

Trwałość korozyjna spoiw o różnej zawartości granulowanego żużla wielkopieczowego

Durability of slag binders in corrosive environment as a function of granulated blast furnace slag content

1. Wprowadzenie

Beton o większej trwałości staje się dzisiaj naturalnym i oczekiwanym rozwiązaniem. W literaturze można spotkać się z wieloma próbami zdefiniowania trwałości betonu. Wydaje się, że przypomnienie w tym miejscu definicji proponowanej przez Adama Neville'a jest całkowicie uzasadnione. Neville pisze (1): „Jest sprawą zasadniczą, aby każda konstrukcja betonowa spełniała w sposób ciągły swoje przewidziane funkcje, tj. zachowywała wymaganą wytrzymałość oraz cechy użytkowe przez cały czas wyspecyfikowanego lub tradycyjnie oczekiwanego okresu użytkowania. Wynika stąd, że beton musi wytrzymać takie procesy niszczenia, na które – jak można oczekiwać – będzie narażony. Beton spełniający wymienione wymagania jest określany jako trwały.”

Przez lata rozwój w technologii betonu był utożsamiany jedynie z możliwie wysoką wytrzymałością. Dzisiaj wiemy już, że nie zawsze jest to równoznaczne z bardzo dużą trwałością i już na etapie projektowania konstrukcji uwzględniamy ten problem. Takie podejście jest np. wyraźnie widoczne w zapisach nowej europejskiej normy betonowej PN-EN 206-1: „Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność” (2).

Trwałość betonu jest problemem wielowątkowym, kształtowanym na wielu etapach projektowania i wykonywania konstrukcji. Nie ulega wątpliwości, że trwałość betonu w warunkach korozyjnego działania środowiska zewnętrznego w zasadniczej mierze zależy od składu fazowego i właściwości mikrostrukturalnych zaczynu spoiwowego, które z kolei ulegają istotnej modyfikacji w przypadku stosowania dodatków mineralnych (3, 4).

Wieloletnie badania przeprowadzone przez autora pozwalają stwierdzić, że zasadniczą rolę w kształtowaniu dobrej trwałości spoiw zawierających dodatki mineralne należy przypisywać składowi fazowemu i porowatości hydratyzujących zaczynów oraz właściwościom warstwy kontaktowej zaczyn–kruszywo. Właściwości zaczynów zawierających dodatki mineralne w istotnym stopniu różnią się od właściwości zaczynów z cementów portlandzkich,

1. Introduction

Contemporary concrete must reveal high durability. There are many definitions relating to the term “durability of concrete”. It seems quite reasonable to call to mind that one proposed by Adam Neville. Neville wrote (1): “It is essential that every concrete structure should continue to perform its intended functions, that is maintain its required strength and serviceability, during the specified or traditionally expected service life. It follows that concrete must be able to withstand the processes of deterioration to which it can be expected to be exposed. Such concrete is said to be durable”.

The development of concrete technology has been attributed for a long time only to the high available strength. We are conscious that high strength is not always equivalent to high durability and we take this in mind in the stage of the project of concrete structure. This approach is clearly visible in the new European standard PN-EN 206-1: „Concrete – Part 1: Requirements, properties, productions and conformity” (2).

Durability of concrete is a complex problem; it is shaped step by step during the project design and realization of the construction. There is no doubt that the durability of concrete in corrosive media is a function of phase composition and microstructure; these two elements are significantly modified as the mineral additives are used in concrete production (3, 4).

As one can conclude from the long term author's investigation, the durability of mineral additives containing binders is basically improved by modification of phase composition, porosity and specific paste – aggregate interface. The properties of these pastes vary significantly from those attributed to portland cement materials; the differences impact seriously the higher corrosion resistance.

2. Experimental

The investigations of the granulated blast furnace slag containing binders have been carried out for many years. The results give the

a stwierdzone różnice znajdują odbicie w zwiększonej odporności korozyjnej.

2. Wyniki badań

Autor prowadził wieloletnie badania nad właściwościami spoiw zawierających granulowany żużel wielkopiecowy. Ich wyniki pozwalają na podjęcie próby opisanie odporności korozyjnej spoiw na podstawie ich charakterystyki chemicznej. Analizowano na przykład odporność na działanie $MgSO_4$ oraz chlorków zestawu kilku spoiw mineralnych – cement portlandzki, cement portlandzki żużlowy, cement hutniczy oraz spoiwo żużlowo-alkaliczne (5). Badane spoiwa oparte były o typowy klinkier portlandzki zawierający około 10% glinianu trójwapniowego. W przygotowaniu spoiw stosowano mielony granulowany żużel wielkopiecowy o M_a (moduł aktywności) = 1,50 oraz powierzchni właściwej wg Blaine'a wynoszącej 410 m^2/kg .

W tablicy 1 zestawiono skład chemiczny spoiw, obliczone wartości wskaźników CaO/SiO_2 (C/S) oraz CaO/Al_2O_3 (C/A).

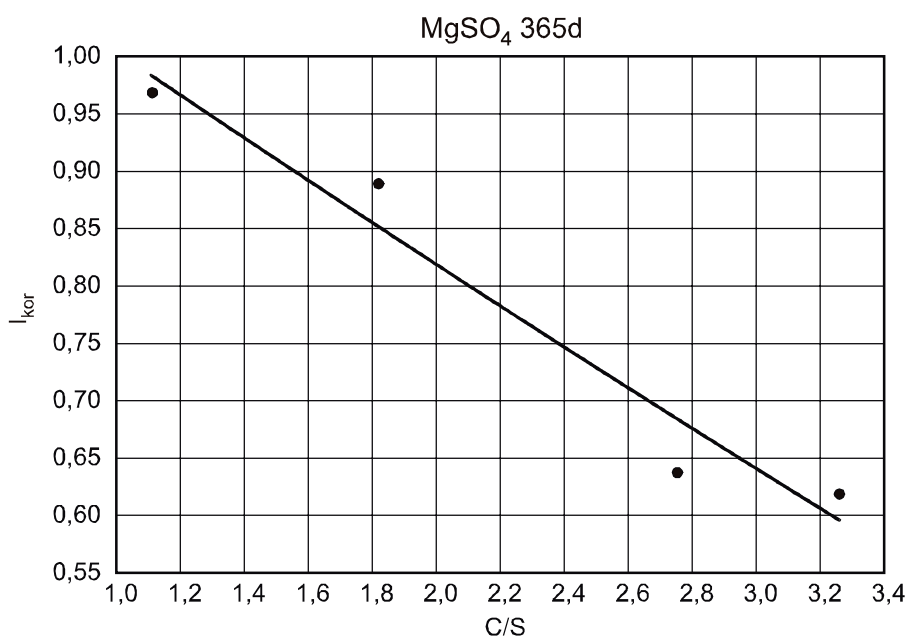
Dla wszystkich analizowanych spoiw obliczono wskaźniki odporności korozyjnej w roztworze $MgSO_4$ oraz w roztworze chlorków ($I_{kor} = R_{kor}/R_{woda}$) po 180 dniach i 365 dniach dojrzewania zapraw.

Otrzymane rezultaty wskazują na wyraźną zależność pomiędzy wartościami stosunków C/S oraz C/A dla poszczególnych spoiw a ich odpornością korozyjną. Na rysunkach 1 i 2 pokazano wyznaczone zależności dla spoiw narażonych na roczne działanie roztworu $MgSO_4$, natomiast na rysunkach 3 i 4 pokazano wyznaczone zależności dla spoiw narażonych na roczne działanie roztworu chlorków.

base to report the corrosion resistance of these binders in terms of their chemical characteristics. As a part of the experiments the corrosion resistance of the series of materials such as Portland cement, slag Portland cement, metallurgical cement and slag alkaline material was studied. Magnesium sulfate and chlorides were taken into account as corrosion environment (5). The binders thus produced based on the typical Portland cement clinker with 10% calcium aluminate content. The ground granulated blast furnace slag with activity modulus $M_a = 1,50$ and Blaine specific surface of 410 m^2/kg was used.

In table 1 the chemical composition of binders, as well as the CaO/SiO_2 (C/S) and CaO/Al_2O_3 (C/A) ratios are presented.

For all the binders used in this work the corrosion resistance coefficients were calculated, both for $MgSO_4$ and chloride con-



Rys. 1. Zależność pomiędzy stosunkiem C/S w spoiwie a jego odpornością na działanie roztworu $MgSO_4$ (1 rok)

Fig. 1. Relationship between C/S factor of the binder and its corrosion resistance in $MgSO_4$ solution (1 year)

Tablica 1 / Table 1

TRWAŁOŚĆ KOROZYJNA SPOIW O RÓŻNEJ ZAWARTOŚCI GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO
DURABILITY OF THE BINDERS CONTAINING DIFFERENT AMOUNTS OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

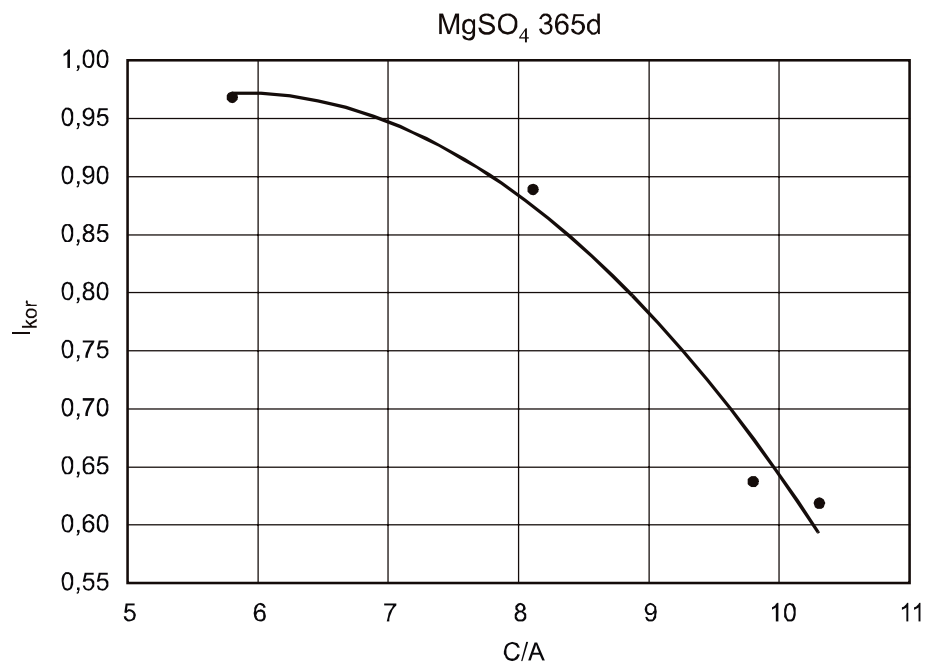
Rodzaj spoiwa (zawartość żużla) Type of binder (slag content)	Zawartość składników Percentage of components % mas.			Stosunki masowe Mass ratio		Wskaźnik odporności korozyjnej I_{kor} Corrosion resistance coefficient I_{kor}			
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	C/S	C/A	$MgSO_4$		Chlorki	
						180d	365d	180d	365d
CEM I (0%)	63,8	19,6	6,2	3,25	10,3	0,716	0,619	0,809	0,703
CEM II/B-S (33%)	60,7	22,1	6,2	2,75	9,8	0,836	0,638	0,922	0,893
CEM III/A (59%)	52,8	29,0	6,5	1,82	8,1	0,954	0,890	0,930	0,861
Spoivo żużlowo-alkaliczne Slag alkaline binder (100%)	42,5	38,4	7,3	1,11	5,8	0,983	0,969	1,014	0,981

Z przedstawionych danych wynika, że w miarę wzrostu analizowanych stosunków następuje zmniejszenie odporności korozyjnej spoiw. Można przypuszczać, że zmiana wartości tych modułów jest ściśle związana ze składem fazowym zaczynów. W tej sytuacji, dążąc do uzyskania dobrej odporności korozyjnej spoiwa, należy zmniejszać wartość stosunku C/S (prowadzi to do tworzenia zwartej amorficznej fazy C-S-H o małym stosunku C/S). Zmniejszanie wartości stosunku C/S w spoiwie prowadzi także do zwiększenia ilości tworzącej się fazy C-S-H. Badania potwierdziły, że w przypadku spoiw żuźlowo-alkalicznych ilość tworzącej się fazy C-S-H jest większa niż w przypadku cementów portlandzkich. Należy uwzględnić dodatkowo, że utworzenie większej ilości amorficznej fazy C-S-H zwiększa możliwość wbudowywania się jonów glinowych w strukturę tej fazy, co z kolei zmniejsza możliwości powstawania faz glinianowych. Tak więc zmniejszenie wartości stosunku C/A w spoiwie wiąże się z ograniczeniem możliwości tworzenia nietrwałych uwodnionych glinianów wapniowych.

3. Podsumowanie

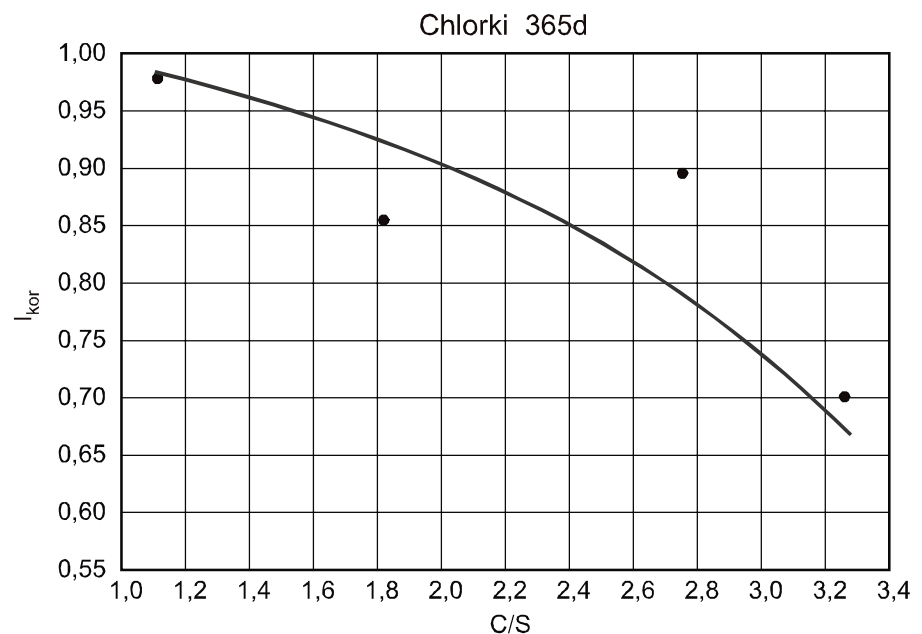
Rozważając odporność korozyjną spoiw zawierających duże ilości granulowanego żuźla wielkopieczowego należy zauważyć, że produkty ich hydratacji wykazują zdecydowanie mniejszą rozpuszczalność w porównaniu z klasycznymi produktami hydratacji cementów portlandzkich. Rozpuszczalność tych ostatnich (CH, C₂SH₂, C₃AH₆) mieści się w przedziale 0,3÷1,3 g/l, podczas gdy rozpuszczalność niskozasadowych form C-S-H oraz hydrogranatów (typowych produktów hydratacji spoiw żuźlowo-alkalicznych) pozostaje na poziomie 0,035÷0,05 g/l, a rozpuszczalność węglanów oraz zasadowych glinokrzemianów jest jeszcze mniejsza (0,01÷0,02 g/l) (6). Taka sytuacja powoduje, że wszelkie procesy korozyjne związane z potencjalnym wymywaniem oraz tworzeniem nowych produktów prowadzących do wewnętrznej destrukcji zaczynów są znacznie wolniejsze w porównaniu z procesami przebiegającymi w zaczynach z cementu portlandzkiego.

Innym ważnym czynnikiem decydującym o dużej trwałości spoiw żuźlowych jest wyraźne zmniejszenie lub brak (w przypadku spoiw żuźlowo-alkalicznych) wśród produktów hydratacji portlandytu.



Rys. 2. Zależność pomiędzy stosunkiem C/A w spoiwie a jego odpornością na działanie roztworu MgSO₄ (1 rok)

Fig. 2. Relationship between C/A factor of the binder and its corrosion resistance in MgSO₄ solution (1 year)



Rys. 3. Zależność pomiędzy stosunkiem C/S w spoiwie a jego odpornością na działanie roztworu chlorków (1 rok)

Fig. 3. Relationship between C/S factor of the binder and its corrosion resistance in chloride solution (1 year)

taining solutions ($I_{kor} = R_{kor}/R_{woda}$), after 180 and 365 days storage of mortars.

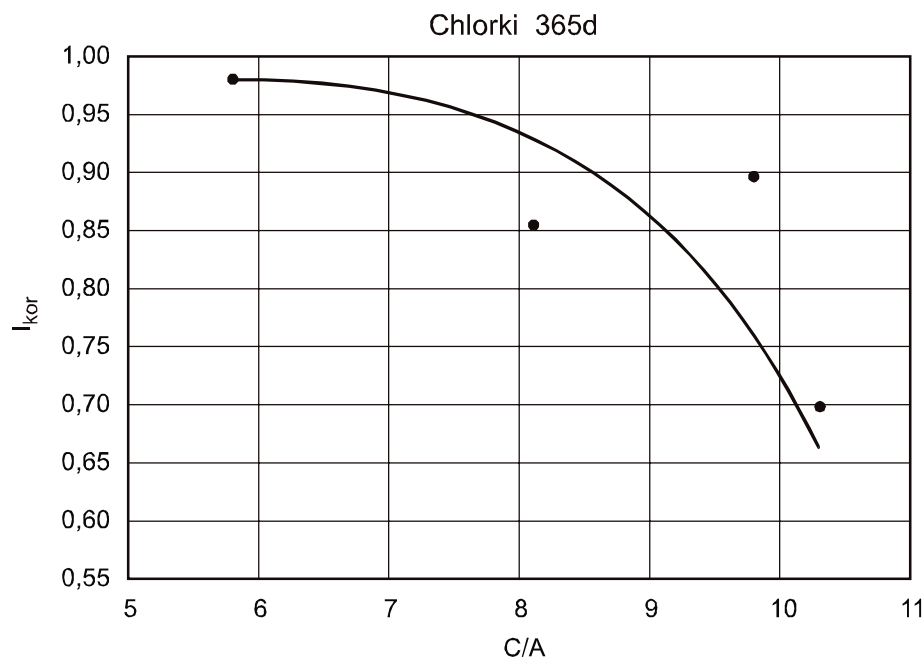
The results thus produced exhibit a clear relationship between the C/S or C/A ratio and corrosion resistance of mortars. In fig. 1 and 2 these functions are plotted for MgSO₄ solution; in fig. 3 and 4 – for mortars exposed to the one year attack of chlorides respectively. As one can deduce from these data, the corrosion resistance decreases as the C/S and C/A ratios become higher.

Stosunkowo duża rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i związana z tym łatwość do wchodzenia w reakcje z mediami agresywnymi (np. siarczany, chlorki) prowadzi do szybkiej destrukcji klasycznych spoiw z grupy cementów portlandzkich. Brak portlandytu w istotny sposób modyfikuje również warstwę kontaktową zaczyn–kruszywo w zaprawach i betonach żuźlowo-alkalicznych. Ograniczenie obecność portlandytu powoduje, że warstwa ta staje się bardziej jednorodna i zwarta, przez co nie stanowi drogi szybkiej migracji mediów agresywnych do wnętrza betonu.

Większy udział amorficznej fazy C-S-H, jest kolejnym czynnikiem decydującym o dużej odporności korozyjnej tych materiałów. W hydratyzującym zaczynie wyraźnie rośnie udział porów żelowych, kosztem znacznego ograniczenia niepożądanych porów kapilarnych.

Literatura / References

1. A. M. Neville, Właściwości betonu. Polski Cement, Kraków 2000.
2. L. Czarniecki, Beton wg normy PN-EN 206-1–komentarz. Polski Cement, Kraków 2004.
3. F. M. Lea, Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, Edited by Peter C. Hewlett, Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, 1998.
4. W. Kurdowski, Chemia cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
5. J. Deja, Trwałość zapraw i betonów żuźlowo-alkalicznych, Papers of the Commission on Ceramic Science, Polish Ceramic Bulletin, Ceramics, vol.83, 2004.
6. W. D. Głuchowski, Cement-Wapno-Gips, 4, 1976, s. 93-96.



Rys. 4. Zależność pomiędzy stosunkiem C/A w spoiwie a jego odpornością na działanie roztworu chlorków (1 rok)

Fig. 4. Relationship between C/A factor of the binder and its corrosion resistance in chloride solution (1 year)

Presumably, the change of C/S and C/A modules is strongly bound to the phase composition of pastes. Therefore, for better corrosion resistance of mortar, it is recommended to reduce the C/S ratio. In such a way the dense, compact, amorphous C-S-H of low C/S will be formed. On the other side, at reduced C/S in a binder, the percentage of C-S-H in hydrated material increases. It has been also proved that in alkali activated slag binders the C-S-H content is higher. Additionally, the formation of huge amount of amorphous C-S-H creates the possibility of aluminate ions incorporation to the structure. Therefore the calcium aluminate hydrated phases of low stability do not crystallize readily. This is of course the consequence of lowered C/A ratio.