powierzchni, a kryteria oceny przedstawiono w tabeli 37.

Tabela 37. Kryteria odporności próbek betonu na cykle zamrażania-rozmrażania w obecności soli odladzających wg PN-B-06265 [59]

Kategoria	Ubytek masy po 28 cyklach m_{28}	Ubytek masy po 56 cyklach m_{56}	Stopień ubytku m_{56}/m_{28}
FT0	Brak wymagań	Brak wymagań	Brak wymagań
FT1	Wartość średnia $\leq 1 \text{ kg/m}^2$, przy czym żaden pojedynczy wynik nie powinien być większy niż $1,5 \text{ kg/m}^2$	Brak wymagań	Brak wymagań
FT2	Średnio $\leq 0,5 \text{ kg/m}^2$	Wartość średnia $\leq 1 \text{ kg/m}^2$, przy czym żaden pojedynczy wynik nie powinien być większy niż $1,5 \text{ kg/m}^2$	$\leq 2,0$

5.6.2. Wyniki badań i ich omówienie

5.6.2.1. Napowietrzenie mieszanek betonowych i struktura napowietrzenia betonów

W tabelach 38÷40 przedstawiono gęstość oraz zawartość powietrza w mieszankach betonowych. Natomiast w tabelach 39 i 40 przedstawiono wyniki struktury napowietrzenia betonów dla klasy ekspozycji XF4 wykonanych z zastosowaniem domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych. Beton XF4 z domieszką napowietrzającą z cementu CEM III/A 42,5 N wykonano oraz zbadano dwukrotnie. Druga seria badań wynikała z chęci weryfikacji (potwierdzenia) uzyskanych wyników badania mrozoodporności.

Tabela 38. Właściwości mieszanek betonowych XF4 bez domieszki napowietrzającej

Cement	Gęstość mieszanki $[\text{kg/m}^3]$	Napowietrzenie mieszanki $[\% \text{ obj.}]$
CEM I 42,5 R	2612	1,4
CEM II/C-M (30S-10LL)	2580	2,0
CEM II/C-M (32S-15V)	2571	2,2
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	2565	2,3
CEM VI (43S-10V)	2559	2,2

Tabela 39. Właściwości mieszanek betonowych oraz struktura napowietrzenia betonów XF4 napowietrzonych

Cement	Gęstość mieszanki [kg/m ³]	Napowietrzenie mieszanki [% obj.]	Struktura napowietrzenia		
			A [% obj.]	L [mm]	A ₃₀₀ [% obj.]
CEM I 42,5 R	2465	5,6	6,9	0,091	2,2
CEM II/C-M (30S-10LL)	2481	5,0	6,2	0,124	2,0
CEM II/C-M (32S-15V)	2446	5,9	5,9	0,154	1,6
CEM (50K-30S-20LL)	2431	5,8	3,4	0,396	0,5
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	2471	4,8	4,2	0,322	1,0
	2462	5,1	5,2	0,174	1,4
CEM (50K-50LL)	2450	4,9	4,3	0,362	1,1
CEM (50K-50V)	2402	4,8	3,5	0,422	0,9
CEM VI (43S-10V)	2495	4,6	5,6	0,182	1,4

A – całkowita zawartość powietrza w betonie, A₃₀₀ – zawartość mikroporów o średnicy poniżej 0,3 mm,
L – współczynnik rozmieszczenia

Tabela 40. Właściwości mieszanek betonowych oraz struktura napowietrzenia betonów XF4 napowietrzonych za pomocą mikrosfer polimerowych

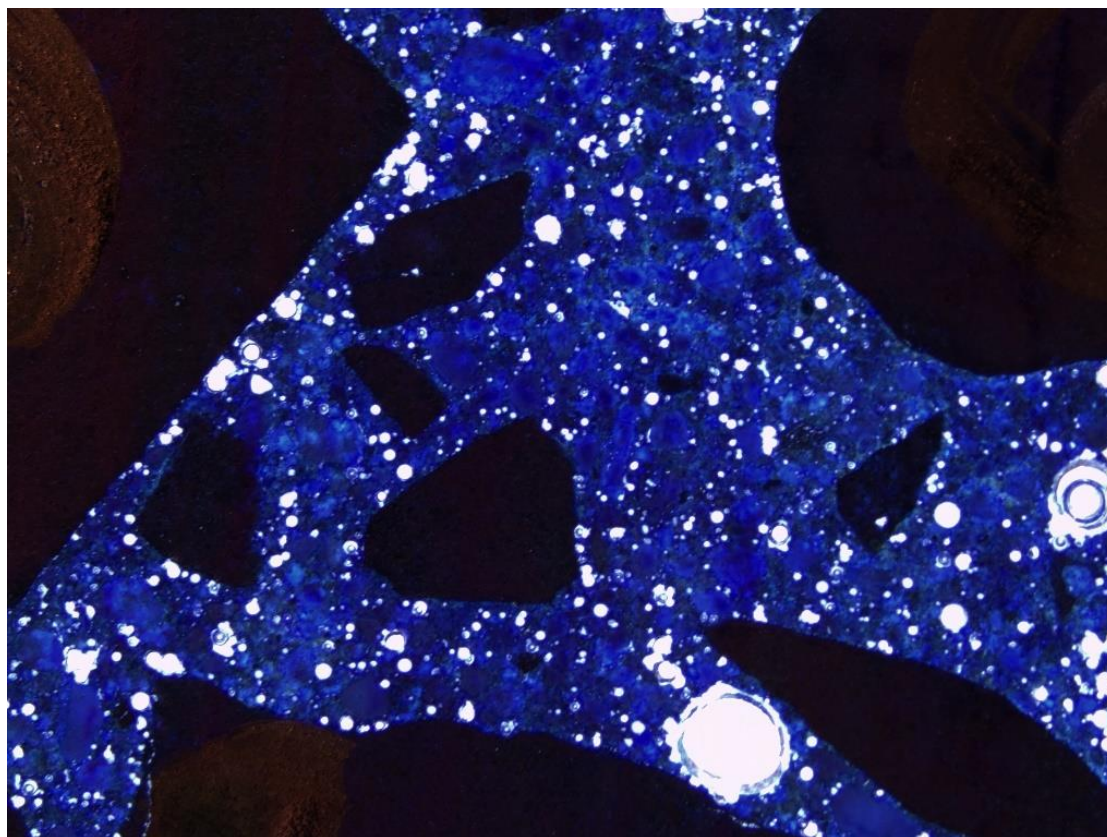
Cement	Gęstość mieszanki [kg/m ³]	Napowietrzenie mieszanki [% obj.]	Struktura napowietrzenia		
			A [%]	L [mm]	A ₃₀₀ [%]
CEM I 42,5 R	2606	1,6	3,5	0,143	1,7
CEM II/C-M (30S-10LL)	2551	2,1	3,2	0,263	1,3
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	2540	1,5	3,8	0,168	1,5
CEM (50K-50LL)	2539	2,0	4,1	0,085	1,8
CEM (50K-50V)	2491	2,3	3,3	0,091	1,7
CEM VI (43S-10V)	2529	2,2	3,6	0,159	1,4

A – całkowita zawartość powietrza w betonie, A₃₀₀ – zawartość mikroporów o średnicy poniżej 0,3 mm,
L – współczynnik rozmieszczenia

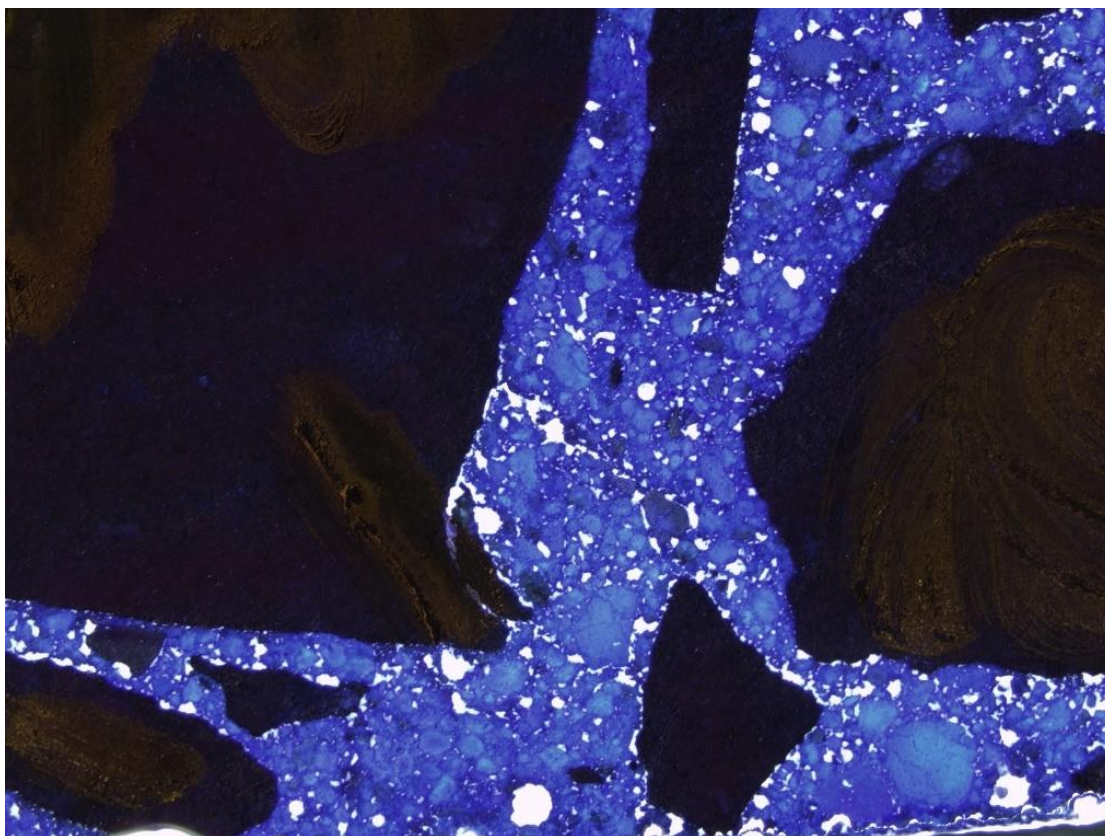
Uzyskane wyniki pokazują, że prawidłowe napowietrzenie mieszanki betonowej (napowietrzanej domieszką) zmierzone metodą ciśnieniową (powyżej 4,5% obj.) nie musi przekładać się na odpowiednią jakość napowietrzenia (tabela 39). W niektórych przypadkach zauważyć można znaczące różnice pomiędzy zawartością powietrza w mieszance betonowej, a zawartością powietrza oznaczoną w stwardniałym betonie. Szczególnie widoczne jest to w przypadku betonu z cementu CEM (50K-30S-20LL), gdzie różnica wynosi 2,4% obj.

W przypadku betonów wykonanych z zastosowaniem mikrosfer polimerowych, można zaobserwować dużo bardziej powtarzalną zawartość powietrza w analizowanych zgładach, niż w przypadku betonów napowietrzonych. Dotyczy to szczególnie porów o średnicy poniżej 0,3 mm (A₃₀₀), gdzie maksymalna różnica wynosiła 0,5% obj. (w przypadku betonów napowietrzonych maksymalna różnica wynosiła 1,7% obj.) Zaznaczyć należy, że pomiar napowietrzenia mieszanki betonowej z dodatkiem mikrosfer polimerowych metodą ciśnieniową nie uwzględnia powietrza wprowadzonego z mikrosferami. Wynik wskazuje tylko ilość powietrza wprowadzoną podczas przygotowywania mieszanki betonowej. Na rysunkach 61 i 62 przedstawiono zdjęcia wykonane pod mikroskopem podczas analizy struktury

napowietrzenia. Rysunek 75 przedstawia beton XF4 z cementem hutniczym CEM III/A 42,5 N ($A=5,2\%$ obj., $L=0,174$ mm, $A_{300}=1,4\%$ obj.) napowietrzony przy pomocy domieszki napowietrzającej, natomiast rysunek 76 przedstawia beton wykonany z zastosowaniem mikrosfer polimerowych z tego samego cementu. Zaobserwować można wyraźne różnice w wyglądzie pęcherzyków powietrznych wprowadzonych w postaci mikrosfer polimerowych. Napowietrzenie domieszką wprowadza owalne pustki, natomiast pustki powietrzne wprowadzone przez mikrosfery wyglądają na „poszarpane”. Prawdopodobnie wynika to z charakterystyki materiału z którego są wykonane oraz metodyki przygotowywania próbki do badania – mikrosfery są rozcinane lub też rozszarpywane podczas wycinania próbki do badania z kostki betonowej.

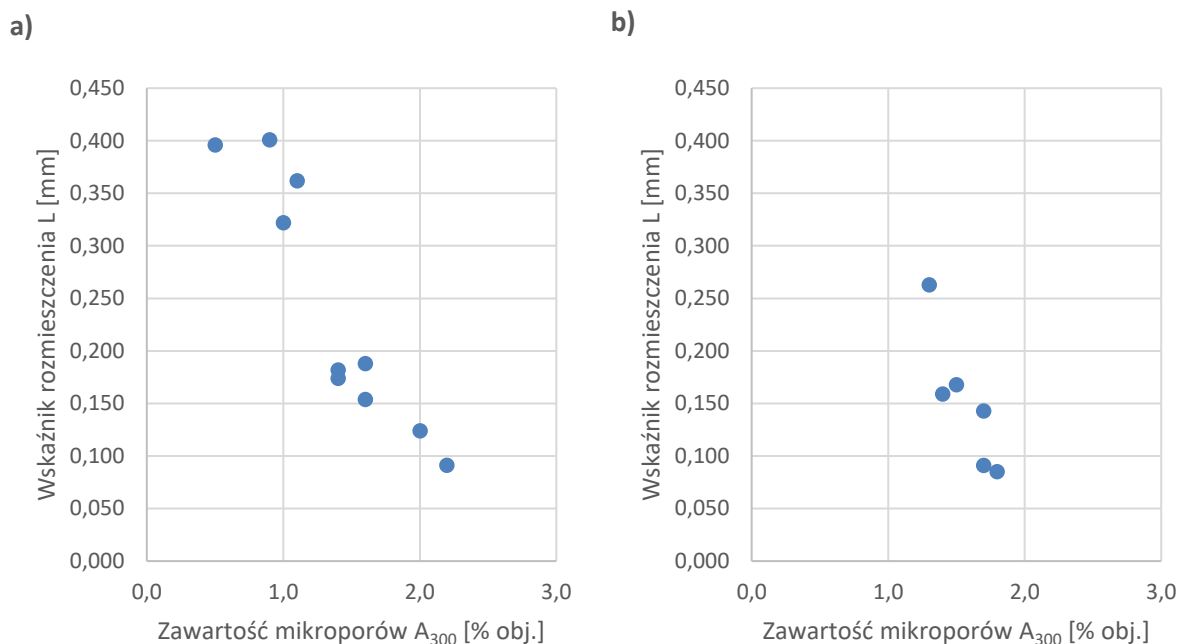


Rys. 75. Struktura napowietrzenia betonu XF4 z cementu CEM III/A 42,5 N z domieszką napowietrzającą



Rys. 76. Struktura napowietrzenia betonu XF4 z cementu CEM III/A 42,5 N wykonanego z zastosowaniem mikrosfer polimerowych

Stosowanie mikrosfer polimerowych pozwala na uzyskiwanie dużo stabilniejszego napowietrzenia (tabela 40, rysunek 77). Na rysunku 77 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem rozmieszczenia porów (L), a zawartością mikroporów A_{300} . Wyraźnie widać, że prawidłowe napowietrzenie betonów z cementów o wysokim udziale nieklinkierowych składników głównych za pomocą domieszek napowietrzających nie jest proste. Potwierdzają to wyniki badania struktury napowietrzenia betonów z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N (tabela 39). Oba betony wykonywana z tych samych składników, jednak uzyskane struktury napowietrzenia znacznie się różniły od siebie.



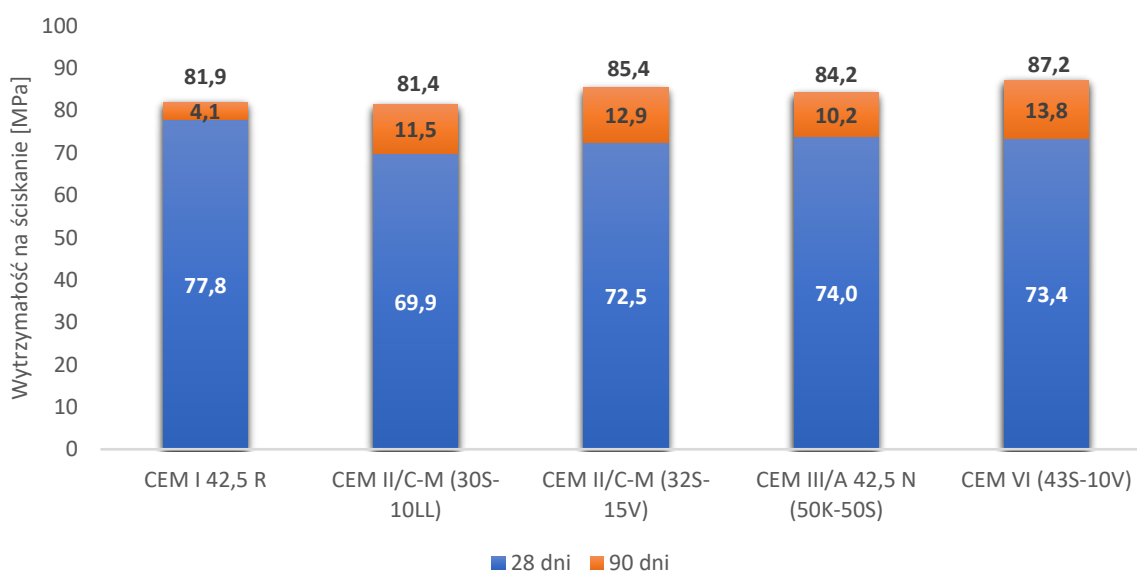
Rys. 77. Zależność pomiędzy współczynnikiem rozmieszczenia porów powietrznych (L), a zawartością mikroporów (A_{300}): a) betony z domieszką napowietrzającą; b) betony z mikrosferami polimerowymi

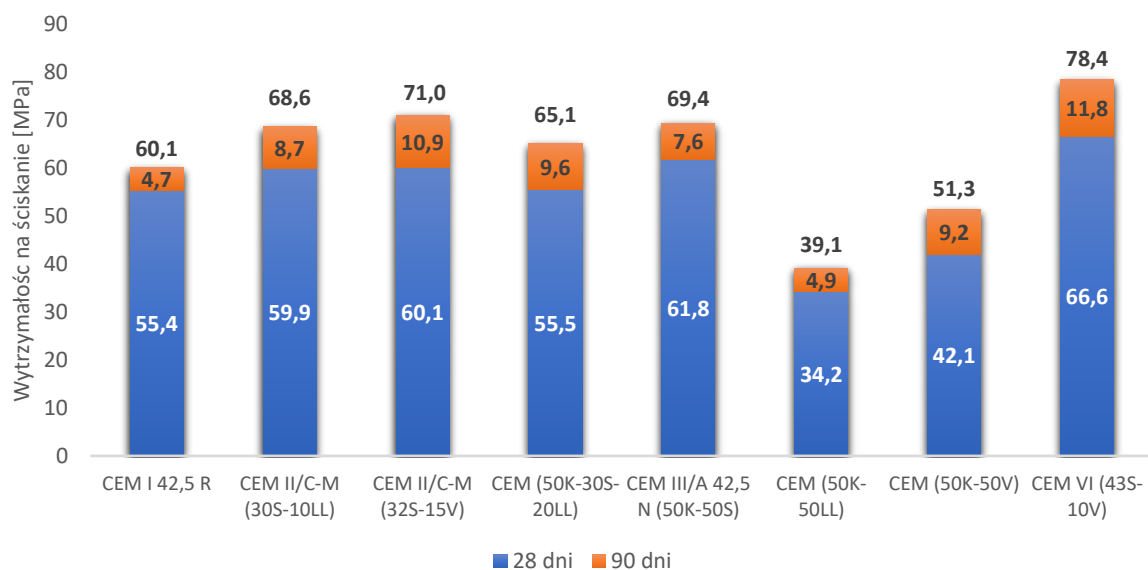
5.6.2.2. Wytrzymałość na ściskanie betonów

W tabeli 41 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie f_{cm} betonów XF4. Na rysunkach 78÷80 przedstawiono rozwój wytrzymałości na ściskanie betonów do 28 dnia oraz przyrost wytrzymałości pomiędzy 28, a 90 dniem dojrzewania. Betony niskoemisyjne XF4 charakteryzowały się znaczącymi wzrostami wytrzymałości na ściskanie pomiędzy 28, a 90 dniem dojrzewania. Przyrost wytrzymałości na ściskanie po 28 dniu dojrzewania betonów XF4 z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R oraz cementu CEM (50K-50LL) były zdecydowanie najniższe. Wszystkie betony osiągnęły klasę wytrzymałości na ściskanie C30/37 przewidzianą dla klasy ekspozycji XF4 wg normy PN-B-06265 [59]. Wyjątkiem był beton z cementu CEM (50K-50LL) napowietrzony domieszką, który spełnił wymagania dla betonu klasy wytrzymałościowej C25/30.

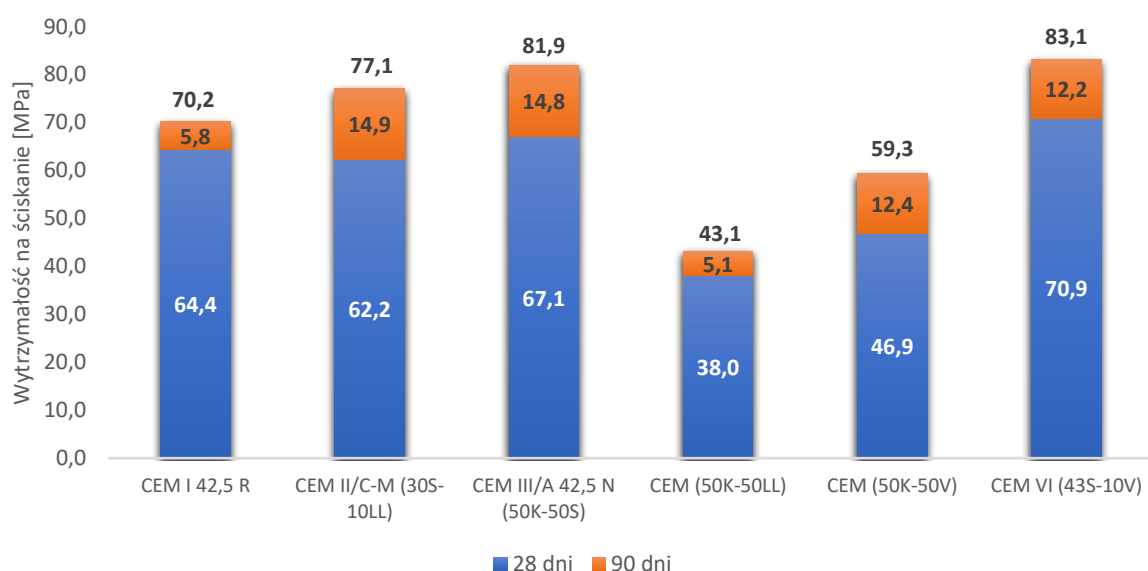
Tabela 41. Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} betonów dla klasy ekspozycji XF4

Cement	Wariant	Klinkier portlandzki [% mas.]	Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} [MPa]	
			28 dni dojrzewania	90 dni dojrzewania
CEM I 42,5 R	Nienapowietrzony	95	77,8	81,9
	Napowietrzony		55,4	60,1
	Mikrosfery polimerowe		64,4	70,2
CEM II/C-M (30S-10LL)	Nienapowietrzony	56	69,9	81,4
	Napowietrzony		59,9	68,6
	Mikrosfery polimerowe		62,2	77,1
CEM II/C-M (32S-15V)	Nienapowietrzony	50	72,5	85,4
	Napowietrzony		60,1	71,0
CEM (50K-30S-20LL)	Napowietrzony	47	55,5	65,1
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	Nienapowietrzony		74,0	84,2
	Napowietrzony		61,8	69,4
	Mikrosfery polimerowe		67,1	81,9
CEM (50K-50LL)	Napowietrzony		34,2	39,1
	Mikrosfery polimerowe		38,0	43,1
CEM (50K-50V)	Napowietrzony		42,1	51,3
	Mikrosfery polimerowe		46,9	59,3
CEM VI (43S-10V)	Nienapowietrzony	44	73,4	87,2
	Napowietrzony		66,6	78,4
	Mikrosfery polimerowe		70,9	83,1

Rys. 78. Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} betonów dla klasy ekspozycji XF4 nienapowietrzonych



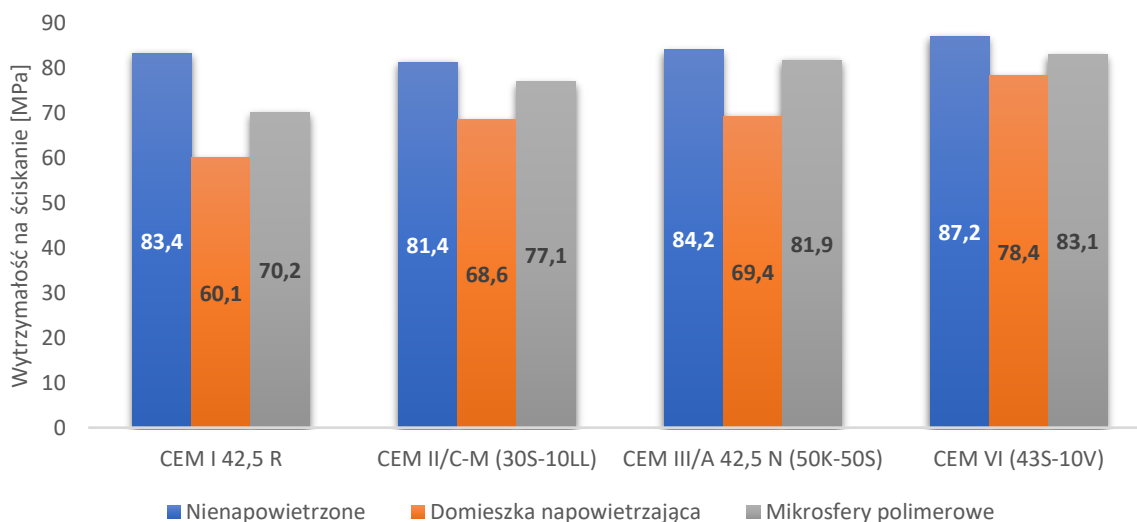
Rys. 79. Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} betonów XF4 napowietrzonych za pomocą domieszki napowietrzającej



Rys. 80. Wytrzymałość na ściskanie f_{cm} betonów XF4 napowietrzonych za pomocą mikrosfer polimerowych

Na rysunku 81 zestawiono wytrzymałość na ściskanie, po 90 dniach dojrzewania, betonów XF4 bez napowietrzania, napowietrzonych za pomocą domieszki oraz napowietrzonych za pomocą mikrosfer polimerowych. Nie ulega wątpliwości, że napowietrzenie betonu obniża wytrzymałość na ściskanie, jednak różnice wynikające ze sposobu napowietrzenia są znaczące. Na rysunku 65 wyraźnie widać, że stosowanie mikrosfer polimerowych, jako środka napowietrzającego, w zdecydowanie mniejszym stopniu obniża wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do napowietrzenia przy pomocy tradycyjnych domieszek. Stabilność napowietrzenia przy pomocy mikrosfer polimerowych pozwala również redukować potencjalne wahania w wytrzymałości na ściskanie betonu. Powszechnie przyjmuje

się, że 1% dodatkowego napowietrzenia zmniejsza wytrzymałość na ściskanie o około 3-6%. [3,4]. Biorąc pod uwagę fakt, że napowietrzenie za pomocą domieszki w warunkach budowy może różnić się w skrajnych przypadkach nawet o kilka procent, co prowadzi do znacznych wahań w wytrzymałościach na ściskanie. Stosowanie mikrosfer polimerowych jako środka napowietrzającego znacząco redukuje ten problem.



Rys. 81. Wpływ rodzaju napowietrzenia na wytrzymałość na ściskanie f_{cm} po 90 dniach dojrzewania

5.6.2.3. Mrozoodporność zwykła betonu

W tabeli 42 przedstawiono wyniki badania mrozoodporności zwykłej betonów XF4 nienapowietrzonych. Żaden z badanych betonów nie spełnił kryteriów stopnia mrozoodporności F150 zarówno po 28, jak i 90 dniach dojrzewania. Spadki wytrzymałości po cyklach zamrażania-rozmrażania malały wraz z czasem dojrzewania. Najlepsze wyniki uzyskano dla betonu z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, natomiast najgorsze wyniki mrozoodporności uzyskano dla betonu z cementu CEM VI (43S-10V) - próbki popękały w trakcie badania. Uzyskane wyniki potwierdzają potrzebę właściwego napowietrzenia mieszanki betonowej (betonu) jako czynnika niezbędnego w kształtowaniu mrozoodporności betonu na cementach niskoemisyjnych.

Tabela 42. Mrozoodporność zwykła F150 betonów XF4 nienapowietrzonych

Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność zwykła F150				
			Średni spadek masy Δm_F	f_{F1}	f_{F2}	Δf_F	Wymagania zgodne z PN-B-06265 [59]
			[%]	[MPa]	[MPa]	[%]	
CEM I 42,5 R	95	28	0,5	73,1	53,2	27,2	Próbki nie wykazują pęknięć $\Delta m_F \leq 5$ $\Delta f_F \leq 20$
		90	0,4	74,2	55,9	24,6	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	0,6	72,8	44,6	38,8	
		90	0,5	76,6	52,2	31,9	
CEM II/C-M (32S-15V)	50	28	1,4	71,4	40,3	43,6	
		90	1,0	77,6	50,5	34,9	
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	47	28	1,8	72,2	34,5	52,2	
		90	1,2	75,9	46,1	39,2	
CEM VI (43S-10V)	44	28	Próbki popękały po 100 cyklach				
		90	Próbki popękały po 140 cyklach				

 f_{F1} – średnia wytrzymałość próbek porównawczych [MPa] f_{F2} – średnia wytrzymałość próbek mrożonych [MPa] Δf_F – średni spadek wytrzymałości próbek po badaniu [%]

W tabelach 43 i 44 przedstawiono wyniki badania mrozoodporności zwykłej betonów z domieszką napowietrzającą. Wszystkie próbki, które charakteryzowały się prawidłową strukturą napowietrzenia, spełniły kryterium dla stopnia mrozoodporności F150 zarówno po 28, jak i 90 dniach dojrzewania. Najmniejsze spadki wytrzymałości, po cyklach zamrażania-rozmrażania, posiadał beton z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, natomiast destrukcji w czasie badania uległy próbki betonów wykonanych z cementów CEM (50K-30S-20LL), CEM (50K-50LL) (rysunek 82), oraz CEM (50K-50V), potwierdzając tym samym negatywny wpływ na mrozoodporność wysokiej zawartości wapienia oraz popiołu lotnego w cementach niskoemisyjnych. Są to mniej reaktywne składniki cementu w porównaniu z granulowanym żużlem wielkopiecowym.

Tabela 43. Mrozoodporność zwykła F150 betonów niskoemisyjnych XF4 napowietrzonych domieszką

Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność zwykła F150				Wymagania zgodne z PN-B-06265 [59]
			Średni spadek masy Δm_F	f_{F1}	f_{F2}	Δf_F	
			[%]	[MPa]	[MPa]	[%]	
CEM I 42,5 R	95	28	0,2	60,7	60,5	0,4	Próbki nie wykazują pęknięć $\Delta m_F \leq 5$ $\Delta f_F \leq 20$
		90	0,4	61,8	61,6	0,3	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	0,1	67,2	65,9	1,9	
		90	0,1	70,9	70,1	1,1	
CEM II/C-M (32S-15V)	50	28	0,3	70,5	68,8	2,4	
		90	0,1	75,2	74,2	1,3	
CEM (50K-30S-20LL)	47	28	Próbki popękały po 100 cyklach				
		90	Próbki popękały po 140 cyklach				
28 – seria I		0,3	66,2	57,1	13,7		
90 – seria I		0,2	68,9	62,4	9,4		
28 – seria II		0,4	68,4	65,5	4,2		
90 – seria II		0,1	71,7	70,6	1,5		
CEM (50K-50LL)		28	Próbki popękały po 50 cyklach				
		90	Próbki popękały po 60 cyklach				
CEM (50K-50V)		28	Próbki popękały po 40 cyklach				
		90	Próbki popękały po 90 cyklach				
CEM VI (43S-10V)	44	28	0,4	75,2	66,0	12,2	
		90	0,1	78,8	77,5	1,7	

 f_{F1} – średnia wytrzymałość próbek porównawczych [MPa] f_{F2} – średnia wytrzymałość próbek mrożonych [MPa] Δf_F – średni spadek wytrzymałości próbek po badaniu [%]

Tabela 44. Mrozoodporność zwykła F300 betonów niskoemisyjnych XF4 napowietrzonych domieszką

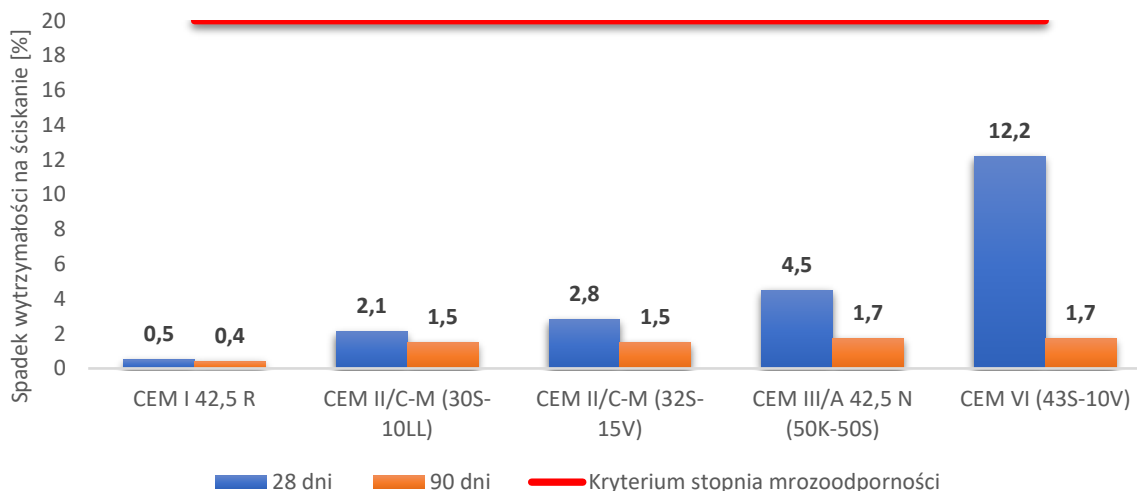
Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność zwykła F300				Wymagania zgodne z PN-B-06265 [59]
			Średni spadek masy Δm_F	f_{F1}	f_{F2}	Δf_F	
			[%]	[MPa]	[MPa]	[%]	
CEM I 42,5 R	95	28	0,2	61,5	59,5	3,2	Próbki nie wykazują pęknięć $\Delta m_F \leq 5$ $\Delta f_F \leq 20$
		90	0,3	61,9	60,5	2,3	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	1,2	70,2	61,0	13,1	
		90	0,6	72,1	65,3	9,4	
CEM II/C-M (32S-15V)	50	28	0,4	70,7	62,5	11,6	
		90	0,3	73,9	67,2	9,1	
CEM (50K-30S-20LL)	47	28	Próbki popękały po 100 cyklach				
		90	Próbki popękały po 140 cyklach				
28 – seria I		0,9	68,7	46,7	32,0		
90 – seria I		1,1	71,0	56,2	20,9		
28 – seria II		1,1	69,9	63,5	9,1		
90 – seria II		0,5	73,1	67,8	7,2		
CEM (50K-50LL)		28	Próbki popękały po 50 cyklach				
		90	Próbki popękały po 60 cyklach				
CEM (50K-50V)		28	Próbki popękały po 40 cyklach				
		90	Próbki popękały po 90 cyklach				
CEM VI (43S-10V)	44	28	0,2	78,9	66,0	16,4	
		90	0,4	82,1	73,6	10,3	

 f_{F1} – średnia wytrzymałość próbek porównawczych [MPa] f_{F2} – średnia wytrzymałość próbek mrożonych [MPa] Δf_F – średni spadek wytrzymałości próbek po badaniu [%]

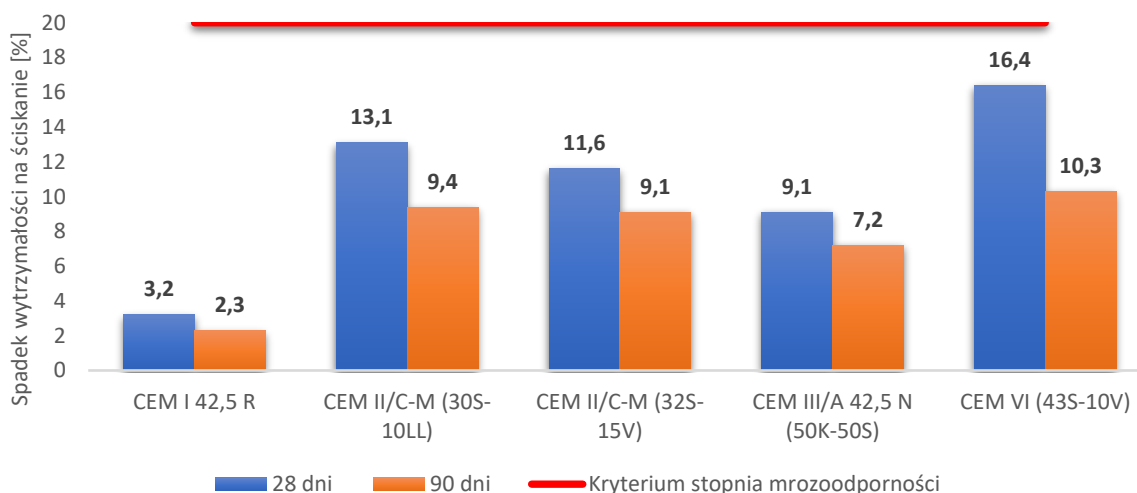
Rys. 82. Próbkę betonu XF4 z cementu CEM (50K-50LL) dojrzewające 90 dni zniszczone po 60 cyklach zamrażania-rozmrażania

Korzystniejsze wyniki badania mrozoodporności (mniejsze spadki wytrzymałości) uzyskano po 90 dniach dojrzewania betonu, co potwierdza istotę czasu dojrzewania w kształtowaniu właściwości trwałościowych betonów z cementów niskoemisyjnych. W przypadku betonów, które popękały w trakcie badania, wydłużony czas pielęgnacji

spowodował, że spękania wystąpiły po większej liczbie cykli zamrażania-rozmrażania. Wpływ czasu dojrzewania na mrozoodporność betonu przedstawiono na rysunkach 83 i 84. Umieszczono na nich tylko betony, które nie uległy destrukcji w trakcie badania, a w przypadku betonów z cementu CEM III/A 42,5 N umieszczono wyniki drugiej serii badań.



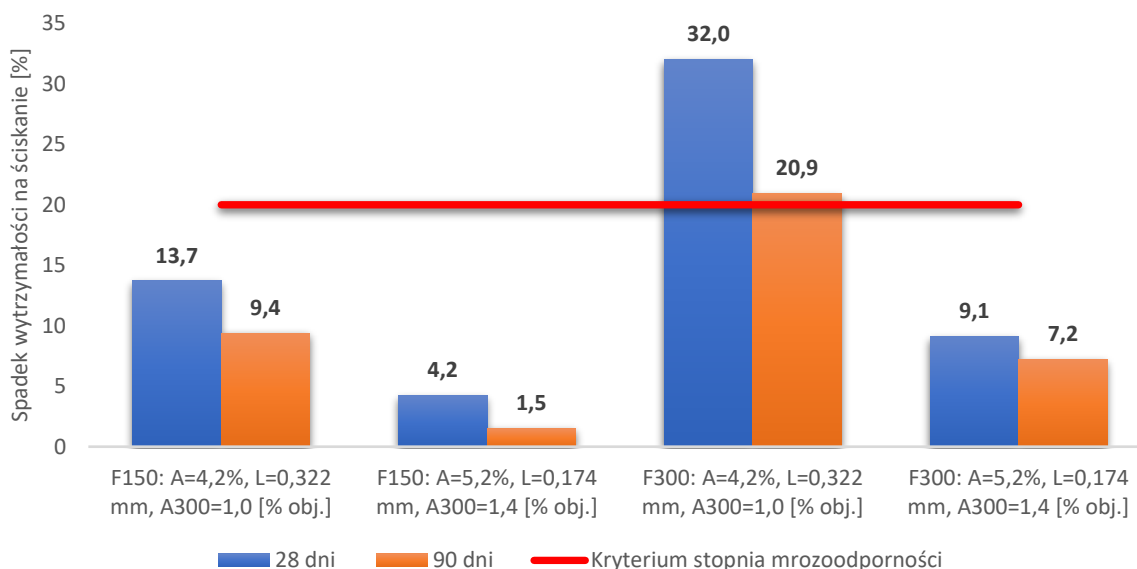
Rys. 83. Wpływ czasu dojrzewania betonu na mrozoodporność zwykłą (klasa F150; spadek wytrzymałości)



Rys. 84. Wpływ czasu dojrzewania betonu na mrozoodporność zwykłą (klasa F300, spadek wytrzymałości)

Zbliżone wyniki badań, do tych uzyskanych podczas badania stopnia mrozoodporności F150, uzyskano dla stopnia mrozoodporności F300, jednak wyjątkiem był beton z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N (seria I), który nie spełni kryterium dopuszczalnego spadku wytrzymałości po cyklach zamrażania-rozmrażania (tabela 44). Uzyskane wyniki potwierdzają kluczowe znaczenie prawidłowego napowietrzenia w kształtowaniu mrozoodporności betonów. Wszystkie betony charakteryzowała odpowiednia zawartość powietrza w badanej mieszance betonowej, jednak nie w każdym przypadku przekładało się na jakość napowietrzenia. Widać to bardzo wyraźnie w przypadku betonu z cementu hutniczego

CEM III/A 42,5 N poddanego badaniu mrozoodporności dwukrotnie. Struktura napowietrzenia pierwszej serii tego betonu nie spełniała przyjętych kryteriów właściwego napowietrzenia (tabela 36 i tabela 39), mimo to beton spełniał kryterium dla klasy mrozoodporności F150. Druga, powtórzona partia betonu, charakteryzowała się już prawidłowym napowietrzeniem (tabela 36 i tabela 39), co przełożyło się na zdecydowaną poprawę mrozoodporności i spełnienie kryterium dla klasy mrozoodporności F300 już po 28 dniach dojrzewania (rysunek 85).



Rys. 85. Wpływ struktury napowietrzenia na mrozoodporność betonu XF4 z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N

Wyniki badania mrozoodporności betonów wykonanych z zastosowaniem mikrosfer polimerowych przedstawiono w tabelach 45 i 46. Wszystkie badane betony spełniły kryterium stopnia mrozoodporności F150 już po 28 dniach, natomiast stopień F300 nie został spełniony tylko w przypadku betonu z cementu CEM (50K-50V). Na uwagę zasługuje fakt, że betony z cementów CEM (50K-50LL) i CEM (50K-50V) napowietrzane tradycyjną domieszką napowietrzającą uległy destrukcji w trakcie badania, natomiast zastosowanie mikrosfer polimerowych w składzie betonu pozwoliło spełnić kryteria dla stopnia mrozoodporności F150, a nawet F300 (po 90 dniach dojrzewania). Można zatem stwierdzić, że korzystając z nowoczesnych rozwiązań dotyczących napowietrzenia (polimerowy środek napowietrzający), przy zachowaniu odpowiedniej jakości składników betonu i reżimu technologicznego, można produkować betony o zadowalającej mrozoodporności nawet z cementów o 50% udziale innych składników głównych niż klinkier portlandzki.

Tabela 45. Mrozoodporność zwykła F150 betonów niskoemisyjnych XF4 z 1% m.c. mikrosfer polimerowych

Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność zwykła F150				Wymagania zgodne z PN-B-06265 [59]
			Średni spadek masy Δm_F	f_{F1}	f_{F2}	Δf_F	
	[% mas.]	[dni]	[%]	[MPa]	[MPa]		[%]
CEM I 42,5 R	95	28	0,1	68,2	63,8	6,5	Próbki nie wykazują pęknięć $\Delta m_F \leq 5$ $\Delta f_F \leq 20$
		90	0,0	69,0	66,3	3,9	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	0,1	75,4	63,6	15,6	
		90	0,1	78,9	67,2	14,8	
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	47	28	0,1	76,1	67,2	11,7	
		90	0,1	79,2	73,1	7,7	
CEM (50K-50LL)		28	0,4	41,8	38,7	7,3	
		90	0,2	42,5	40,8	4,1	
CEM (50K-50V)	44	28	0,2	56,9	45,8	19,5	
		90	0,1	64,9	52,9	18,5	
CEM VI (43S-10V)		28	0,2	82,3	70,6	14,2	
		90	0,1	85,9	74,6	13,2	

 f_{F1} – średnia wytrzymałość próbek porównawczych [MPa] f_{F2} – średnia wytrzymałość próbek mrożonych [MPa] Δf_F – średni spadek wytrzymałości próbek po badaniu [%]

Tabela 46. Mrozoodporność zwykła F300 betonów niskoemisyjnych XF4 z 1% m.c. mikrosfer polimerowych

Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność zwykła F300				Wymagania zgodne z PN-B-06265 [59]
			Średni spadek masy Δm_F	f_{F1}	f_{F2}	Δf_F	
	[% mas.]	[dni]	[%]	[MPa]	[MPa]		[%]
CEM I 42,5 R	95	28	0,2	68,7	62,9	8,4	Próbki nie wykazują pęknięć $\Delta m_F \leq 5$ $\Delta f_F \leq 20$
		90	0,1	69,4	65,1	6,2	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	0,2	79,1	64,6	18,3	
		90	0,2	80,3	65,9	17,9	
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	47	28	0,2	79,1	67,9	14,2	
		90	0,2	80,7	69,8	13,5	
CEM (50K-50LL)		28	0,6	42,5	39,8	6,3	
		90	0,7	43,0	40,9	4,8	
CEM (50K-50V)	44	28	0,2	64,5	50,8	21,2	
		90	0,1	66,1	54,5	17,6	
CEM VI (43S-10V)		28	0,3	82,4	68,1	17,3	
		90	0,2	83,8	71,3	14,9	

 f_{F1} – średnia wytrzymałość próbek porównawczych [MPa] f_{F2} – średnia wytrzymałość próbek mrożonych [MPa] Δf_F – średni spadek wytrzymałości próbek po badaniu [%]

5.6.2.4. Mrozoodporność betonu w obecności soli odladzających

W tabeli 47 przedstawiono wyniki badania mrozoodporności nienapowietrzonych betonów dla klasy ekspozycji XF4 ($c=350$ kg, $w/c=0,45$) w obecności soli odladzających. Żaden z badanych betonów nienapowietrzonych nie spełnił kryteriów kategorii mrozoodporności w solach odladzających FT1 i FT2 (tabela 47). Po 90 dniach dojrzewania najmniejszą ilość złuszczonego materiału zmierzono dla betonu z cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/C-M (30S-10LL), jednak stosunek ubytków m_{56}/m_{28} okazał się najwyższy (2,46).

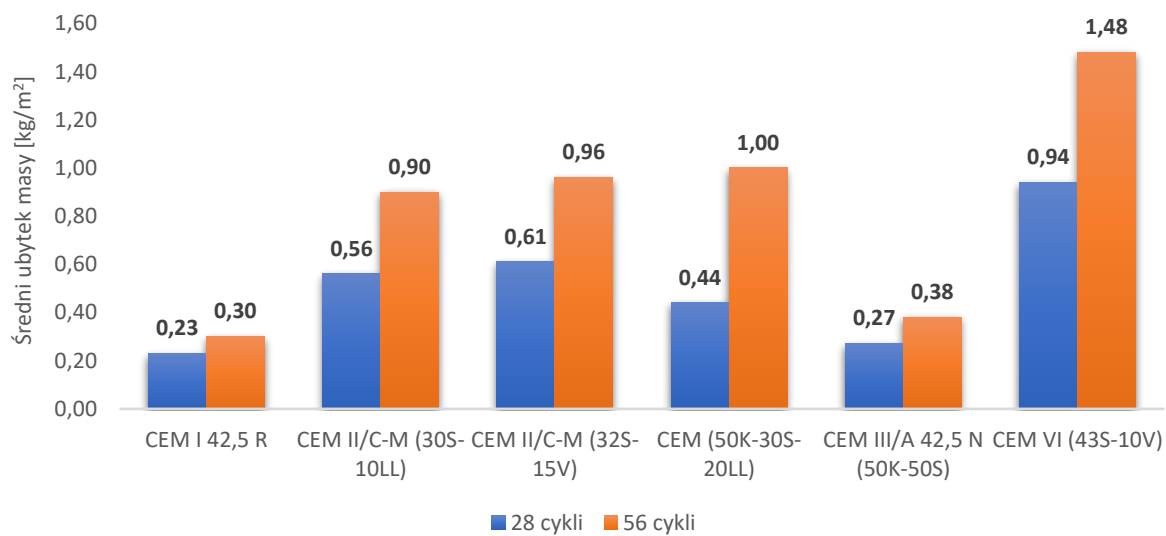
Tabela 47. Mrozoodporność w solach odladzających betonów nienapowietrzonych

Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność w obecności soli odladzających			
			Ubytek masy po 28 cyklach	Ubytek masy po 56 cyklach	Stopień ubytku [m ₅₆ /m ₂₈]	Kategoria zgodnie z PN-B-06265 [59]
CEM I 42,5 R	95	28	1,32	2,21	1,67	FT0
		90	1,15	1,99	1,73	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	2,33	4,20	1,80	
		90	0,74	1,82	2,46	
CEM II/C-M (32S-15V)	50	28	2,12	3,98	1,88	
		90	1,44	2,86	1,99	
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)	47	28	2,44	5,02	2,06	
		90	1,87	4,37	2,34	
CEM VI (43S-10V)	44	28	Zakończono po 42 cyklach			
		90	2,11	4,66	2,21	

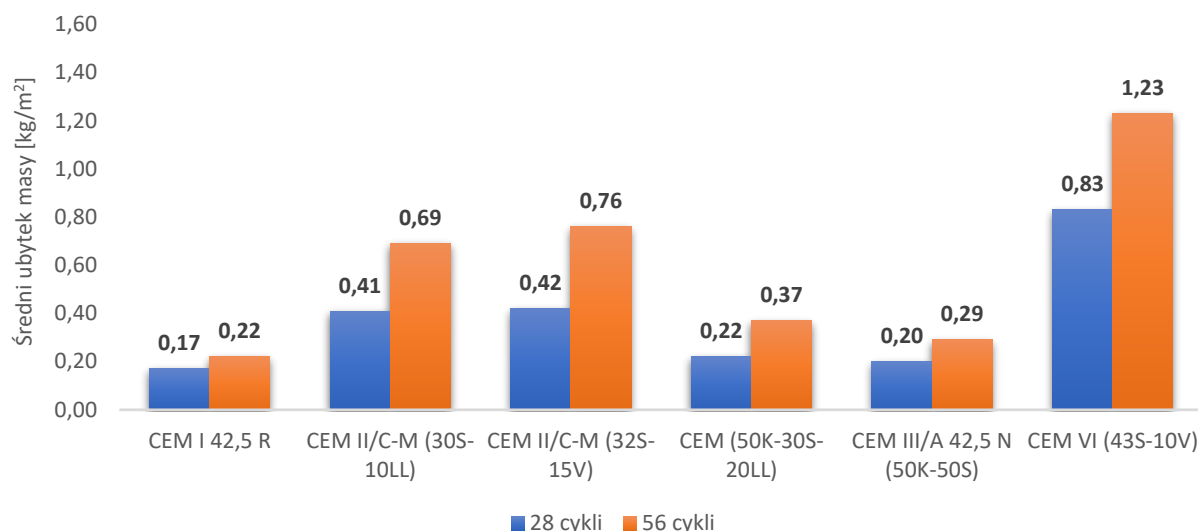
Wyniki badań mrozoodporności w obecności soli odladzających betonów napowietrzonych przy pomocy klasycznej domieszki napowietrzającej przedstawiono w tabeli 48 i na rysunkach 86 i 87. Procedurę badawczą betonów z cementów CEM (50K-50LL) oraz CEM (50K-50V) przerwano już po 14 cyklach (dla betonów dojrzewających 28 dni) oraz po 28 cyklach (dla betonów dojrzewających 90 dni). Powierzchniowe złuszczenia, już na wczesnym etapie badania, były na tyle zaawansowane, że niezasadne było dalsze kontynuowanie procedury badawczej (rysunek 88). W związku z tym wyniki badań w/w betonów nie zostały uwzględnione na rysunkach 86 i 87.

Tabela 48. Mrozoodporność w solach odladzających betonów XF4 napowietrzonych

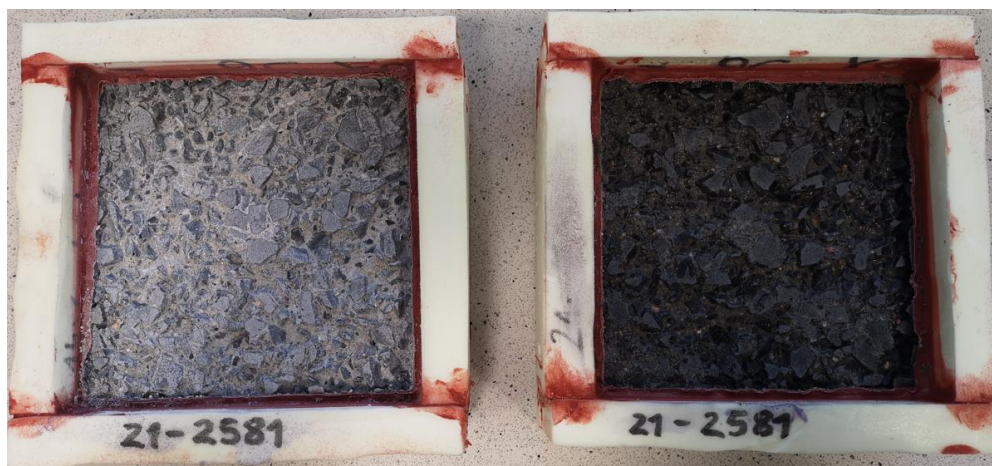
Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność w obecności soli odladzających			
			Ubytek masy po 28 cyklach	Ubytek masy po 56 cyklach	Stopień ubytku [m ₅₆ /m ₂₈]	Kategoria zgodne z PN-B-06265 [59]
CEM I 42,5 R	95	28	0,23	0,30	1,3	FT2
		90	0,17	0,22	1,29	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	0,56	0,90	1,61	FT1
		90	0,41	0,69	1,68	FT2
CEM II/C-M (32S-15V)	50	28	0,61	0,96	1,57	FT1
		90	0,42	0,76	1,81	FT2
CEM (50K-30S-20LL)	47	28	0,44	1,0	2,27	FT1
		90	0,22	0,37	1,7	FT2
28 – seria I		0,39	0,79	2,03	FT1	
90 – seria I		0,26	0,46	1,77	FT2	
28 – seria II		0,27	0,38	1,41	FT2	
90 – seria II		0,20	0,29	1,45		
CEM (50K-50LL)		28	Zakończono po 14 cyklach			FT0
		90	Zakończono po 28 cyklach			
CEM (50K-50V)		28	Zakończono po 14 cyklach			FT0
		90	Zakończono po 28 cyklach			
CEM VI (43S-10V)	44	28	0,94	1,48	1,57	FT1
		90	0,83	1,23	1,48	



Rys. 86. Wyniki badania mrozoodporności w obecności soli odladzających (masa złuszczeń) betonów XF4 napowietrzonych po 28 dniach dojrzewania



Rys. 87. Wyniki badania mrozoodporności w obecności soli odladzających (masa złuszczeń) betonów XF4 napowietrzonych po 90 dniach dojrzewania

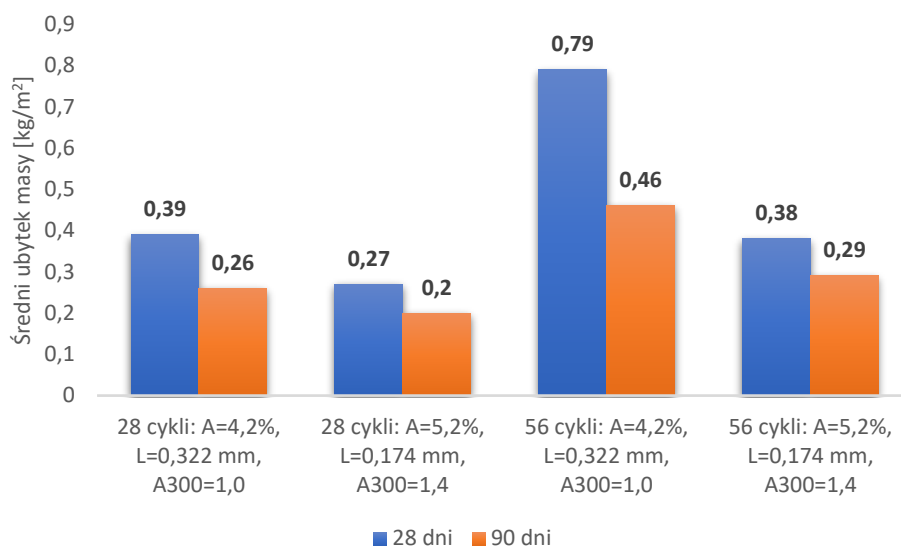


Rys. 88. Próbkę betonu napowietrzonego XF4 z cementu CEM (50K-50V) po 14 cyklach zamrażania-rozmrażania w obecności soli odladzających

Z wyjątkiem betonów z cementów CEM (50K-50LL) i CEM (50V-50V), pozostałe betony badane po 28 dniach dojrzewania spełniły wymagania kryterium FT1 (rysunek 86). Podobnie, jak w przypadku wyników mrozoodporności zwykłej, najlepsze wyniki osiągnął beton wykonany z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, który po 28 dniach dojrzewania spełnił kryterium FT2 (tabela 48), jak i beton z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N (druga seria – prawidłowo napowietrzona). Po 90 dniach dojrzewania mrozoodporność w solach odladzających betonów wykonanych z cementów CEM II/C-M (30S-10LL), CEM II/C-M (32S-15V) oraz CEM (50K-30S-20LL) poprawiła się, co pozwoliło na spełnienie wymagań dla klasy FT2 (rysunek 87). Wyjątkiem był beton z cementu CEM VI (43S-10V), którego masa złuszczeń była mniejsza po 90 dniach dojrzewania względem 28 dni, jednak nie na tyle, by spełnić kryterium FT2.

W przypadku betonów z cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N zaobserwowano analogiczne zależności, jak przy badaniu mrozoodporności zwykłej, tj. znaczącą poprawę

odporności na oddziaływanie mrozu w obecności soli odladzających betonu charakteryzującego się lepszą jakością napowietrzenia (rysunek 89). Mimo nie najlepszej struktury napowietrzenia pierwszej serii betonu z CEM III/A 42,5 N, spełnił on wymagania dla kategorii mrozoodporności w solach odladzających FT2 po 90 dniach dojrzewania.

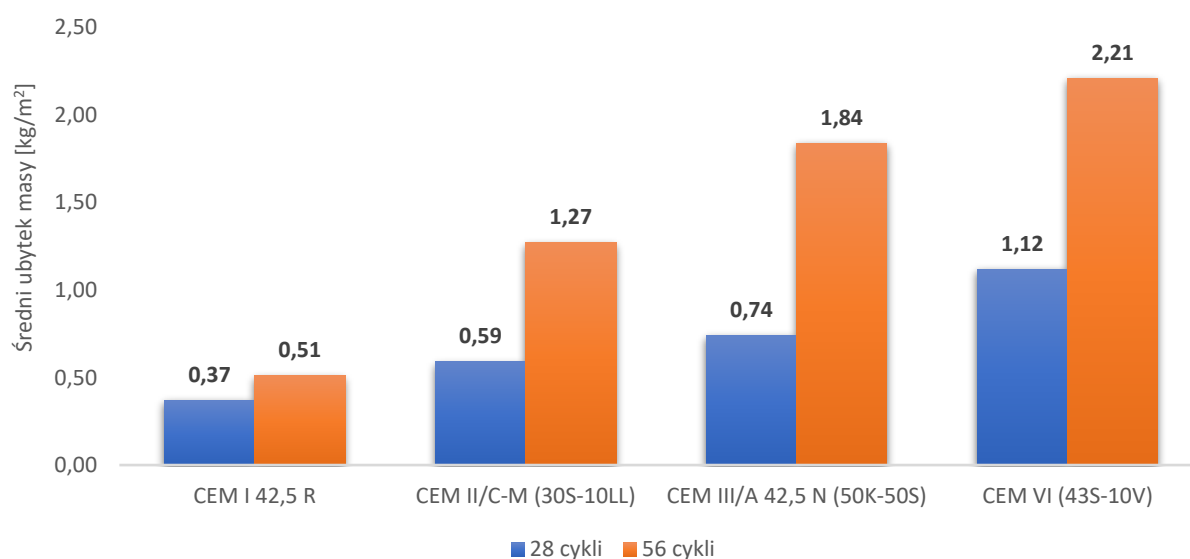


Rys. 89. Wpływ struktury napowietrzenia na mrozoodporność w obecności soli odladzających betonu XF4 cementu hutniczego CEM III/A 42,5 N napowietrzonego domieszką

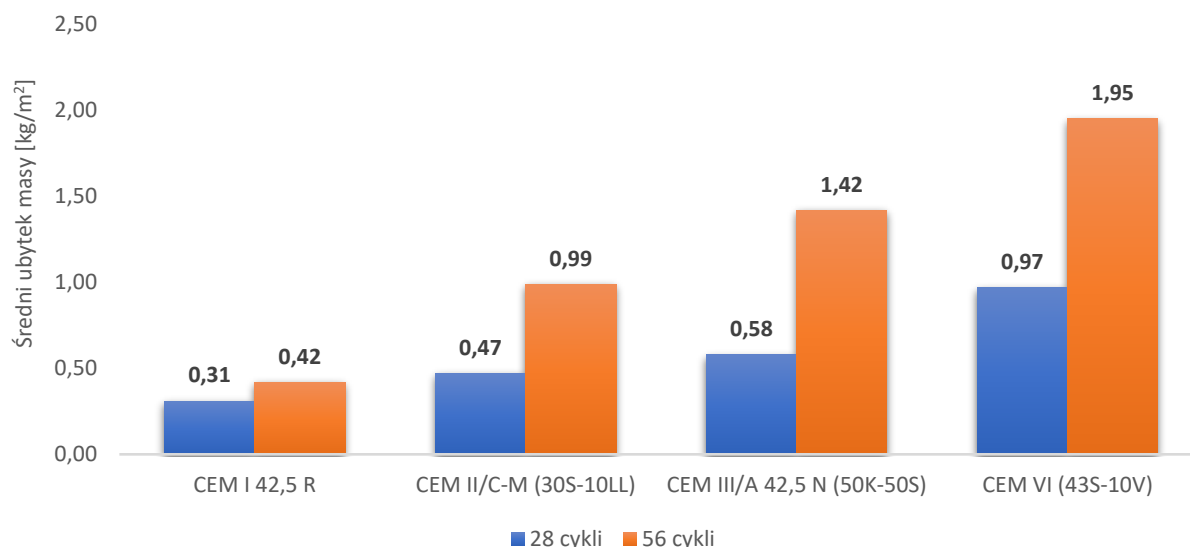
W tabeli 49 oraz na rysunkach 90 i 91 przedstawiono wyniki badania mrozoodporności w solach odladzających betonów wykonanych z zastosowaniem mikrosfer polimerowych. Podobnie, jak w przypadku betonów napowietrzonych klasyczną domieszką, badania betonów z cementów CEM (50K-50LL) i CEM (50K-50V) zakończono po 14 cyklach (28 dni dojrzewania betonu) lub 28 cyklach (90 dni dojrzewania). Z tego też powodu wyniki badań tych betonów nie zostały umieszczone na rysunkach 90 i 91. Najlepszy wynik (najmniej złuszczeń) uzyskano dla betonu z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R (FT2 po 28 dniach dojrzewania). Betony z cementów CEM II/C-M (30S-10LL) i CEM III/A 42,5 N spełniły kryterium FT1 po 28 dniach dojrzewania. Po 90 dniach dojrzewania betonu ilość złuszczeń w przypadku wszystkich betonów zmalała, jednak betony nie osiągnęły wyników pozwalających spełnić kryterium stopnia mrozoodporności FT2 ($m_{56}/m_{28} \geq 2,0$).

Tabela 49. Mrozoodporność w solach odladzających betonów XF4 z 1% m.c. mikrosfer polimerowych

Cement	Klinkier portlandzki	Czas dojrzewania	Mrozoodporność w obecności soli odladzających			
			Ubytek masy po 28 cyklach	Ubytek masy po 56 cyklach	Stopień ubytku [m ₅₆ /m ₂₈]	Kategoria zgodne z PN-B-06265 [59]
CEM I 42,5 R	95	28	0,37	0,51	1,38	FT2
		90	0,31	0,42	1,35	
CEM II/C-M (30S-10LL)	56	28	0,59	1,27	2,15	FT1
		90	0,47	0,99	2,11	FT2
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)		28	0,74	1,84	2,49	FT1
		90	0,58	1,42	2,55	
CEM (50K-50LL)		28	Zakończono po 14 cyklach			FT0
		90	Zakończono po 28 cyklach			
CEM (50K-50V)		28	Zakończono po 14 cyklach			
		90	Zakończono po 28 cyklach			
CEM VI (43S-10V)	44	28	1,12	2,21	1,97	FT0
		90	0,97	1,95	2,01	FT1

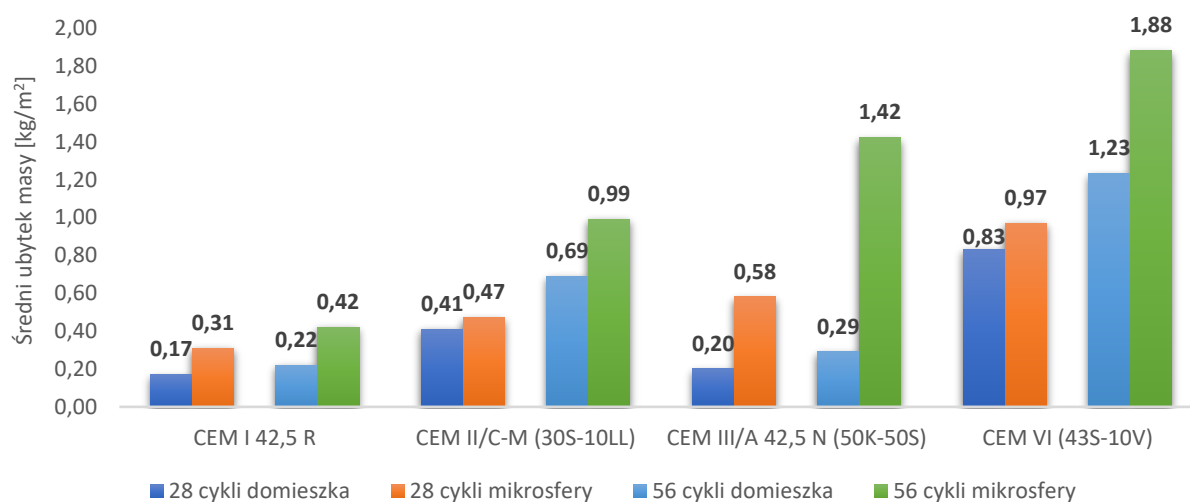


Rys. 90. Wyniki badania mrozoodporności w obecności soli odladzających wg PN-B-06265 [59] betonów XF4 z mikrosferami polimerowymi po 28 dniach dojrzewania



Rys. 91. Wyniki badania mrozoodporności w obecności soli odladzających wg PN-B-06265 [59] betonów XF4 z mikrosferami polimerowymi po 90 dniach dojrzewania

Na rysunku 92 porównano mrozoodporność w obecności soli odladzających betonów napowietrzonych domieszką napowietrzającą oraz mikrosferami polimerowymi. Betony napowietrzane domieszką charakteryzowały się wyraźnie lepszą odpornością na ten rodzaj korozji. Nie ulega wątpliwości, że mikrosfery polimerowe mogą być wykorzystywane jako alternatywny sposób kształtowania mrozoodporności betonów. Rozwiązanie to wydaje się mieć szczególnie duży potencjał w przypadku mrozoodporności badanej metodą zwykłą, nie w obecności środków odladzających. Świadczy o tym fakt spełnienia stopnia mrozoodporności F150, a nawet F300 dla betonów wykonanych z cementów powszechnie uznawanych za nienadające się do takich zastosowań – CEM (50K-50LL) oraz CEM (50K-50V).



Rys. 92. Wpływ rodzaju napowietrzenia na mrozoodporność w obecności soli odladzających betonów po 90 dniach dojrzewania

6.0. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Celem badań własnych przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy była ocena trwałości betonów niskoemisyjnych wykonanych z cementów o niskim udziale klinkieru portlandzkiego w składzie (do 65% masy) wykonanych z zastosowaniem zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego (S), popiołu lotnego krzemionkowego (V) oraz wapienia (LL). Przeprowadzone studium literaturowe wskazało kluczowe obszary dotyczące trwałości betonów z cementów o wysokim udziale nieklinkierowych składników głównych, które w ocenie autora wymagały poszerzenia obecnego stanu wiedzy – były to odporność na karbonatyzację, potencjał do ochrony stali zbrojeniowej przed korozją oraz mrozoodporność. Korozja stali w elementach żelbetowych może zachodzić bez udziału chlorków (tylko na skutek obniżenia odczynu pH betonu i depasywacji), jak i w obecności chlorków, dlatego oceniono również odporność betonów niskoemisyjnych na szybkość wnikania jonów chlorkowych. Zaprojektowano i wykonano 3 rodzaje betonów przewidzianych dla ekspozycji w różnych środowiskach korozyjnych:

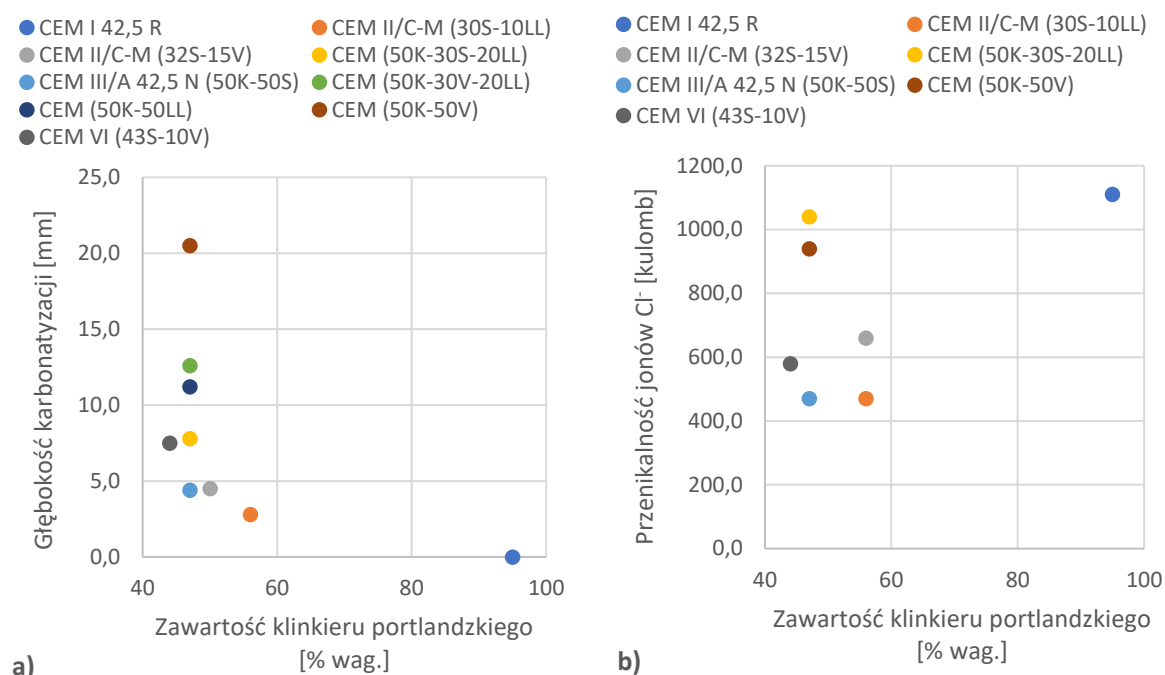
- beton do klasy ekspozycji XC2 ($c=300$ kg, $w/c=0,65$) – ocena odporności na karbonatyzację;
- beton do klasy ekspozycji XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) – ocena odporności na karbonatyzację, odporności na wnikanie jonów chlorkowych oraz ocena potencjału do ochrony stali zbrojeniowej;
- beton do klasy ekspozycji XF4 ($c=350$ kg, $w/c=0,45$) – ocena mrozoodporności zwykłej oraz mrozoodporności w obecności soli odladzających.

Emisję CO_2 związaną z produkcją 1 Mg cementu oraz 1m^3 betonu z cementów stosowanych w badaniach przedstawiono w tabeli 50. Stosowanie w budownictwie cementów niskoemisyjnych pozwala ograniczyć ślad węglowy o blisko 54% w odniesieniu do cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R.

Tabela 50. Emisja CO₂ przy produkcji badanych cementów i betonów

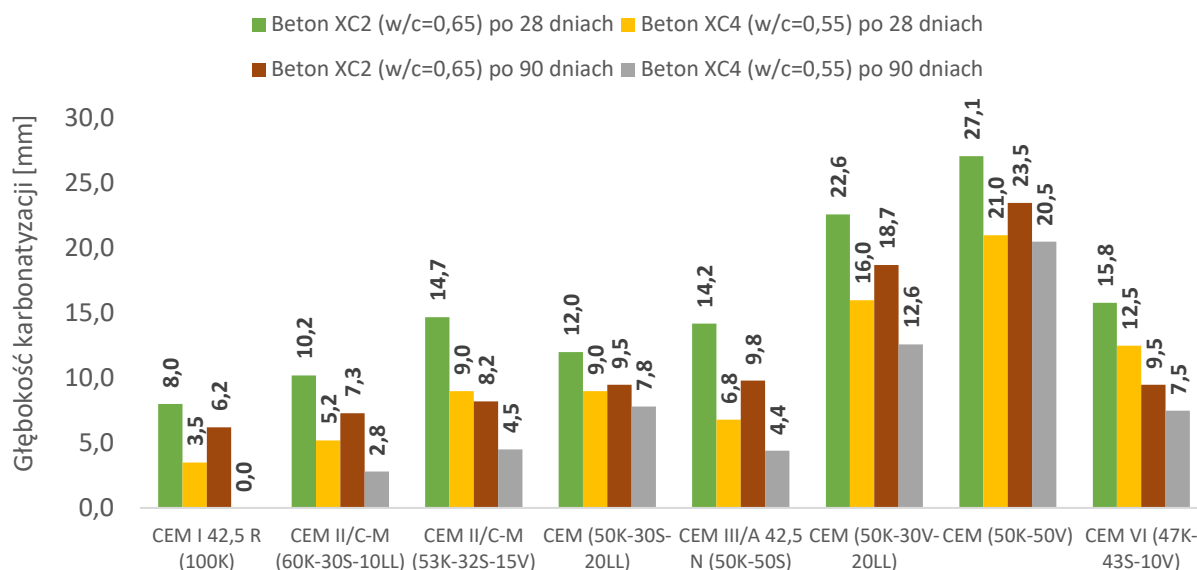
Cement	Emisja CO ₂ na 1 Mg cementu [kg]	Emisja CO ₂ na 1m ³ betonu [kg]		Spadek emisyjności do betonu z CEM I 42,5 R [%]
		Beton XC2 i XC4	Beton XF4	
CEM I 42,5 R	798,0	239,4	279,3	-
CEM II/C-M (30S-10LL)	470,4	141,1	164,6	41,1
CEM II/C-M (32S-15V)	420,0	126,0	147,0	47,4
CEM (50K-30S-20LL)	394,8	118,4	138,2	50,5
CEM III/A 42,5 N (50K-50S)				
CEM (50K-30V-20LL)				
CEM (50K-50LL)				
CEM (50K-50V)	369,6	110,9	129,4	53,7
CEM VI (43S-10V)				

Czynnikiem determinującym właściwości cementów niskoemisyjnych oraz betonów wykonanych z ich zastosowaniem jest stopień redukcji udziału klinkieru portlandzkiego oraz rodzaj i ilość poszczególnych nieklinkierowych składników głównych w składzie cementu. W odniesieniu do różnych rodzajów korozji betonu, wpływ zmniejszenia udziału klinkieru portlandzkiego w składzie cementu, jest zróżnicowany. Uzyskane wyniki badań wykazały, że w przypadku karbonatyzacji zmniejszony udział klinkieru w cemencie jest jednoznacznie negatywny (rysunek 93 a). Stosowanie nieklinkierowych składników głównych, przede wszystkim granulowanego żużla wielkopiecowego S i popiołu lotnego krzemionkowego V, pozwala natomiast uzyskać odpowiednio szczelną mikrostrukturę stwardniałego zaczynu w betonie, (szczególnie w dłuższych okresach dojrzewania), co przekłada się na wysoką odporność na wnikanie jonów chlorkowych. Potwierdza to fakt, że wszystkie badane betony po 90 dniach dojrzewania charakteryzowały się większą szczelnością od betonu z CEM I 42,5 R (rysunek 93 b). Zaobserwowano również, że zwiększenie ilości wapienia do 20% w składzie cementu obniża szczelność betonu, na skutek czego z badanych betonów niskoemisyjnych XC4 (c=300 kg, w/c=0,55) po 90 dniach dojrzewania tylko beton wykonany z zastosowaniem cementu CEM (50K-30S-20LL) nie uzyskał klasy przepuszczalności jonów chlorkowych wg ASTM C 1202 [197] określanej jako „bardzo niska” (tabela 31, rysunek 93 b).

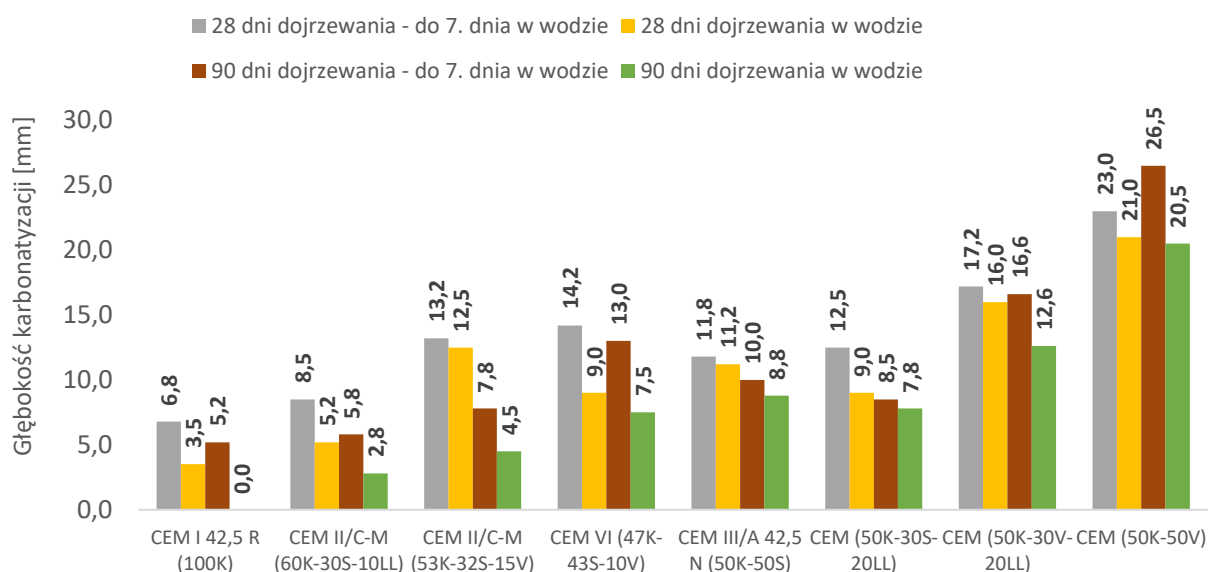


Rys. 93. Wpływ zawartości klinkieru portlandzkiego [% mas.] w cemencie na właściwości betonu XC4 ($c=300$ kg, $w/c=0,55$) po 90 dniach dojrzewania: a) głębokość karbonatyzacji; b) przepuszczalność jonów chlorkowych

Mimo negatywnego wpływu redukcji klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na odporność betonu na karbonatyzację, możliwe jest osiągnięcie zadowalającej odporności na ten rodzaj korozji przy zachowaniu odpowiednich wytycznych materiałowych oraz technologicznych. Uzyskane wyniki badań potwierdziły negatywny wpływ wysokich ilości popiołu lotnego krzemionkowego w składzie cementu ($30\% \div 50\%$) na ten rodzaj korozji (rysunek 94). Kluczowymi czynnikami technologicznymi, w kształtowaniu odporności na karbonatyzację betonów z cementów niskoemisyjnych, są: niski w/c (najlepiej $\leq 0,45$), wydłużony czas dojrzewania betonu przed rozpoczęciem procedury badawczej oraz odpowiednia pielęgnacja wilgotnościowa „młodego” betonu (rysunki 94 i 95). Czynniki te pozwalają wykształcić szczelną mikrostrukturę stwardniałego zaczynu, która ogranicza wnikanie mediów korozyjnych w głąb matrycy cementowej (w tym wypadku CO_2). Te same zabiegi technologiczne pozwalają zwiększyć (i tak wysoką) odporność betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych.



Rys. 94. Wpływ stosunku wodno-cementowego oraz czasu dojrzewania na głębokość karbonatyzacji betonów niskoemisyjnych

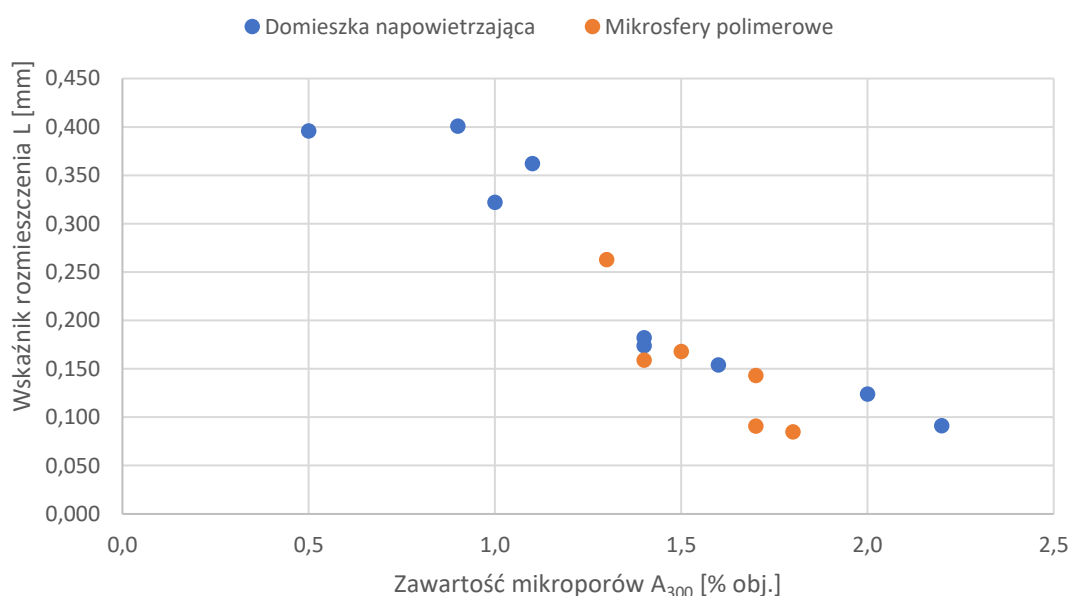


Rys. 95. Wpływ czasu pielęgnacji w wodzie na głębokość karbonatyzacji betonu XC4 (c=300 kg, w/c=0,55)

W środowisku naturalnym często występuje więcej niż jedno oddziaływanie korozyjne na elementy żelbetowe. Z tego powodu oceniono wpływ karbonatyzacji (na którą narażona jest większość konstrukcji) na przepuszczalność jonów chlorkowych przez beton. Uzyskane wyniki wskazują, że karbonatyzacja powoduje zmniejszenie przepuszczalności matrycy cementowej na skutek doszczelnienia mikrostruktury betonu (powstawanie kalcytu). Wyjątkiem był beton XC4 (c=300 kg, w/c=0,55) z cementu CEM (50K-50V), w przypadku którego przepuszczalność wzrastała na skutek karbonatyzacji.

W związku z wysoką odpornością betonów niskoemisyjnych na wnikanie jonów chlorkowych, największym zagrożeniem dla elementów żelbetowych wykonanych z ich zastosowaniem jest karbonatyzacja oraz wynikająca z niej depasywacja oraz korozja stali zbrojeniowej. Przeprowadzone badania korozymetryczne potwierdziły, że betony niskoemisyjne są w stanie zapewnić odpowiedni poziom zabezpieczenia stali zbrojeniowej przed korozją. Głównym czynnikiem wpływającym na jakość tego zabezpieczenia jest odpowiednia odporność na karbonatyzację, tj. taka, która w projektowanym okresie użytkowania konstrukcji nie doprowadzi do zubożenia betonu powyżej grubości otuliny zbrojenia stalowego przewidzianej normami.

Uzyskane wyniki badań mrozoodporności potwierdziły, że prawidłowe napowietrzenie mieszanki betonowej i betonu (ilościowe i jakościowe) jest czynnikiem niezbędnym i kluczowym dla zapewnienia trwałości betonów niskoemisyjnych w warunkach cyklicznego zamrażania-rozmrażania. Właściwie napowietrzone betony niskoemisyjne były w stanie spełnić kryteria dla stopnia mrozoodporności F150, a nawet F300 oraz uzyskać także zadowalającą mrozoodporność w obecności soli odladzających (FT1/FT2). Zastosowanie nowatorskiego sposobu napowietrzenia mieszanki betonowej za pomocą mikrosfer polimerowych pozwala ograniczyć niestabilność jakości napowietrzenia, która towarzyszy napowietrzaniu przy użyciu tradycyjnej domieszki napowietrzającej (rysunek 96). Wykazano, że możliwe jest zapewnienie wysokiej mrozoodporności betonów wykonanych z zastosowaniem mikrosfer podczas badania metodą zwykłą, jednak zaobserwowano wyraźne pogorszenie mrozoodporności w obecności soli odladzających w porównaniu do betonów prawidłowo napowietrzonych tradycyjną domieszką. Czynnikiem istotnie wpływającym na poprawę odporności na oddziaływanie mrozu betonów niskoemisyjnych, niezależnie od sposobu napowietrzenia, był wydłużony czas dojrzewania.



Rysunek 96. Wpływ rodzaju środka napowietrzającego na stabilność jakości napowietrzenia

7.0. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego oraz uzyskanych wyników badań własnych wyciągnięto następujące wnioski.

- 1) Redukcja ilości klinkieru portlandzkiego w składzie cementu skutkuje niższą emisyjnością CO₂ przypadającą na jednostkę wyprodukowanego cementu. Betony wykonane z ich zastosowaniem charakteryzują się obniżonym śladem węglowym.
- 2) Zmniejszenie udziału klinkieru portlandzkiego w składzie cementu prowadzi do obniżenia odporności na karbonatyzację betonu. Odporność betonu wykonanego z cementów niskoemisyjnych na ten rodzaj korozji można poprawić poprzez zwiększenie szczelności stwardniałej matrycy cementowej poprzez obniżenie stosunku wodno-cementowego. Obniżenie stosunku w/c (stosowanie plastyfikatorów i superplastyfikatorów) to najefektywniejsza droga do poprawy trwałości betonu z użyciem cementów niskoemisyjnych.
- 3) Odpowiednio długi czas dojrzewania oraz właściwa pielęgnacja wilgotnościowa niskoemisyjnego betonu są niezwykle istotnymi czynnikami technologicznymi pozwalającymi kształtować wysoką szczelność i trwałość.
- 4) Betony niskoemisyjne charakteryzują się wysoką odpornością na wnikanie jonów chlorkowych, szczególnie po dłuższym okresie dojrzewania. Wyjątkiem jest zastosowanie zmielonego wapienia, ponieważ ze wzrostem jego udziału w składzie cementu przepuszczalność jonów chlorkowych zwiększa się.
- 5) Karbonatyzacja betonu prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności jonów chlorkowych przez betony niskoemisyjne z wyjątkiem betonu wykonanego z cementu zawierającego 50% popiołu lotnego krzemionkowego.
- 6) Korozja stali zbrojeniowej w żelbecie nienarażonym na oddziaływanie jonów chlorkowych jest ściśle powiązana z głębokością i postępem karbonatyzacji. Jeśli front karbonatyzacji zobojętniający odczyn pH matrycy cementowej nie przekroczy projektowanej grubości otuliny, nie dojdzie do korozji stali zbrojeniowej.
- 7) Uwzględniając uwarunkowania materiałowe (skład cementu i betonu, stosunek w/c) i technologiczne (odpowiednia pielęgnacja, czas dojrzewania, grubość otuliny) możliwe jest zaprojektowanie i wykonanie betonu niskoemisyjnego o odpowiednio wysokim potencjale ochrony stali zbrojeniowej, zarówno w środowisku nienarażonym na oddziaływanie agresywnych jonów chlorkowych (poprzez wykształcenie odpowiedniej odporności na karbonatyzację betonu), jak i w środowisku narażonym na występowanie

agresywnych jonów chlorkowych (wykształcenie odpowiednio niskiej przepuszczalności matrycy cementowej).

- 8) Właściwe napowietrzenie mieszanki betonowej jest decydującym czynnikiem wpływającym na kształtowanie mrozoodporności betonów niskoemisyjnych. Nowatorskie rozwiązanie, jakim jest stosowanie mikrosfer polimerowych, pozwala na ograniczenie niestabilności jakości napowietrzenia, co jest utrudnione przy stosowaniu tradycyjnych domieszek napowietrzających. Mikrosfery polimerowe okazały się skutecznym rozwiązaniem w przypadku kształtowania mrozoodporności zwykłej betonu.
- 9) Stosowanie betonów niskoemisyjnych o odpowiedniej trwałości niesie korzyści ekologiczne (zmniejszenie śladu węglowego związanego z produkcją cementu i betonu, zagospodarowanie przemysłowych produktów ubocznych, ograniczenie zużycia paliw kopalnych), jak i ekonomiczne – obniżenie jednostkowego kosztu cementu i betonu na skutek zmniejszenia opłat za uprawnienia do emisji CO₂ (EU ETS), ograniczenie wysoce energochłonnego procesu wypalania klinkieru portlandzkiego przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych, wysokich i stabilnych właściwości cementu.
- 10) Znaczącą rolę w kształtowaniu przyszłościowego składu betonów niskoemisyjnych mają domieszki: napowietrzające, uszczelniające, a także inhibitory stali zbrojeniowej. Stosowanie ich ma na celu zwiększenie trwałości konstrukcji (elementu) betonowego lub żelbetonowego.

8.0. BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Chładzyński, A. Garbacik, Cementy wieloskładnikowe w budownictwie, Polski Cement, Kraków, 2008.
- [2] Z. Giergiczny, Dodatki mineralne – niezastąpione składniki współczesnego cementu i betonu, Mater. Bud. 3 (2009) 46–50.
- [3] A.M. Neville, Właściwości betonu, 4. wyd., Polski Cement, Kraków, 2012.
- [4] P. Łukowski, Modyfikacja materiałowa betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2016.
- [5] M. Szruba, Materiał budowlany coraz bardziej uniwersalny, Nowocz. Bud. Inżynieryjne. IX–X (2017) 54–60.
- [6] P. Mehta, P. Monteiro, Concrete: Microstructure, Properties and Materials, Nowy Jork, 2006.
- [7] J. Deja, Beton - technologie i metody badań, Polski Cement, Kraków, 2020.
- [8] The European Green Deal <https://eur-lex.europa.eu> (17.05.2020).
- [9] Rola cementu w niskoemisyjnej gospodarce do roku 2050, Stow. Prod. Cem. (2016).
- [10] PN-EN 197-1:2012 Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [11] EN 197-5:2021 Cement – Part 5: Portland-composite cement CEM II/C-M and Composite cement CEM VI.
- [12] J. Deja, Ł. Kołodziej, Chemiczne i mikrostrukturalne uwarunkowania odporności betonu na działanie środowiska chlorkowego i siarczanowego, 54 (2011) 338–340.
- [13] J. Mikoś, Kształtowanie trwałości betonu, Sympozjum Naukowo-Techniczne Reologia w Technologii Betonu, Gliwice, 1999.
- [14] Activity Report 2020, Cembureau. (2020).
- [15] A. Król, Z. Giergiczny, J. Kutysińska-Warwas, Properties of Concrete Made with Low-Emission Cements CEM II/C-M and CEM VI, Materials (Basel). 13, 2257 (2020).
- [16] A. Favier, C. De Wolf, K. Scrivener, G. Habert, A sustainable future for the European Cement and Concrete Industry. Technology assessment for full decarbonisation of the industry by 2050, ETH Zurich, 2018.
- [17] T. Gustafsson, CO₂ uptake in cement - containing products Background and calculation

- models for IPCC, IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., Stockholm, 2018.
- [18] G. Nazari, Ali Sanjayan, Jay, Handbook of Low Carbon Concrete, Butterworth-Heinemann, 2016.
- [19] M.Á. Sanjuán, C. Andrade, P. Mora, A. Zaragoza, Carbon dioxide uptake by cement-based materials: A spanish case study, Appl. Sci. 10 (2020).
- [20] L. Czarnecki, W. Kurdowski, Tendencje kształtujące przyszłość betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła, 2006.
- [21] European Commission, EU ETS Handbook, Clim. Action. (2015).
- [22] https://ec.europa.eu/clima/policies/ets_pl (28.05.2020).
- [23] D. Bjegovic, N. Stirmer, M. Serdar, Ecological aspects of concrete production, 2nd Int. Conf. Sustain. Constr. Mater. Technol. (2010) 1483–1492.
- [24] World Business Council for Sustainable Development, Cement Industry Energy and CO₂ Performance: Getting the Numbers Right (GNR), (2016).
- [25] J. Deja, D. Konieczny, G. Krechowicki, Z. Pilch, B. Środa, Cement i beton w gospodarce niskoemisyjnej, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2019.
- [26] EU Carbon Permits, <https://tradingeconomics.com/commodity/carbon> (30.04.2022).
- [27] T. Baran, A. Garbacik, M. Ostrowski, H. Radelczuk, Rozwiązania produkcji klinkieru portlandzkiego o małej emisji CO₂, Dni Betonu, Wisła, 2016.
- [28] Z. Giergiczny, Fly ash and slag, Cem. Concr. Res. 124 (2019).
- [29] Towards zero carbon fuels for cement manufacture https://cembureau.eu/media/ughtfs0/16272-narrative-towards-zero-carbon-fuels-for-cement-manufacture_view-cement-sector.pdf, (30.05.2021).
- [30] A. Król, The Role of the Granulated Blast Furnace Slag in Sustainable Cement Production and Waste Management, 17 (2017) 613–624.
- [31] A. Król, The role of the silica fly ash in sustainable waste management, 00049 (2016) 4–8.
- [32] Gov.pl, Umowa społeczna dla górnictwa podpisana, <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/umowa-spoleczna-dla-gornictwa-podpisana>, (28.05.2021).
- [33] T. Baran, Ograniczenie emisji gazów i pyłów związane z wykorzystaniem odpadów w przemyśle cementowym, Mater. Bud. 568 (2019) 4–7.
- [34] pr197-6:2021 Cement - Part 6: Cement with recycled building materials.
- [35] Z. Giergiczny, K. Synowiec, Popiół lotny i granulowany żużel wielkopiecowy składnikami cementu o niskiej emisji CO₂, Dni Betonu, 2014.
- [36] K. Załęgowski, W. Jackiewicz-Rek, A. Garbacz, L. Courard, Ślad Węglowy Betonu, Mater. Bud. 2013 (2013) 34–36.
-

- [37] J.R. Prusinski, M.L. Marceau, M.G. Vangeem, Life cycle inventory of slag cement concrete, Eighth CANMET/ACI Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag, Nat. Pozzolans Concr. (2004) 1–33.
- [38] X. Gu, X. Jin, Y. Zhou, Basic Principles of Concrete Structures, Springer-Verlag Berlin Heidelberg and Tongji Universiti Press, Berlin, 2016.
- [39] U.M. Angst, Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete, Mater. Struct. Constr. 51 (2018) 1–20.
- [40] A. Zybura, M. Jaśniok, M. Jaśniok, O trwałości, diagnostyce i obserwacji konstrukcji żelbetowych, Inżynieria i Bud. 66 (2010) 519–525.
- [41] B.L. Damineli, F.M. Kemeid, P.S. Aguiar, V.M. John, Measuring the eco-efficiency of cement use, Cem. Concr. Compos. 32 (2010) 555–562.
- [42] H.S. Müller, M. Haist, M. Vogel, Assessment of the sustainability potential of concrete and concrete structures considering their environmental impact, performance and lifetime, Constr. Build. Mater. 67 (2014) 321–337.
- [43] P. Łukowski, Domieszki do zapraw i betonów, Polski Cement, Kraków, 2003.
- [44] A. Passer, R. Deutsch, M. Scherz, Beton-LCA – Wie grün ist grau?, Bautechnik. 95 (2018) 250–262.
- [45] T. Zych, Trwałość współczesnego betonu w ujęciu norm europejskich, Tech. Trans. (2011).
- [46] G. Fagerlund, Trwałość konstrukcji betonowych, Arkady, Warszawa, (1997).
- [47] J. Śliwiński, Basic properties of concrete and its durability, Cem. Wapno Bet. 5 (2009) 245–254.
- [48] P.K. Mehta, Durability - Critical Issues for the Future, w: Concr. Int., 1997: ss. 27–33.
- [49] E. Gjorv, Odd, Durability of Concrete Structures, Arab. J. Sci. Eng. (2011).
- [50] Z. Giergiczny, P. Boos, Testing the frost resistance of concrete with different cement types – experience from laboratory and practice, Archit. Civ. Eng. Environ. 3 (2010) 41–51.
- [51] Beton w zrównoważonym budownictwie mieszkaniowym, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2018.
- [52] G.H. Koch, M. Brongers, N.G. Thomson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, Corrosion costs and preventive strategies strategies in the United States., Mater. Perform. - Suppl. 42 (2002) 1–12.
- [53] I. Fernandes, M.A.T.M. Broekmans, Alkali-Silica Reactions: An Overview. Part I, 2013.
- [54] K.A. Snyder, H.S. Lew, Alkali-Silica Reaction Degradation of Nuclear Power Plant Concrete Structures: A Scoping Study, NISTIR 7937. (2013).

- [55] W. Zapaśnik, Przyczyny oraz przykłady występowania reakcji alkalia-kruszywa (AAR) w betonie, na podstawie doświadczeń amerykańskich i australijskich, *Drogownictwo*. 8 (2015) 259–265.
- [56] PN-EN 1992-1-1:2008. Eurokod 2: Projektowanie konstrukcji z betonu. Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków.
- [57] PN-EN 206+A1:2016 Beton Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność, 2018.
- [58] A. Zybura, A. Śliwka, Zagadnienia trwałości w projektowaniu konstrukcji żelbetowych, *Przegląd Bud.* 10 (2018) 15–21.
- [59] PN-B-06265:2018-10 Beton Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie normy PN-EN 206+A1:2016-12.
- [60] W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2010.
- [61] J. Wawrzeńczyk, Metody badania i prognozowania mrozoodporności betonu, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2017.
- [62] Z. Rusin, Technologia betonów mrozoodpornych, Polski Cement, Kraków, 2002.
- [63] A. Ajdukiewicz, Eurokod 2. Podręczny skrót dla projektantów konstrukcji żelbetowych, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, (2009).
- [64] PN-EN 12350-3:2019-07 Badania mieszanki betonowej - Część 3: Badania konsystencji metodą Vebe.
- [65] PN-B-19707:2013-10 Cement - Cement specjalny - Skład, wymagania i kryteria zgodności.
- [66] PN-EN 12620+A1:2010 Kruszywa do betonu.
- [67] PN-EN 1367-6:2008 Badania właściwości cieplnych i odporności kruszyw na działanie czynników atmosferycznych - Część 6: Mrozoodporność w obecności soli.
- [68] B. Godard, M. de Rooij, J. Wood, Guide to Diagnosis and Appraisal of AAR Damage to Concrete in Structures - Part 1 - Diagnosis (AAR 6.1), RILEM, Springer, Berlin, 2013.
- [69] M. D. A. Thomas, B. Fournier, K. J. Folliard, Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book, Book. (2013).
- [70] Z. Giergiczny, Kiedy stosujemy cementy odporne na siarczany (SR , HSR) oraz niskoalkaliczne (NA) w składzie betonu, *Bud. Technol. Arch.* 4 (2017) 66–71.
- [71] W. Kurdowski, Korozja chlorkowa betonu, *Cem. Wapno Bet.* 2 (2002).
- [72] D.K. Panesar, R. Zhang, Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review, *Constr. Build. Mater.* 251 (2020)
- [73] A. Garbacik, Normalizacja cementów specjalnych niskoalkalicznych, *Bud. Technol.*

- Archit IV-VI (2006) 9–11.
- [74] M. Thomas, The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1224–1231.
- [75] C.T. Chen, W.C. Yang, Mitigation of alkali-silica reaction in mortar with limestone addition and carbonation, *Sustain. Constr. Mater. Technol.* VIII (2013).
- [76] K. Turk, C. Kina, M. Bagdiken, Effect of limestone powder and fly ash on the suppression of alkali-silica expansion, w: *Uluslararası Battalgazi Multidisipliner Calismalar Kongresi*, 2018: ss. 657–667.
- [77] J. Pawluk, Korozja siarczanowa betonu, analiza problemu, *Cem. Wapno Bet.* 3 (2017) 230–238.
- [78] F. Chen, J. Gao, B. Qi, D. Shen, Deterioration mechanism of plain and blended cement mortars partially exposed to sulfate attack, *Constr. Build. Mater.* 154 (2017) 849–856.
- [79] W. Piasta, *Zewnętrzna korozja siarczanowa betonu*, Politechnika Świętokrzyska, Kielce, 2018.
- [80] Z. Giergiczny, Metody badań odporności na korozję chlorkową i siarczanową, II Symp. Nauk. Trwałość Betonu, Kraków, 2008.
- [81] J. Marchand, I. Odler, J.P. Skalny, *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, London - New York, 2001.
- [82] J. Małolepszy, J. Deja, W. Brylicki, *Technologia betonu. Metody badań.*, Kraków, 2000.
- [83] M. Collepardi, A State of the Art Review on Delayed Ettringite Attack on Concrete, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 401–407.
- [84] G.J. Verbeck, Research and Development Laboratories of PCA Bull., (1967) 227.
- [85] Z. Ściślewski, *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa, 1999.
- [86] P.K. Mehta, Sulfate Attack on Concrete, w: *Sulfate Resist. Concr. III*, The American Ceramic Society, Westerville, 1992.
- [87] J. Trägårdh, F. Bellmann, *Sulphate attack*, RILEM Publications S.A.R.L, 2015.
- [88] S. Chłodziński, Odporność cementu na agresję siarczanową w świetle badań długoterminowych, *Dni Betonu*, 2002.
- [89] A.M. Hossack, M.D.A. Thomas, Varying fly ash and slag contents in Portland limestone cement mortars exposed to external sulfates, *Constr. Build. Mater.* 78 (2015) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.030>.
- [90] S. Chłodziński, Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową, *Cem. Wapno Bet.* 10 (2005) 204–214.
- [91] T. Boubekur, B. Boulekbache, K. Aoudjane, K. Ezziane, E. Kadri, Prediction of the durability performance of ternary cement containing limestone powder and ground

- granulated blast furnace slag, *Constr. Build. Mater.* 209 (2019) 215–221.
- [92] M. Ramezsnisnpour, Amir, R.D. Hooton, Sulfate resistance of Portland-limestone cements in combination with supplementary cementitious materials, (2013) 1061–1073.
- [93] A.M. Diab, A. Elmoaty, M.A. Elmoaty, A.A. Aly, Long term study of mechanical properties , durability and environmental impact of limestone cement concrete, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 1465–1482.
- [94] M.A. Gonzalez, E.F. Irassar, Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C3A portland cement, 28 (1998) 1655–1667.
- [95] J. Sun, Z. Chen, Influences of limestone powder on the resistance of concretes to the chloride ion penetration and sulfate attack, *Powder Technol.* 338 (2018) 725–733.
- [96] L. Courard, F. Michel, Limestone fillers cement based composites : Effects of blast furnace slags on fresh and hardened properties, *Constr. Build. Mater.* 51 (2014) 439–445.
- [97] M. Dąbrowski, J. Małolepszy, Właściwości betonu z cementów żużlowo-wapiennych, *Drog. i Most.* (2010) 5–28.
- [98] L. Czarnecki, P. Woyciechowski, Metody oceny przebiegu karbonatyzacji betonu, *Mat. Bud.* 2 (2008) 5–7.
- [99] P. Łapiński, Trwałość konstrukcji żelbetowych, Stowarzyszenie Producentów Elementów Betonowych dla Kanalizacji, 2011.
- [100] G.J. Verbeck, Carbonation of hydrated portland cement, (1958) 17–36.
- [101] P. Woyciechowski, Model karbonatyzacji betonu, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2013.
- [102] J.M. Chi, R. Huang, C.C. Yang, Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method, *J. Mar. Sci. Technol.* 10 (2002) 14–20.
- [103] T. Saeki, Effect of carbonation on chloride penetration in concrete, Third RILEM Work. Test. Model. Chloride Ingress into Concr., Madrid, Spain, 2002.
- [104] S. Hussain, D. Bhunia, S.B. Singh, Assessment of carbonation depth under natural and accelerated carbonation conditions, *Indian Concr. J.* 90 (2016) 57–64.
- [105] G. Wieczorek, Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 2002.
- [106] P. Schiessl, *Deutscher Ausschuss fur Stahlbeton*, 255, 39, 1976.
- [107] J.P. Balayssac, J. Grandet, H. Detriche, Effects of curing upon carbonation of concrete, *Constr. Build. Mater.* 9 (2) (1994) 91–95.
- [108] M. Venuat, J. Alexander, *Rev. Mater. Cons.*, (1968) 421–481.

- [109] P. Gwoździewicz, D. Dębska, M. Midro, Wpływ dyfuzji jonów chlorkowych i procesu karbonatyzacji na trwałość żelbetowych obiektów mostowych, *Tech. Trans.* 19 (2010).
- [110] A.A. Ramezaniapour, *Cement Replacement Materials - Properties, Durability, Sustainability*, Springer, Berlin, 2014.
- [111] W. Raczekiewicz, W. Grzmil, Ocena wpływu rodzaju cementu na proces karbonatyzacji betonu i korozji zbrojenia w próbkach żelbetowych, *Cem. Wapno Bet.* 4 (2017).
- [112] Z. Giergiczny, *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
- [113] P.H.R. Borges, J.O. Costa, N.B. Milestone, C.J. Lynsdale, R.E. Streatfield, Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 284–292.
- [114] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, Decalcification shrinkage of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 801–809.
- [115] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, C. Alonso, Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations, *Mater. Struct. Constr.* 42 (2009) 515–525.
- [116] W. Ashraf, Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities, *Constr. Build. Mater.* 120 (2016) 558–570.
- [117] J. Gebauer, Some observations on the carbonation of fly ash concrete, *Silic. Indus.* 47 (1982) 155–159.
- [118] R.K. Lewis, D.W.S. Ho, Carbonation of Concrete Incorporating Fly Ash or a Chemical Admixture, *ACI Symp. Publ.* 79 (1983) 333–346.
- [119] N. Shigeyoshi, H. Ohga, K. Kim, Eun, Effect of Curing Conditions on the Carbonation of Concrete with Fly Ash and the Corrosion of Reinforcement in Long-Term Tests, *ACI Symp. Publ.* 91 (1986).
- [120] V.M. Malhorta, *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, CANMET Publ., Canada, 1987.
- [121] G.J. Osborne, Carbonation and permeability of blast furnace slag cement concretes from field structures, *Proc. 3rd Int. Congr. Use Fly Ash, Silica Fume, Slag Nat. Pozzolans Concr.*, Trondheim, 1989.
- [122] J. Zhao, E.D. Shumuye, Z. Wang, G.A. Bezabih, Performance of GGBS Cement Concrete under Natural Carbonation and Accelerated Carbonation Exposure, *J. Eng.* 2021 (2021) 1–16.
- [123] H.G. Smolczyk, *Rev. de Metallurgie*, 1978.
- [124] E. Gruyaert, P. Van Den Heede, N. De Belie, Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure, *Cem. Concr. Compos.* 35 (2013) 39–48.
- [125] VDZ-Kommission, *Carbonatisierung des Betones*, Beton, 1972.

- [126] R.K. Dhir, M.C. Limbachiya, M.J. McCarthy, A. Chaipanich, Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction, *Mater. Struct. Constr.* 40 (2007) 459–473.
- [127] J. Baron, Durability of Concrete: Aspects of Admixtures and Industrial Byproducts, *Int. Semin.*, Swedish Council for Building Research, 1986, 115–122.
- [128] S. Sprung, E. Siebel, Assessment of the suitability of limestone for producing Portland limestone cement, *Zement-Kalk-Gips*. 44 (1991) 1–11.
- [129] J.D. Matthews, Performance of limestone filler cement concrete, w: *Euro-Cements–Impact ENV 197 Concr. Constr.*, London, 1994, 113–147.
- [130] K.D. Stanish, R.D. Hooton, M.D.. Thomas, Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete : A Literature Review, Toronto, Ontario, 2000.
- [131] S. Goto, M. Daimon, 8th ICCCR Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1986.
- [132] J. Olek, Betony wysokowartościowe - przegląd technologicznych doświadczeń w USA, *Dni Betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Szczyrk, 2002.
- [133] N. Mohamed, M. Boulfiza, R. Evitts, Corrosion of carbon steel and corrosion-resistant rebars in concrete structures under chloride ion attack, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 787–795.
- [134] A. Bukowiecki, *Schweizerische Bauzeitung*, (1968) 856.
- [135] C.M. Hansson, T. Frolund, J.B. Markussen, The Effect of Chloride Cation Type on the Corrosion of Steel in Concrete by Chloride Salts, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 65–73.
- [136] F. Leng, N. Feng, X. Lu, Experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 989–992.
- [137] R.B. Polder, Effects of slag and fly ash on reinforcement corrosion in concrete in chloride environment - Research from the Netherlands, *Heron*. 57 (2012) 197–210.
- [138] J.G. Tezuka, Y Gomes, D Martins, J.M. Djanikian, Durability Aspects of Cements with High Limestone Filler Content, w: *9th Int. Congr. Chem. Cem.*, New Delhi, 1992, 53–59.
- [139] M.A. Glinicki, R. Jaskulski, M. Dąbrowski, Krytyczny przegląd zasad projektowania i sprawdzania mrozoodporności wewnętrznej betonu przeznaczonego na konstrukcje drogowe, *Roads Bridg. - Drog. i Most.* 15 (2016) 21–43.
- [140] T.C. Powers, R.A. Helmuth, Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing, *Highw. Res. Board Proc.* 32 (1953).
- [141] RILEM TC 116-PCD : Permeability of concrete as a criterion of its durability, 32 (1999) 174–179.
- [142] M. Glinicki, Metody ilościowej i jakościowej oceny napowietrzenia betonu, *Cem. Wapno Bet.* 6 (2014) 359–369.

- [143] W. Kurdowski, H. Szelaż, A. Bochenek, Czynniki wpływające na odporność betonu na działanie mrozu, XXVI Konf. Nauk. Awarie Bud. (2013).
- [144] J. Yuan, H. Lu, Q. Yang, J. Ling, Mechanisms on the salt-frost scaling of concrete, J. Mater. Civ. Eng. 29 (2017).
- [145] R. Gagne, Air entraining agents, w: Sci. Technol. Concr. admixtures, 2016, 379–391.
- [146] Z.Giergiczny i inni, Vademecum technologia betonu, Chorula, 2019.
- [147] M.A. Glinicki, Właściwe i patologiczne napowietrzanie betonu, Budownictwo, Technol. Archit. 2 (2004) 37–40.
- [148] Powers, T, Void spacing as a basis for producing air-entrained concrete, Am. Concr. Inst. 50 (1954) 741–760.
- [149] A. Molendowska, Możliwość napowietrzenia betonu przez zastosowanie mikrosfer, Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej (2008).
- [150] J. Wawrzeńczyk, A. Molendowska, A. Kłak, Effect of Ground Granulated Blast Furnace Slag and Polymer Microspheres on Impermeability and Freeze-thaw Resistance of Concrete, Procedia Eng. 161 (2016) 79–84.
- [151] A. Molendowska, J. Wawrzenczyk, Resistance to Internal Damage and Scaling of Concrete Air Entrained by Microspheres, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 245 (2017).
- [152] <https://www.forconstructionpros.com/concrete/equipment-products/press-release/11322585/basf-construction-chemicals-basf-introduces-microsphere-admixture-technology>, (25.06.2021).
- [153] F.S. Fulton, The properties of Portland cement containing milled granulated blast furnace slag, Johannesburg, 1974.
- [154] B. Mather, Laboratory tests of Portlant blast-furnace slag cements, ACI J. Proc. 54 (1957) 205–232.
- [155] M. Pigeo, M. Regourd, Freeze and thawing durability of three cement with various granulated blast furnace concretes, w: Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume Slag Concr., Canada, 1983.
- [156] P. Łukowski, A. Salih, J.J. Sokołowska, Frost resistance of concretes containing ground granulated blast-furnace slag, MATEC Web Conf. 163 (2018) 1–8.
- [157] P. Klieger, A.W. Isberner, Laboratory studies of blended cement-portland blast furnace slag cements, PCA Res. Dev. Dep. 9 (1967) 2–22.
- [158] T.D. Larson, Air entrainment and durability aspects of fly ash concrete, Proc. Am. Soc. Test. Mater. 64 (1964) 866–886.
- [159] J. Virtanen, Freeze–thaw resistance of concrete containing blast-furnace slag, fly ash or condensed silica fume, w: Proc. 1st Int. Conf. Use Fly Ash, Silica Fume, Slag, Other Miner. By-products Concr., Montebello, 1983, 923–942.
- [160] J. Halbiniak, B. Langier, Mrozoodporność betonu popiołowego a charakterystyka

- porów powietrznych, Zesz. Nauk. Politech. Częstochowskiej. Bud. 20 (2014) 62–72.
- [161] A. Łagosz, R. Gajewski, Wpływ popiołu lotnego na trwałość betonu z cementami żuźłowymi, *Bet. Technol. Archit.* 1 (2008) 60–65.
- [162] R.J. Elfert, Bureau of Reclamation experiences with fly ash and other pozzolans in concrete, w: *Proc. 3rd Int. Ash Util. Symp.*, Pittsburgh, 1973, 13–14.
- [163] P. Klieger, S. Gebler, Fly ash and concrete durability, w: *Proc. Katharine Bryant Mather Int. Conf. Concr. Durab.*, Atlanta, 1987, 1043–1069.
- [164] A. Bilodeau, V.M. Malhorta, Concrete incorporating high volumes of ASTM Class F fly ashes: mechanical properties and resistance to deicing salt scaling and to chloride-ion penetration, *Fly Ash, Silica Fume, Slag Nat. Pozzolans Concr.*, Detroit, 1992, 319–349.
- [165] A. Bilodeau, G.G. Carrette, V.M. Malhorta, W.S. Langley, Influence of curing and drying on salt scaling resistance of fly ash concrete, *Proc. 2nd CANMET/ACI Int. Conf. Durab. Concr.*, Montreal, 1991, 201–228.
- [166] N. Bouzoubaâ, A. Bilodeau, B. Fournier, R.D. Hooton, R. Gagné, M. Jolin, Deicing salt scaling resistance of concrete incorporating fly ash and (or) silica fume: Laboratory and field sidewalk test data, *Can. J. Civ. Eng.* 38 (2011) 373–382.
- [167] G.G. Carrette, W.S. Langley, Evaluation of de-icing salt scaling of fly ash concrete, *Proc. Int. Work. Alkali-aggregate React. Concr. Occur. Test. Control*, Ottawa, 1990.
- [168] Z. Giergiczny, M. Piechówka-Mielnik, Wapień głównym składnikiem cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A ,B-M, *Bet. Technol. Archit.* IV-VI (2011).
- [169] M. Schmidt, Cement with interground additives—capabilities and environmental relief, *Zement-Kalk-Gips*. 45 (1992) 296–301.
- [170] J. Baron, The Durability of Limestone Composite Cements in the Context of the French Specifications, w: *And, Durab. Concr. Asp. Admixtures Ind. Byprod. Int. Semin.*, 1986, 115–122.
- [171] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [172] PN-EN 196-2:2013-11 Metody badania cementu Część 2: Analiza chemiczna cementu.
- [173] PN-EN 451-1:2017-06 Metoda badania popiołu lotnego -- Część 1: Oznaczanie zawartości wolnego tlenku wapnia.
- [174] PN-EN 1097-7:2008 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Część 7: Oznaczanie gęstości wypełniacza -- Metoda piknometryczna.
- [175] PN-EN 196-6:2019-01 Metody badania cementu -- Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia.
- [176] PN-EN 933-9+A1:2013-07 Badania geometrycznych właściwości kruszyw -- Część 9: Ocena zawartości drobnych cząstek -- Badanie błękitem metylenowym.

- [177] PN-EN 13639:2017-1 Oznaczanie całkowitej zawartości węgla organicznego w wapieniu.
- [178] PN-EN 196-3:2016-12 Metody badania cementu -- Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
- [179] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [180] PN-EN 933-1:2012 Badania geometrycznych właściwości kruszyw -- Część 1: Oznaczanie składu ziarnowego -- Metoda przesiewania.
- [181] PN-EN 1097-1:2011 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw - Część 1: Oznaczanie odporności na ścieranie (mikro-Deval).
- [182] PN-EN 1097-8:2020-09 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Część 8: Oznaczanie polerowalności kamienia.
- [183] PN-EN 933-3:2012 Badania geometrycznych właściwości kruszyw - Część 3: Oznaczanie kształtu ziarn za pomocą wskaźnika płaskości.
- [184] PN-EN 933-4:2008 Badania geometrycznych właściwości kruszyw - Część 4: Oznaczanie kształtu ziarn - Wskaźnik kształtu.
- [185] PN-EN 1097-6:2013-11 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw - Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości.
- [186] PN-EN 1097-2:2010 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw - Część 2: Metody oznaczania odporności na rozdrabnianie.
- [187] PN-B-06714-46:1992 Kruszywa mineralne -- Badania - Oznaczanie potencjalnej reaktywności alkalicznej metodą szybką.
- [188] PN-EN 1367-1:2007 Badania właściwości cieplnych i odporności kruszyw na działanie czynników atmosferycznych - Część 1: Oznaczanie mrozoodporności.
- [189] PN-EN 934-1:2009 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Część 1: Wymagania podstawowe.
- [190] PN-EN 1008:2004 Woda zarobowa do betonu - Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonów.
- [191] PN-EN 12350-6:2019-08 Badania mieszanki betonowej -- Część 6: Gęstość.
- [192] PN-EN 12350-7:2019-08 Badania mieszanki betonowej -- Część 7: Badanie zawartości powietrza -- Metody ciśnieniowe.
- [193] PN-EN 12350-2:2019-07 Badania mieszanki betonowej -- Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.
- [194] PN-EN 12390-7:2019-08 Badania betonu -- Część 7: Gęstość betonu.
- [195] PN-EN 12390-3:2019-07 Badania betonu -- Część 3: Wytrzymałość na ściskanie

próbek do badań.

- [196] prEN 12390-12:2010 Testing hardened concrete - Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete. Accelerated carbonation method.
- [197] ASTM C1202-19 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration.
- [198] PN-EN 480-11:2008 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Metody badań -- Część 11: Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie.
- [199] B.S. Dhanya, M. Santhanam, Performance evaluation of rapid chloride permeability test in concretes with supplementary cementitious materials, Mater. Struct. 50 (2017).
- [200] http://korbet.pl/wp-content/uploads/2020/12/KORBET_Preparat-Rainbow-Test_v4.pdf, (14.03.2022)
- [201] Z. Ściślewski, G. Wieczorek, I. Woyzbun, Wpływ dodatku popiołów lotnych do betonu na korozję stali zbrojeniowej, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa, 1976.
- [202] PN-EN 12954:2019-12 Ogólne zasady ochrony katodowej zakopanych lub zanurzonych lądowych konstrukcji metalowych
- [203] GDDKiA, Ogólna specyfikacja techniczna D-05.03.04- Nawierzchnia z betonu cementowego, 2019.