

Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową

Influence of lowered temperature on the sulphate resistance of cement mortars with mineral additions

1. Wstęp

Prace dotyczące odporności zaczynów cementowych, zapraw i betonów na korozję chemiczną w obniżonej temperaturze są stosunkowo liczne. Prace te dotyczą jednak w zdecydowanej większości betonów i zapraw z cementów z dodatkami wapienia (1-5) lub betonów zawierających kruszywa węglanowe i dolomitowe (6-8). Węglan wapnia pochodzący z cementów portlandzkich wapiennych lub z kruszyw wapiennych jest bowiem składnikiem ułatwiającym powstawanie w obniżonej temperaturze taumazytu ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) – złożonego związku o budowie podobnej do ettringitu. Uważa się, że związek ten jest główną przyczyną zniszczenia betonu w obniżonych temperaturach.

Taumazyt tworzy się stosunkowo łatwo w temperaturze bliskiej 5°C w wyniku reakcji jonów wapniowych, krzemianowych, węglanowych i siarczanowych, w roztworze wodnym. Ogólnie szybkość powstawania taumazytu jest bardzo mała. Związek ten może jednakże tworzyć się w betonie już po kilku tygodniach, co uwarunkowane jest następującymi czynnikami:

- występowaniem dużej wilgotności,
- obniżoną temperaturą, najlepiej w przedziale $0-5^\circ\text{C}$.

Proces powstawania taumazytu został opisany przez Bensteda (9-11). Autor ten wyróżnia dwie drogi powstawania taumazytu: poprzez rozkład fazy C-S-H i w wyniku przemiany ettringitu.

Prace dotyczące korozji chemicznej zapraw z cementów portlandzkich oraz cementów z innymi niż wapień dodatkami mineralnymi na korozję chemiczną w obniżonej temperaturze są mniej liczne (10, 12-16). Istnieją zasadnicze rozbieżności dotyczące wpływu składu fazowego cementu portlandzkiego na odporność zapraw i betonów na korozję siarczanową w obniżonej temperaturze (10, 12, 16). Równocześnie podkreślany jest korzystny wpływ jedynie pyłu krzemionkowego jako dodatku zwiększającego odporność betonu na korozję w obniżonej temperaturze (12, 15, 16). Brak jest natomiast jednoznacznych opinii dotyczących żużla wielkopiecowego (12, 15, 16) oraz popiołu krzemionkowego (12-16).

1. Introduction

There are numerous papers dealing with the resistance of pastes, cements mortars and concretes on chemical corrosion at lowered temperature. These papers concern, however, mainly concretes and mortars of cements with limestone addition (1-5), or concretes containing limestone or dolomite aggregate (6-8). Calcium carbonate from limestone Portland cement or limestone aggregate is therefore the component which makes easier the formation of thaumasite ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) at lowered temperature. Thaumasite is a compound whose structure is similar to ettringite. This compound is regarded as the main cause of concrete destruction at lowered temperature.

Thaumasite is formed relatively easily at the temperature close to $+5^\circ\text{C}$ as a product of reaction of sulphate, silicate, carbonate and calcium ions in water solution. Generally thaumasite formation is slow. However, this compound can be formed in concrete after a few weeks in the following conditions:

- high humidity,
- lowered temperature, the best in the range $0-5^\circ\text{C}$.

The process of thaumasite formation was described by Bensted (9-11). This author distinguishes two possibilities of thaumasite formation: by C-S-H decomposition and by ettringite transformation.

The papers concerning the chemical corrosion of mortars of Portland cement and cements with mineral additions other than limestone at lowered temperature are less numerous (10, 12-16). There are large contradictions concerning the influence of phase composition of Portland cement on the resistance of mortars and concretes to sulphate corrosion at lowered temperature (10, 12, 16). Simultaneously, the positive influence of silica fume as the addition increasing the durability of concrete on corrosion at lowered temperature are stressed (12, 15, 16). However, there is no synonymous opinion concerning the blast furnace slag (12, 15, 16) and siliceous fly ash (12-16). It must be also underlined a very

Należy także podkreślić bardzo małe doświadczenie w zakresie odporności na korozję siarczanową betonów i zapraw z cementów wieloskładnikowych, wprowadzonych szerzej na rynek europejski w 2000 roku w wyniku ustanowienia normy EN 197-1 (17).

W niniejszym artykule omówiono badania odporności zapraw z cementów zawierających jeden dodatek jak i z cementów wieloskładnikowych, z dwoma dodatkami mineralnymi. Zaprawy badano w temperaturze normowej 20°C oraz w obniżonej temperaturze 5°C.

2. Cementy stosowane w badaniach

W badaniach stosowano cementy sklasyfikowane w normie PN-EN 197-1:2002 (18), przygotowane w skali półtechnicznej. Badania objęły cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M zawierające 33% dwóch dodatków mineralnych; popiołu lotnego V, żużla wielopieczowego S i wapienia LL. Drugim rodzajem badanego cementu był cement wieloskładnikowy CEM V/A zawierający 26% popiołu i 26% żużla. Jako wzorce stosowano cement portlandzki CEM I oraz cementy zawierające jeden dodatek mineralny, CEM II/B-LL, CEM II/B-S, CEM II/B-V. Cementy wykonano

limited experience in the field of resistance to sulphate corrosion concretes and mortars of composite cements, introduced on the European market in 2000 as a result of the established standard EN 197-1 (17).

The results of investigation of mortars resistance of cements with one or two mineral additions to sulphate corrosion are presented in this paper. The mortars were stored at normal temperature, i.e. 20°C, and at lowered temperature 5°C.

2. Cements used in experiments

In the experiments cements were used which were prepared on a semi industrial scale from industrial clinkers of the average phase composition 60% C₃S and 15% of C₂S, one of which contained 8% C₃A and 9% C₄AF and the second 2% C₃A and 18% C₄AF. The cements examined were CEM II/BM containing 33% of two mineral additions, namely fly ash V, blast furnace slag S, limestone LL. The second type was the composite cement CEM V/A containing 26% of fly ash and 26% of slag. As the standards, Portland cement CEM I as well as Portland cements with one addition CEM

Tablica 1 / Table 1

BADANE CEMENTY
USED CEMENTS

L.p.	Rodzaj cementu Kind of cement	Składniki cementu, % masy Cement components, % of mass					
		Klinkier A Clinker A S-3300 *)	Klinkier B **) Clinker B **)	Popiół V Fly ash V S-3100	Żużel S Slag S S-3900	Wapień LL Limes LL S-8500	Gips Gypsum
1	Cement portlandzki CEM I (2% C ₃ A) Portland cement CEM I	-	96				4
2	Cement portlandzki CEM I (8% C ₃ A) Portland cement CEM I	95	-	-	-	-	5
3	Cement portlandzki popiołowy Portland - fly ash cement CEM II/B-V	62	-	33		-	5
4	Cement portlandzki żużłowy Portland - slag cement CEM II/B-S	62	-	-	33	-	5
5	Cement portlandzki wapienny Portland - limestone cement CEM II/B-LL	62	-	-	-	33	5
6	Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland - composite cement CEM II/B-M (V-S)	62	-	16,5	16,5	-	5
7	Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland - composite cement CEM II/B-M (V-LL)	62	-	16,5	-	16,5	5
8	Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland - composite cement CEM II/B-M (S-LL)	62	-	-	16,5	16,5	5
9	Cement hutniczy CEM III/A Blastfurnace cement	43	-	-	52	-	5
10	Cement wieloskładnikowy Composite cement CEM V/A (S-V)	43	-	26	26	-	5

*) S – powierzchnia właściwa według Blaine'a, cm²/g,
specific surface according to Blaine,

**) klinkier zmieszano z gipsem do powierzchni 3200 cm²/g
clinker ground with gypsum to specific surface 3200 cm²/g

z klinkierów przemysłowych, z których jeden zawierał 8% C_3A i 9% C_4AF a drugi 2% C_3A i 16% C_4AF . Dodatki mineralne spełniały wymagania normy PN-EN 197-1:2002. Popiół krzemionkowy V zawierał około 2% węgla, a żużel wielkopiecowy S zawierał około 98% fazy szklistej.

Skład badanych cementów podano w tabelicy 1. Wszystkie cementy wieloskładnikowe zawierały maksymalny, dopuszczalny w normie PN-EN 197-1 dodatek mineralny.

Cement 1 przygotowano poprzez wspólne zmielenie klinkieru przemysłowego (2% C_3A) i regulatora wiązania. Cementy 2-10 przygotowano natomiast poprzez zmieszanie uprzednio zmielonych składników: klinkieru przemysłowego (8% C_3A), dodatków mineralnych oraz gipsu w wyniku wspólnego przemiału w młynku laboratoryjnym przez 5 minut.

II/B-LL, CEM II/B-S, were used. The mineral additions fulfilled the requirements of the standard PN-EN 197-1: 2002. The siliceous fly ash V contained about 2% of coal and blast furnace slag S contained about 98% of glass.

The compositions of cements are presented in Table 1. The composite cements contained the maximum, permissible by PN-EN 197-1, mineral addition.

Cement 1 was prepared by cogrinding of industrial clinker two (2% C_3A) with gypsum. Cements 2-10 were obtained by mixing of the following components: industrial clinker, mineral additions and gypsum previously ground in a laboratory mill, for 5 minutes.

In Table 2 the properties of all cements, examined according to the standard EN-197-1 are presented.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI BADANYCH CEMENTÓW
PROPERTIES OF EXAMINED CEMENTS

Rodzaj cementu wg tablicy 1 Kind of cement	Pow. właściwa, Spec. surface cm ² /g	Czas wiązania, setting time h ^{min}		H ₂ O, %	LeCh, mm	Wytrz. na ściskanie, MPa, po dniach Compressive strength, MPa, after days			
		Początek beginning	Koniec end			2	7	28	91
CEM I (2% C_3A)	3200	3 ⁵⁵	4 ⁴⁵	22,0	1	15,1	33,6	53,9	61,1
CEM I (8% C_3A)	3800	2 ²⁵	3 ²⁵	27,1	1	28,4	43,1	49,0	54,1
CEM II/B-V	3540	3 ³⁵	4 ⁵⁵	27,2	1	16,4	26,5	37,6	53,1
CEM II/B-S	4030	2 ²⁵	3 ²⁵	26,1	0	18,0	32,1	49,1	56,5
CEM II/B-LL	5120	2 ⁰⁵	3 ²⁵	25,8	0	17,7	28,7	33,6	36,6
CEM II/B-M (S-V)	4320	3 ²⁵	4 ²⁵	26,5	2	19,0	33,9	49,8	59,3
CEM II/B-M (V-LL)	4670	2 ²⁵	3 ⁴⁵	26,0	1	18,9	29,7	40,4	50,6
CEM II/B-M (S-LL)	4620	2 ²⁵	3 ³⁵	25,8	1	17,0	30,1	43,8	48,8
CEM III/A	4000	4 ⁰⁵	5 ¹⁵	26,3	1	8,9	21,8	38,3	50,0
CEM V/A	3810	4 ²⁵	5 ²⁵	26,5	2	8,1	21,1	37,9	50,1

W tablicy 2 podano właściwości wszystkich uzyskanych cementów oznaczone zgodnie z normami PN-EN 196.

3. The properties of mortars before immersion in Na_2SO_4 solution

3. Właściwości zapraw przed poddaniem ich działaniu roztworu Na_2SO_4

Sporządzono beleczki o wymiarach 2x2x16 cm z zaprawy normowej, które zagęszczano na wstrząsarce normowej z obniżoną do dziesięciu ilością wstrząsów. Zaprawy dojrzewające w 20°C były przechowywane w formach w warunkach wilgotnych przez 24 godziny, następnie beleczki wyjmowano z formy i umieszczano na 27 dni w wodzie.

Zaprawy dojrzewające w 5°C były przechowywane w warunkach wilgotnych przez 48 godzin, a po 48 godzinach po rozformowaniu umieszczano w wodzie na 26 dni.

The bars of dimension 2x2x16 cm were prepared from the standard mortar and compacted on the standard jolting table with ten jolts. The mortars stored at 20°C were demoulded after 24 hours of moist conditioning and cured in water for 27 days.

The mortars stored at 5°C were demoulded after 48 hours of moist conditioning and cured in water for 26 days.

After 28 days of maturing at normal and lowered temperature the compressive strength and porosity (mercury method) were measured. The results are presented in Table 3.

According to the expectation, the mortars of Portland cements CEM I cured at 5°C and 20°C reached similar compressive strength

Tablica 3 / Table 3

PORÓWNANIE WYTRZYMAŁOŚCI I POROWATOŚCI ZAPRAW DOJRZEWAJĄCYCH W RÓŻNYCH TEMPERATURACH PRZEZ 28 DNI

COMPRESSIVE STRENGTH AND POROSITY OF MORTARS AFTER 28 DAYS

Temp. dojrzewania Curing temperature	Rodzaj cementu / Kind of cement				
	CEM I (8% C ₃ A)	CEM II/B-V	CEM II/B-S	CEM II/B-LL	CEM II/B-M (V-S)
	Wytrz. na ściskanie po 28 dniach, MPa Compressive strength after 28 days, MPa				
5°C	60,4	35,1	48,3	36,9	44,9
20°C	58,4	43,7	56,8	40	57,3
Wytrz. wzgl. Relative strength Rc(5°C)/Rc(20°C)	103,4%	80,3%	85,0%	92,2%	86,4%
	Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, cm ³ /g				
5°C	0,052	0,061	0,059	0,078	0,066
20°C	0,055	0,055	0,054	0,076	0,061
Temp. dojrzewania Curing temperature	Rodzaj cementu / Kind of cement				
	CEM II/B-M (V-LL)	CEM II/B-M (S-LL)	CEM V/A	CEM I (2% C ₃ A)	CEM III/A
	Wytrz. na ściskanie po 28 dniach, MPa Compressive strength after 28 days, MPa				
5°C	36,4	44	28,1	59	32,8
20°C	44	50,5	41,8	60,9	44,5
Wytrz. wzgl. Relative strength Rc(5°C)/Rc(20°C)	82,7%	87,1%	67,2%	97,0%	73,7%
	Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, cm ³ /g				
5°C	0,072	0,069	0,071	0,053	0,062
20°C	0,065	0,063	0,058	0,052	0,057

Po 28 dniach dojrzewania zapraw w normowej i obniżonej temperaturze oznaczono ich wytrzymałość na ściskanie i porowatość metodą ręciovą. Uzyskane wyniki pokazano w tablicy 3.

Zgodnie z oczekiwaniem zaprawy z cementów portlandzkich CEM I dojrzewające w 5 i 20°C osiągnęły zbliżoną wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania. Natomiast cementy z dodatkami wykazały większe spadki wytrzymałości, największe w przypadku dużej ilości dodatków wynoszących 52%. Nieco większy spadek powoduje dodatek popiołu.

Oznaczona wytrzymałość zapraw z różnych cementów znalazła potwierdzenie w porowatości (tabl. 3). Zaprawy z cementów CEM I wykazały zbliżoną porowatość całkowitą. Natomiast zaprawy z cementów z dodatkami wykazały większą porowatość, przy czym była ona największa w przypadku dodatku wapienia i popiołu.

4. Odporność zapraw na korozję siarczanową

Odporność zapraw badano stosując metodę podaną w normie polskiej PN-B-19707 (20), opartej na projekcie normy europejskiej prENV 196-XX (21). W świetle klasyfikacji środowisk agresywnych podanych w normie betonowej PN-EN 206-1 (22) badane zaprawy poddano działaniu roztworu o dużej agresywności chemicznej, odpowiadającej klasie ekspozycji XA3. Zaprawy dojrze-

after 28 days. However, the cements with mineral additions have shown a larger decrease of strength; the highest in case of large amounts quantity of additions, equal 52%. The larger decrease of strength is linked with the fly ash addition.

The strength of mortars of different cements found their correlation in porosity (Table 3). The mortars of cements CEM I showed the similar porosity independently of curing temperature. However, the mortars of cement with mineral additions presented the higher porosity which was the largest in case of limestone and fly ash addition.

4. Resistance of mortars to sulphate corrosion

Resistance of mortars was examined with the method described in the Polish standard PN-B-19707 (20) which is based on the European prestandard pr ENV 196-XX (21). According to the class of exposition presented in the concrete standard PN-EN 206-1 (22), the mortars were submitted to the exposition class XA3. The mortars cured at temperature 5°C were immersed in Na₂SO₄ solution at this temperature, but the mortars matured at 20°C were stored in the solution at room temperature. The constant temperature of solutions was kept: 5±1°C and 20±2°C. According to the standard PN-B-19707, the criterion of resistance of cement consists in the linear dimension changes of mortar samples which cannot exceed 0,5% after the year of their curing in the solution of sodium sulphate of the concentration of 16 g SO₄²⁻/l. The time of examination in these experiments was extended to two years in order to obtain more detailed information about the durability of cements in corrosive solution.

4.1. The durability of mortars cured at 20°C in sulphate solution

The results of linear changes of mortar samples are presented in figures 1-3.

wające w 5°C umieszczono w roztworze Na_2SO_4 o tej samej temperaturze, natomiast zaprawy dojrzewające w 20°C umieszczono w roztworze o temperaturze pokojowej. Utrzymywano stałą temperaturę roztworów: $5\pm 1^\circ\text{C}$ oraz $20\pm 2^\circ\text{C}$.

Według normy PN-B-19707 kryterium odporności cementu są zmiany liniowe zaprawy po roku przechowywania w roztworze siarczanu sodu o stężeniu 16 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$, które nie powinny przekraczać 0,5%. Natomiast w opisywanych badaniach czas obserwacji przedłużono do 2 lat w celu pełniejszej oceny odporności cementów na agresję siarczanową.

4.1. Odporność na korozję siarczanową zapraw przechowywanych w 20°C

Uzyskane wyniki odkształceń liniowych zapraw przedstawiono na rysunkach 1-3.

Najmniejsze zmiany liniowe beleczek wykazały zaprawy z cementów z dodatkiem popiołu i żużla (rys. 2).

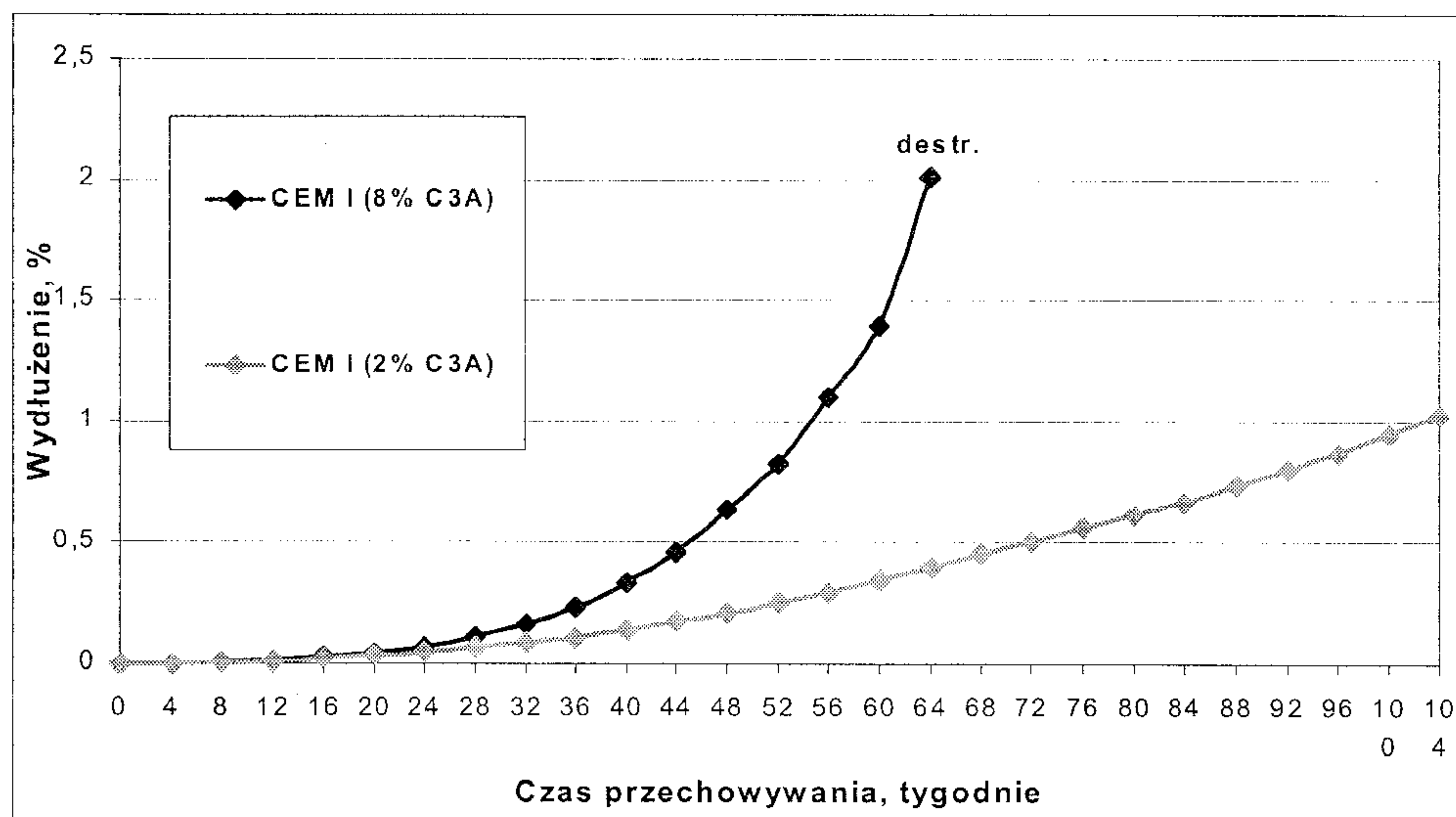
Zaprawy z cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-LL, CEM II/B-M (S-LL) i CEM II/B-M (V-LL) wykazały gorszą odporność na korozyjne działanie siarczanu sodu, przy czym w tej grupie cementów najlepsze wyniki uzyskał cement CEM II/B-M (V-LL) (rys. 3). Zaprawy z cementów CEM II/B-S i CEM II/B-V wykazują po 2 latach znacznie mniejsze wartości ekspansji niż cementy CEM II/B-M (S-LL) i CEM II/B-M (V-LL) (rys. 3).

Badania cementu portlandzkiego wapiennego (rys. 3) potwierdziły wcześniej uzyskane wyniki (22), w których stwierdzono duże wartości ekspansji w początkowym okresie i zahamowanie szybkości jej przyrostu w późniejszym stadium. Zaprawa z cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/B-LL wyróżnia się innym przebiegiem ekspansji oraz nieco innym składem fazowym produktów korozji (tabl. 4). Krzywa ekspansji przechodzi w stopniowo w plateau.

4.2. Odporność na korozję siarczanową zapraw przechowywanych w 5°C

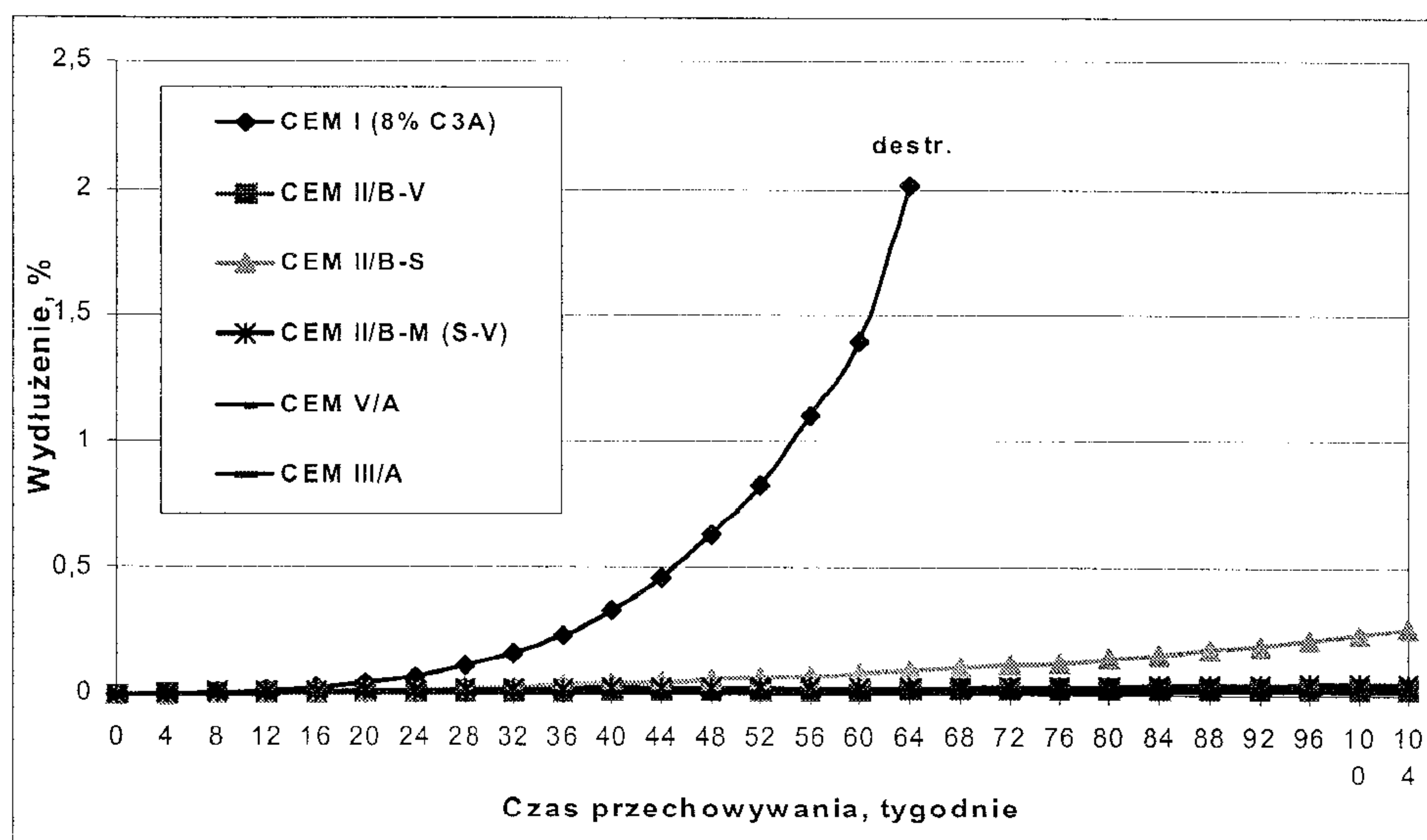
Zmiany liniowe zapraw przechowywanych w roztworze Na_2SO_4 w temperaturze 5°C przedstawiono na rysunkach 4-6.

Badania zapraw wykonanych z cementów z dodatkami wapienia, żużla i popiołu wykazały, że dodatki te wpływają w różnicowany



Rys. 1. Wydluzenie beleczek wykonanych z zapraw z cementów portlandzkich CEM I.

Fig. 1. Length change of mortar bars of Portland cements CEM I.

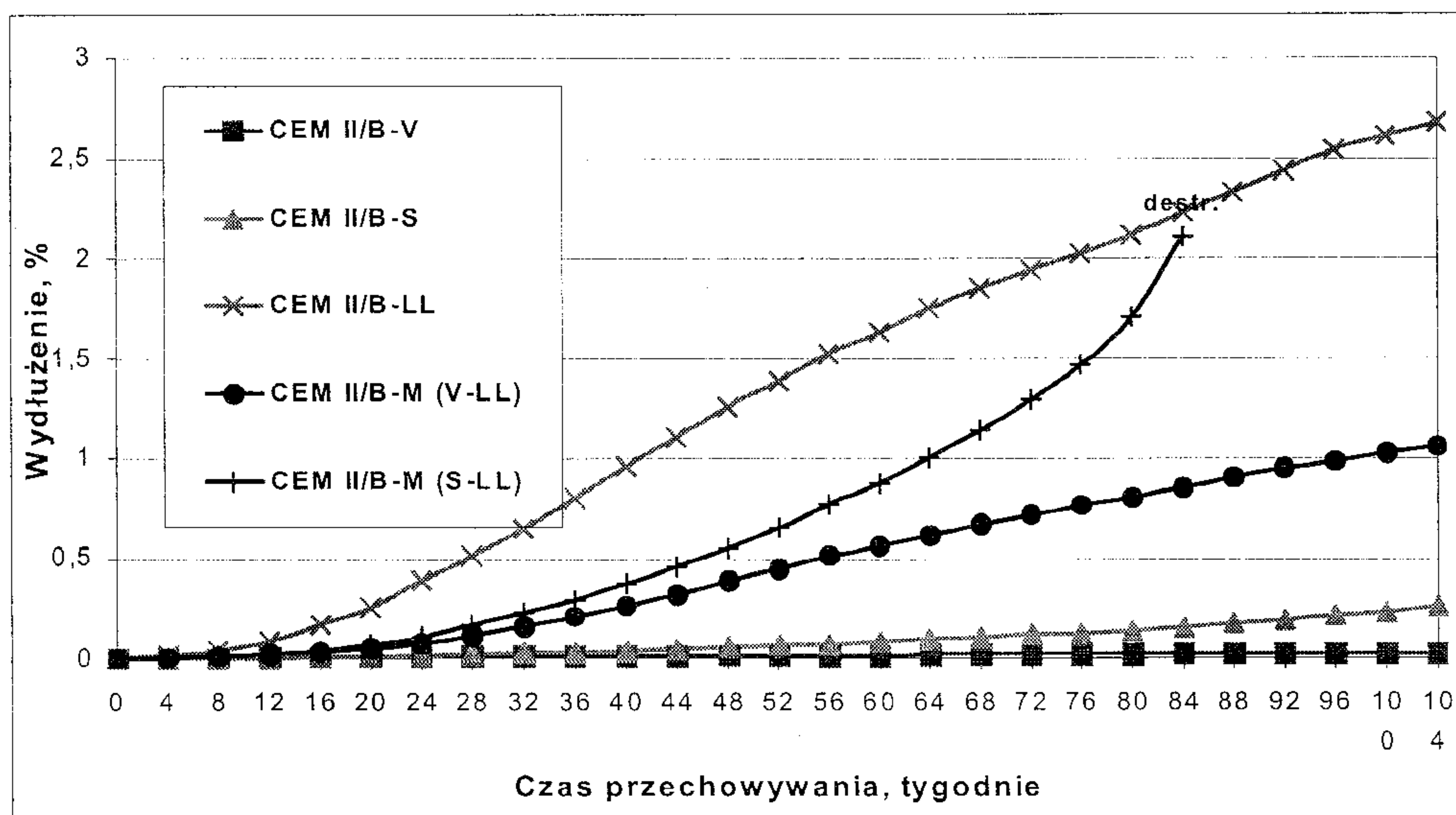


Rys. 2. Wydluzenie beleczek wykonanych z zapraw z cementów z dodatkiem popiołu i żużla.

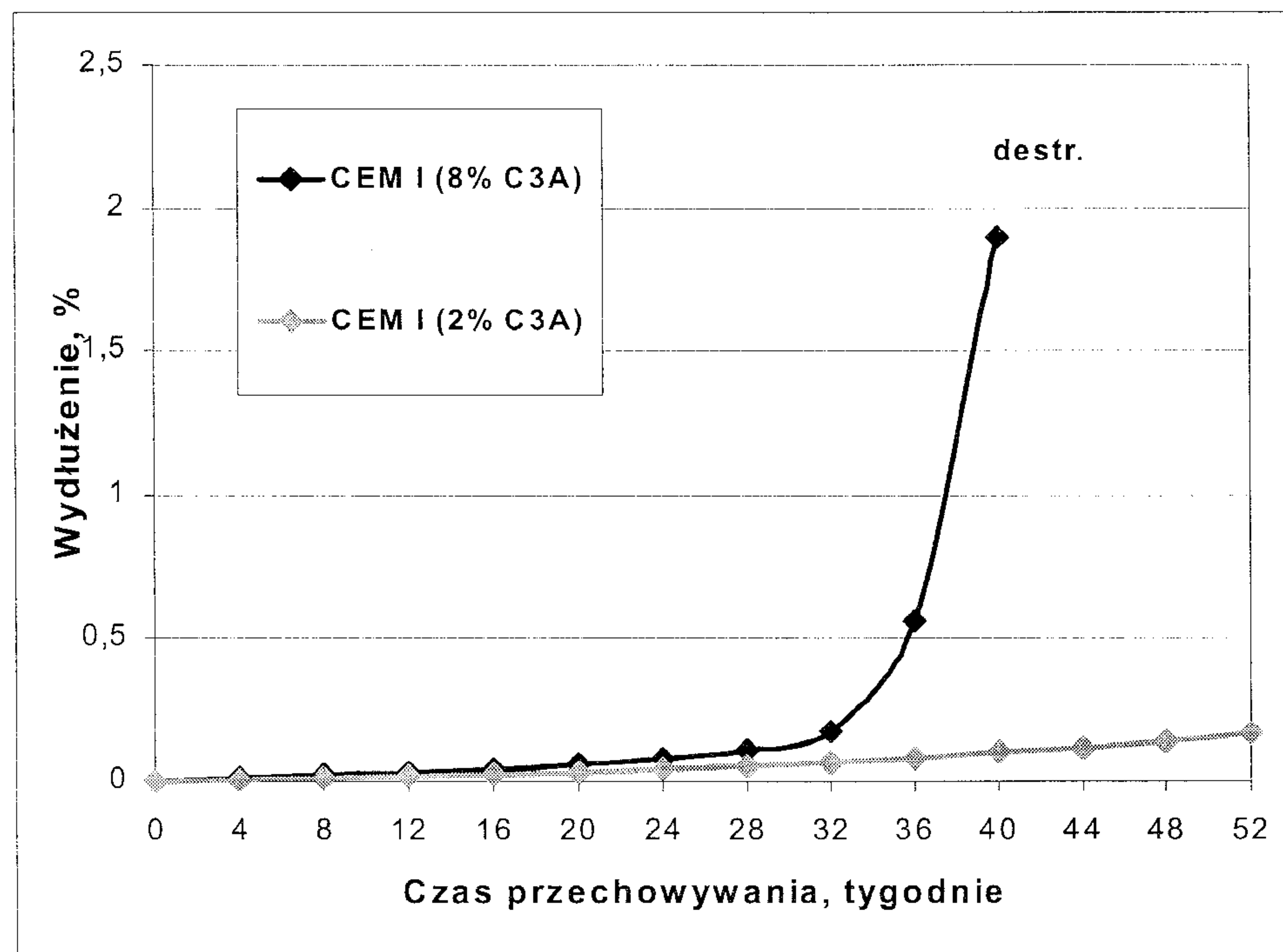
Fig. 2. Length change of mortar bars of cements with addition of fly ash and slag.

The smallest linear changes of bars were found in case of mortars of cements with the addition of slag and fly ash (Fig. 2). The mortars of composite Portland cement CEM II/B-LL have shown smaller durability in the sulphate solution and in this group of cements the best results were given by cement with fly ash addition, namely CEM II/B-M (V-LL), but also CEM II/B-M (S-LL). The mortars of cements CEM II/B-S and CEM II/B-V have shown much smaller expansion after two years than in case of cements CEM II/B-M (S-LL) and CEM II/B-M (V-LL) (Fig. 3).

The examination of limestone Portland cement (Fig. 3) confirmed the earlier obtained results (22), large expansion in the initial period and its restrained increase later. The mortar of limestone Portland cement CEM II/B-LL is distinguished as a typical expansion course and somewhat different composition of corrosion products (Table 4). The expansion curve forms gradually a plateau.



Rys. 3. Wydłużenie beleczek wykonanych z zapraw z cementów z dodatkiem popiołu, żużla i wapienia.
Fig. 3. Length change of mortar bars of cements with addition of fly ash, slag and limestone.



Rys. 4. Wydłużenie beleczek wykonanych z zapraw z cementów portlandzkich CEM I.
Fig. 4. Expansion of mortar bars from Portland cement CEM I.

sposób na odporność korozyjną zapraw przechowywanych w obniżonej temperaturze (rys. 5, 6).

Szczególnie słabą odporność wykazały zaprawy z cementów zawierających dodatek wapienia CEM II/B-LL, CEM II/B-M (V-LL) i CEM II/B-M (S-LL), które uległy zniszczeniu odpowiednio po 16, 24 i 32 tygodniach (rys. 6). Zniszczeniu uległa także zaprawa z cementu CEM II/B-V, zawierającego 33% popiołu krzemionkowego V. Zaprawa ta została zniszczona o 1 miesiąc wcześniej niż zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I (8% C₃A) (rys. 4-6).

Najlepszą odporność wykazują zaprawy z cementów zawierających dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego. O ile dodatek

4.2. Durability of mortars in sulphate solution at 5°C

The linear changes of mortar bars cured in Na₂SO₄ solution at 5°C are shown in the figures 4–6.

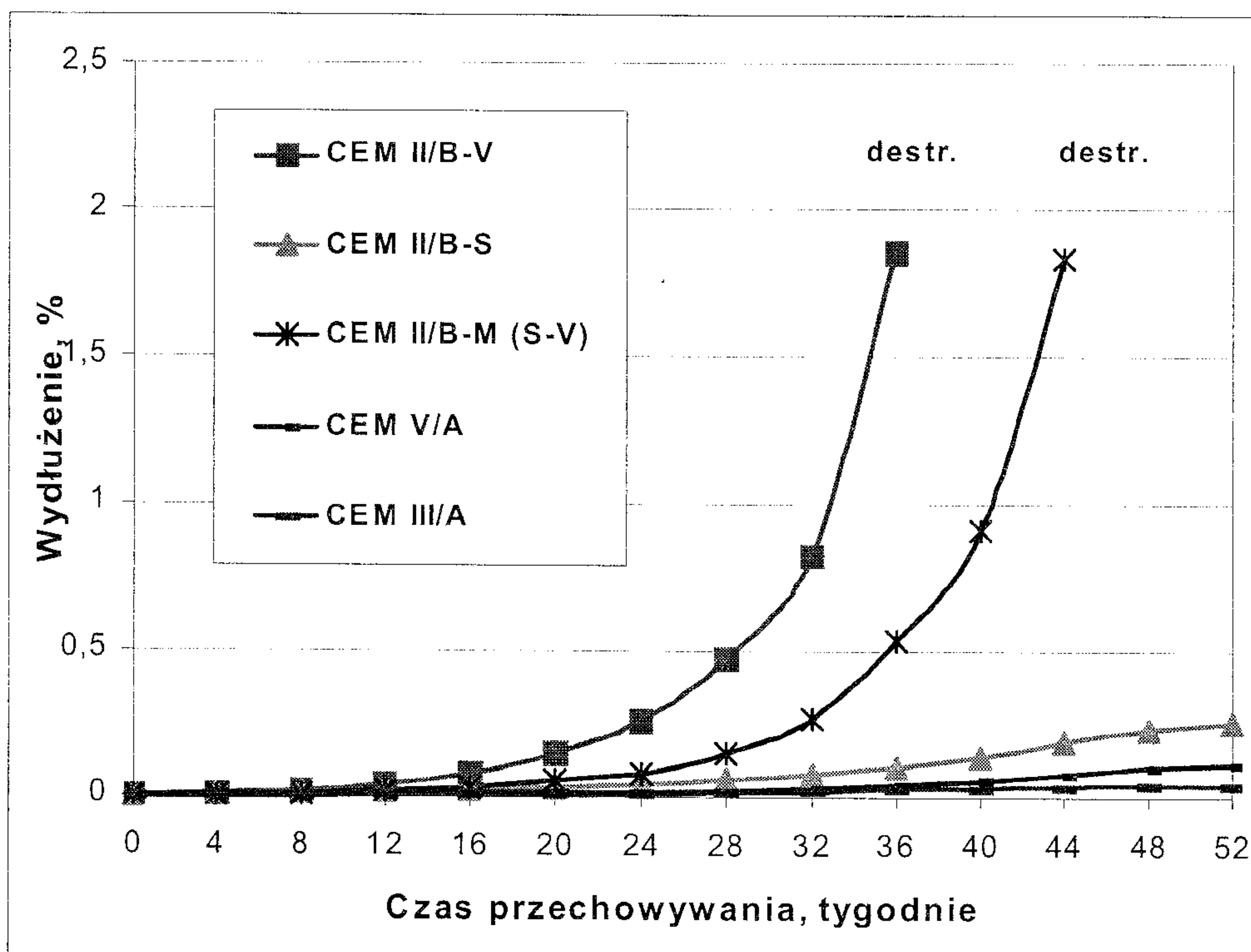
The examination of mortars from cements with additions of limestone, slag and fly ash have shown that these mineral additions have a diverse influence on the durability of mortars cured at lowered temperature (Fig. 5, 6). Similarly as at 20°C, the particularly low durability have been shown by mortars of cements containing limestone additions CEM II/B-LL, CEM II/B-M (V-LL) and CEM II/B-M (S-LL) which were destroyed adequately after 16, 24 and 32 weeks. Mortars of cement with 33% addition of siliceous fly ash V were destroyed one month earlier than the mortar of CEM I (8% C₃A) (Fig. 4-6).

The best durability has been shown by the mortars of cements containing the addition of granulated blast furnace slag. The addition of 16.5% of slag in composite Portland cement CEM II/B-M does not still give good durability of mortars, but 33% of slag in cement CEM II/B-S and especially high content of this component in cements CEM V/A and CEM III/A assure very small linear changes of mortars, significantly lower than 0.5% which is the threshold value, according to the standard PN-B-19707 for the mortars of sulphate resistant cements.

4.3. Comparison of sulphate resistance of mortars cured at 5°C and 20°C

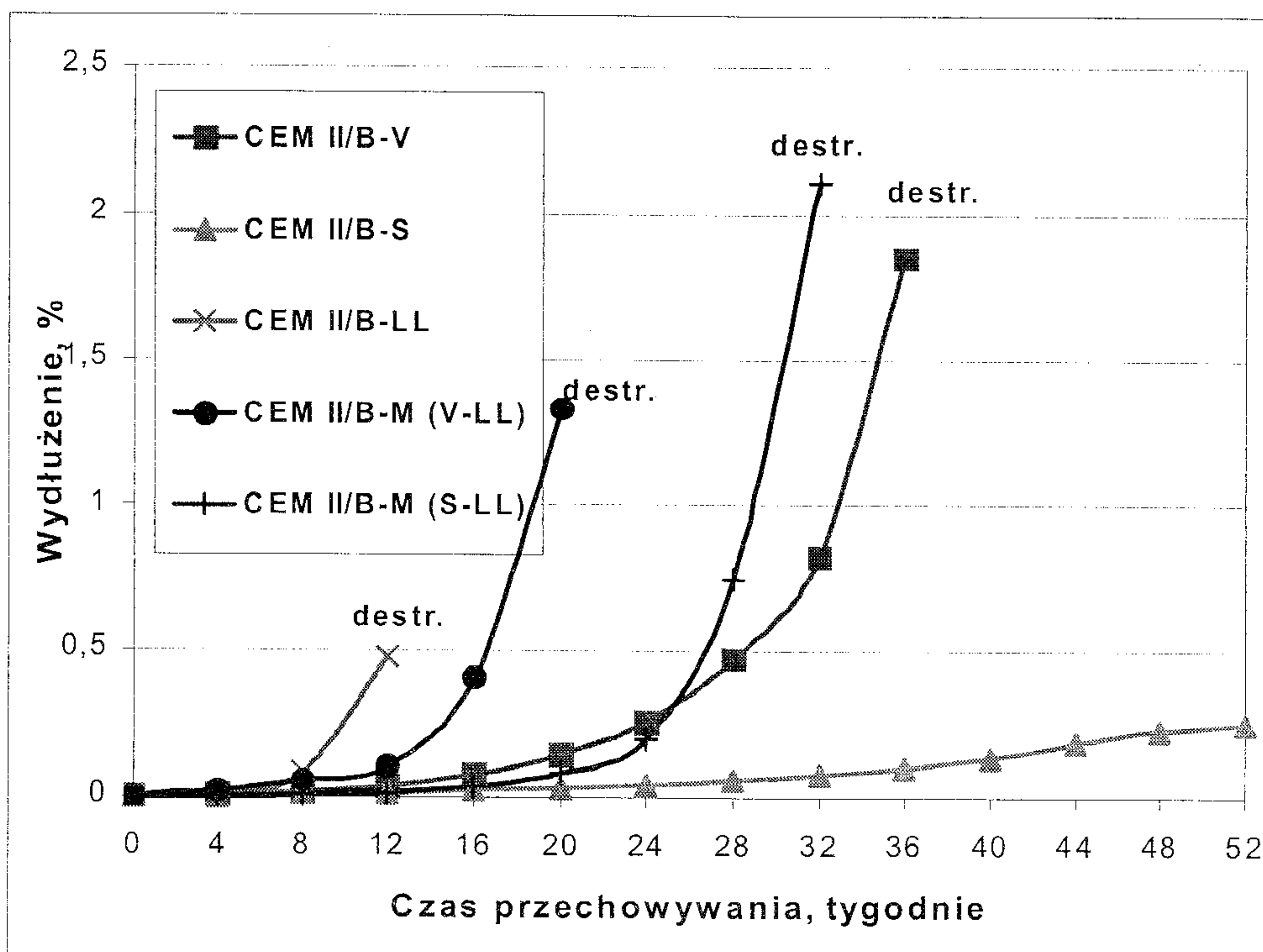
The linear changes and strength as well as the qualitative phase composition of the mortar cured for 1 year in Na₂SO₄ solution at lowered and standard condition were compared. The comparison concerned the mortars immediately after their destruction or after one year curing in Na₂SO₄ solution. The compared data are presented in Tables 4 and 5. The qualitative phase composition of corrosion products was determined by XRD and SEM.

The comparison of expansion, strength and qualitative phase composition of mortars stored in Na₂SO₄ solution at temperature 5°C and 20°C has shown large differences of products of corrosion and in the resistance of mortars of different cements (Table 4, 5).



Rys. 5. Wydluzenie beleczek wykonanych z zapraw z cementów z dodatkiem popiołu i żużla.

Fig. 5. Expansion of mortar bars from cements with addition of fly ash and slag.



Rys. 6. Wydluzenie beleczek wykonanych z zapraw z cementów z dodatkiem popiołu, żużla i wapienia.

Fig. 6. Expansion of mortar bars from cements with addition of fly ash, slag and limestone.

16,5% żużla w cementach portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M nie daje jeszcze dobrej odporności zapraw na korozję siarczanową, to już dodatek 33% żużla w cemencie CEM II/B-S, a szczególnie duża zawartość tego składnika w cementach CEM V/A i CEM III/A zapewnia bardzo małe zmiany liniowe zapraw, znacznie mniejsze od 0,5%, która stanowi wartość graniczną podaną w normie PN-B-19707 dla zapraw z cementów odpornych na siarczany.

the same solution at 5°C (Fig. 5). At lowered temperature the mortars of cements CEM II/B-M (S-V) and CEM II/B-M (V-LL) have also been destroyed which have shown high and moderate resistance to corrosion at 20°C (Table 5). When the influence of fly ash on mortars behaviour in the sulphate solution at two temperatures is discussed, one must remember that before curing these mortars in the corrosive solution they were matured at different

The process of destruction of cement mortars due to sulphate corrosion at 20°C is caused by the volume changes linked with formation of ettringite and gypsum (Table 5).

The process of destruction due to the sulphate corrosion at lowered temperature is drastically quicker and is linked simultaneously with volume changes as well as with the loss of cohesion of cement matrix. The mortar expansion is caused by the crystallization of ettringite and gypsum. In case of thaumasite formation the loss of cohesion of cement matrix occurs principally due to the decomposition of C-S-H phase (10).

It is worth stressing the fact of high resistance to sulphate corrosion at lowered temperature the mortars of Portland cement CEM I HSR (2% C₃A), slag cement CEM II/B-S, CEM III/A and composite cement CEM V/A (S-V). The mortars of these cements have shown small linear changes (0.04–0.25%) after a year of sulphate corrosion and a relative strength higher than 80%. However, small resistance is shown by cements with limestone addition and even with the simultaneous addition of fly ash and slag. Also the cement containing 33% of fly ash was quickly destroyed. The results have also shown also a large influence of C₃A content in Portland cement on the resistance to sulphate corrosion at lowered temperature.

The obtained results have shown that the influence of fly ash addition on the resistance to sulphate corrosion depends on temperature. The mortar of fly ash Portland cement CEM II/B-V has shown a very small expansion after 2 year curing in Na₂SO₄ solution at 20°C (Fig. 2). This mortar has been destroyed after 36 weeks of curing in

4.3. Porównanie odporności na korozję siarczanową zapraw przechowywanych w 5°C i w 20°C

Porównano zmiany liniowe, zmiany wytrzymałości oraz jakościowy skład fazowy zapraw przechowywanych przez 1 rok w roztworze Na₂SO₄ w obniżonej i w normowej temperaturze. Porównanie dotyczyło zapraw bezpośrednio po ich zniszczeniu lub po roku przechowywania w roztworze Na₂SO₄. Porównywane wyniki przedstawiono w tablicach 4 i 5. Jakościowy skład fazowy produktów korozji określono na podstawie badań dyfraktometrycznych oraz obserwacji pod mikroskopem skaningowym.

Porównanie zmian liniowych, wytrzymałości i jakościowego składu fazowego zapraw cementowych przechowywanych w roztworze siarczanu sodu w temperaturach 5°C i 20°C wskazują na duże różnice w składzie produktów korozji i odporności zapraw z różnych cementów na korozję siarczanową (tabl. 4, 5).

Proces niszczenia zapraw cementowych w wyniku korozji siarczanowej w temperaturze pokojowej wywołany jest zmianami objętości w wyniku reakcji powstawania ettringitu i gipsu (tabl. 5).

Proces destrukcji w wyniku korozji siarczanowej w obniżonej temperaturze jest znacznie szybszy i związany jest zarówno ze zmianami objętości jak i utratą spójności matrycy cementowej. Ekspansja zaprawy wywołana jest krystalizacją ettringitu i gipsu. W przypadku taumazytu zachodzi utrata spójności matrycy cementowej wywołana głównie rozkładem fazy C-S-H (10).

Należy zwrócić uwagę na dużą odporność na korozję siarczanową w obniżonej temperaturze zapraw z cementu portlandzkiego CEM I HSR (2% C₃A), cementów żuźlowych CEM II/B-S, CEM III/A oraz cementu wieloskładnikowego CEM V/A (S-V). Zaprawy z tych cementów wykazały po roku korozji nieduże zmiany liniowe (0,04–0,25%) oraz wytrzymałość względną przekraczającą 80%. Natomiast małą odporność wykazują cementy z dodatkiem wapienia i to także przy równoczesnym dodatku popiołu lub żuźla. Także cement zawierający 33% popiołu lotnego uległ szybkiemu zniszczeniu. Wyniki badań wykazały

temperatures and had different strength.

It was drastically lower in case of samples cured in water at 5°C.

5. Microstructure of mortars stored in Na₂SO₄ solution at 5°C

The examination of mortar microstructure stored in Na₂SO₄ solution at 20°C was the topic of several papers by the author (23-25). Therefore in this paper a special attention is given to the mortars stored in the corrosive solution at 5°C. The mortars immediately after destruction or after one year of curing in Na₂SO₄ solution were examined.

The microstructure of the mortar of Portland cement CEM I (8% C₃A), which was destroyed in the sulphate solution, was very heterogeneous. C-S-H matrix had numerous microcracks and in this matrix these are the corrosion products: ettringite and gypsum (Fig. 7). The presence of thaumasite was also confirmed which formed practically amorphous clusters (Fig. 8). This phase was also found in the mortar of cement CEM II/B-V.

The mortar of slag Portland cement CEM II/B-S which has shown small expansion had a dense microstructure with numerous microcracks (Fig. 9). A small quantity of ettringite was found and very small content of thaumasite.

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW PRZECHOWYWANYCH W ROZTWORZE Na₂SO₄ W TEMPERATURZE 5°C
THE PROPERTIES OF MORTARS STORED IN Na₂SO₄ SOLUTION AT 5°C

Zaprawa z cementu Mortar of cement	Wydłużenie, % Elongation, %	Temperatura 5°C / Temperature 5°C					
		Wytrzymałość na ściskanie po 1 roku Compressive strength after 1 year			Produkty korozji Corrosion products		
		w wodzie, in water, MPa	w r-rze Na ₂ SO ₄ in Na ₂ SO ₄ solution MPa	Stos. wytrz. na ściskanie Na ₂ SO ₄ /H ₂ O, Strength ratio Na ₂ SO ₄ /H ₂ O, %	Taumazyt Thaumasite	Ettringit / Ettringite	Gips / Gypsum
CEM I (2% C ₃ A)	0,165	91,4	76,5	83,7	o	**	**
CEM I (8% C ₃ A)	Zniszczona Destroyed	74,9	0	0	*	**	**
CEM II/B-V	Zniszczona Destroyed	79,0	0	0	*	***	**
CEM II/B-S	0,250	85,0	68,2	80,2	o	**	*
CEM II/B-LL	Zniszczona Destroyed	51,2	0	0	*	**	***
CEM II/B-M (S-V)	Zniszczona Destroyed	88,0	0	0	*	**	**
CEM II/B-M (V-LL)	Zniszczona Destroyed	61,7	0	0	*	**	***
CEM II/B-M (S-LL)	Zniszczona Destroyed	70,8	0	0	*	**	**
CEM III/A	0,041	71,0	67,6	95,2	-	**	*
CEM V/A	0,110	68,8	57,0	82,9	o	**	**

*** duża zawartość, ** umiarkowana zawartość * mała zawartość o „ślady” - brak
*** high content, ** moderate content * small content o "traces" - lack

również duży wpływ C_3A na odporność cementu portlandzkiego na korozję siarczanową w obniżonej temperaturze. Podobnie jak w przypadku korozji siarczanowej w $20^\circ C$, udział glinianu trójwapniowego w cemencie decyduje o odporności korozyjnej zaprawy.

Wykonane badania wykazały, że wpływ dodatku popiołu na odporność zapraw na korozję siarczanową zależy od temperatury. Zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V wykazała bardzo małą ekspansję po 2 latach przechowywania w roztworze Na_2SO_4 w temperaturze $20^\circ C$ (rys. 2). Ta sama zaprawa uległa zniszczeniu po 36 tygodniach przechowywania w roztworze korozyjnym w temperaturze $5^\circ C$ (rys. 5). Zniszczeniu w obniżonej temperaturze uległy również zaprawy z cementów CEM II/B-M (S-V) i CEM II/B-B (V-LL), wykazujące odpowiednio dużą i umiarkowaną odporność korozyjną w temperaturze pokojowej (tabl. 5). Przy porównywaniu wpływu dodatku popiołu na zachowanie się zapraw w roztworze siarczanu sodu w różnych temperaturach trzeba jednak zwrócić uwagę, że przed poddaniem ich działaniu korozyjnej-

Tablica 5 / Table 5

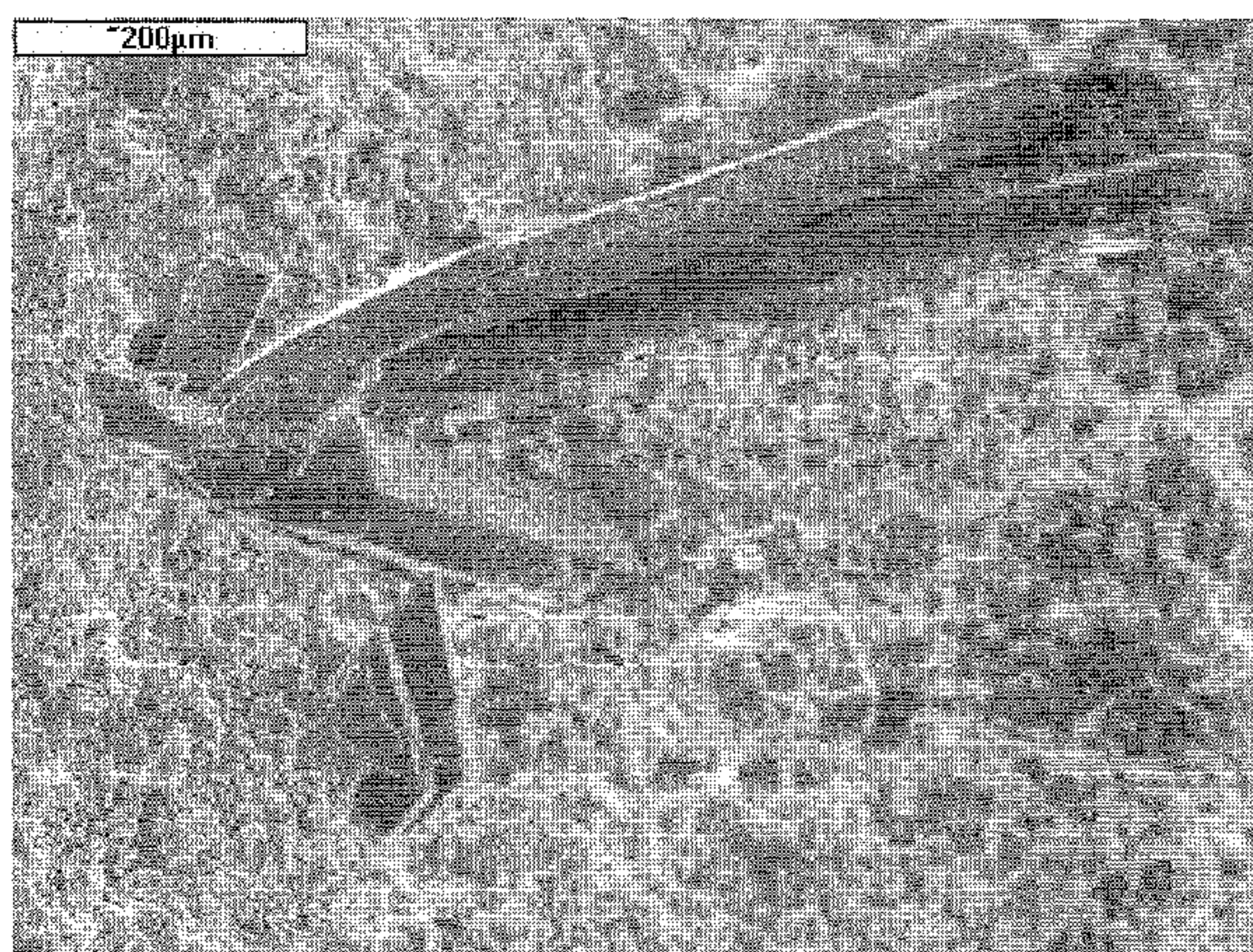
WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW PRZECHOWYWANYCH W ROZTWORZE Na_2SO_4 W TEMPERATURZE $20^\circ C$
THE PROPERTIES OF MORTARS STORED IN Na_2SO_4 SOLUTION AT $20^\circ C$

Zaprawa z cementu Mortar of cement	Temperatura $20^\circ C$ / Temperature $20^\circ C$						
	Wydłużenie Elongation %		Wytrzymałość na ściskanie po 2 latach Compressive strength after 2 years			Produkty korozji po 2 latach Corrosion products after 2 years	
	Po 1 roku After 1 year	Po 2 latach After 2 years	w wodzie, in water, MPa	w r-zce Na_2SO_4 , in Na_2SO_4 solution, MPa	Stosunek wytrz. na ściskanie (Na_2SO_4/H_2O) Strength ratio (Na_2SO_4/H_2O) %	Ettringit / Ettringite	Gips / Gypsum
CEM I (2% C_3A)	0,248	1,022	81,6	56,2	67,2	**	**
CEM I (8% C_3A)	0,825	Zniszczona Destroyed	75,8	0	0	**	**
CEM II/B-V	0,021	0,027	83,7	67,1	80,2	*	*
CEM II/B-S	0,069	0,260	79,1	61,1	77,2	**	*
CEM II/B-LL	1,388	2,679	49,6	23,7	47,8	**	***
CEM II/B-M (S-V)	0,029	0,046	79,0	62,9	79,6	**	*
CEM II/B-M (V-LL)	0,450	1,065	73,3	50,8	69,3	**	**
CEM II/B-M (S-LL)	0,654	Zniszczona Destroyed	67,1	0	0	**	**
CEM III/A	0,015	0,036	73,2	61,7	84,3	*	*
CEM V/A	0,010	0,019	76,1	67,0	88,1	*	*

*** duża zawartość, ** umiarkowana zawartość * mała zawartość o „ślady” - brak
*** high content, ** moderate content * small content o “traces” - lack

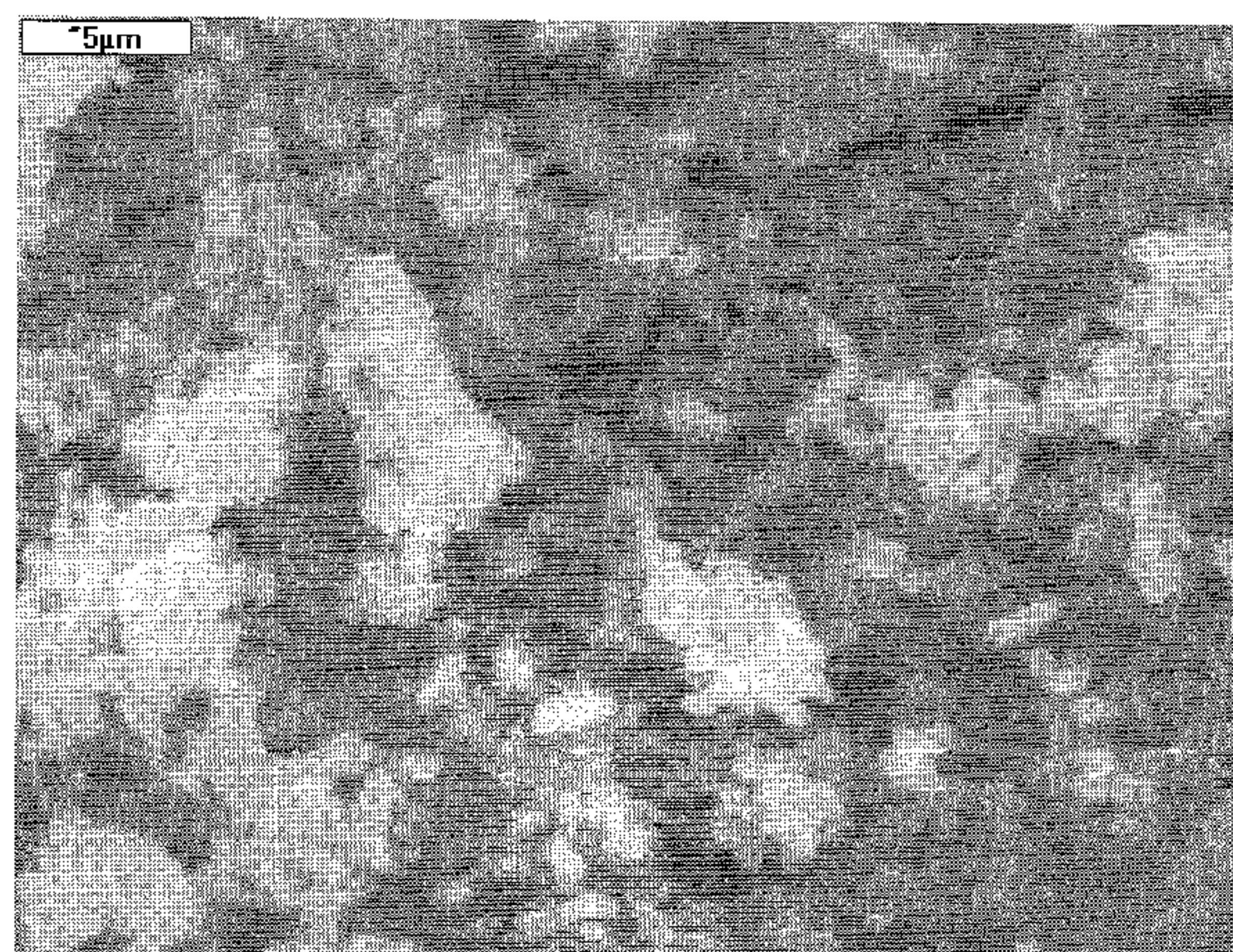
A particularly high degree of destruction of cement matrix was found in the destroyed mortars of cements CEM II/B-LL and CEM II/B-M (S-LL). Several clusters of ettringite (Fig. 10) and gypsum crystals were found. Small clusters of thaumasite were found, too (Fig. 11).

Cement matrix in the mortar of mortar of CEM V/A independently of small expansion after one year of curing in Na_2SO_4 solution has shown several microcracks. A large content of gypsum and ettringite and small of thaumasite was found.



Rys. 7. Zaprawa z cementu CEM I (8% C_3A) po zniszczeniu. Gips w matrycy.

Fig. 7. Mortar of CEM I (8% C_3A) after destruction. Gypsum in C-S-H matrix.



Rys. 8. Zaprawa z cementu CEM I (8% C_3A) po zniszczeniu. Drobne kryształy taumazytu.

Fig. 8. Mortar of cement CEM I (8% C_3A) after destruction. Small crystals of thaumasite.

mu dojrzewały one w różnych temperaturach i wykazywały różną wytrzymałość.

Duża odporność zaprawy z cementu wieloskładnikowego CEM V/A, zawierającego 52% dodatku popiołu i żużla na korozję w obniżonej temperaturze jest prawdopodobnie wynikiem:

- ograniczonej ilości uwodnionych glinianów i glinożelazianów wapniowych, niezbędnych do procesów tworzenia się ekspansywnych soli ettringitu i gipsu,
- korzystnego wpływu dodatku żużla na odporność zaprawy na korozję taumazytową, co zostało opisane powyżej.

5. Obserwacje zapraw przechowywanych w roztworze Na_2SO_4 w 5°C w mikroskopie skaningowym

Badania mikrostruktury zapraw przechowywanych w roztworze Na_2SO_4 w temperaturze 20°C były przedmiotem licznych publikacji autora (23-25). Dlatego też w niniejszej pracy przedmiotem szczególnej uwagi były zaprawy poddane korozji w temperaturze 5°C . Badano wybrane zaprawy bezpośrednio po zniszczeniu lub po 1 roku przechowywania w roztworze Na_2SO_4 .

Mikrostruktura zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I (8% C_3A), która uległa zniszczeniu w roztworze siarczanu jest bardzo niejednorodna. Dominuje faza C-S-H z dużą ilością mikrospękań oraz produkty korozji; ettringit i gips (rys. 7). Stwierdzono również pewne ilości taumazytu występującego w postaci charakterystycznych słabo wykrystalizowanych ziarnistych skupisk (rys. 8). Zaprawa z cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V, która również uległa zniszczeniu w roztworze Na_2SO_4 , wykazuje podobną budowę.

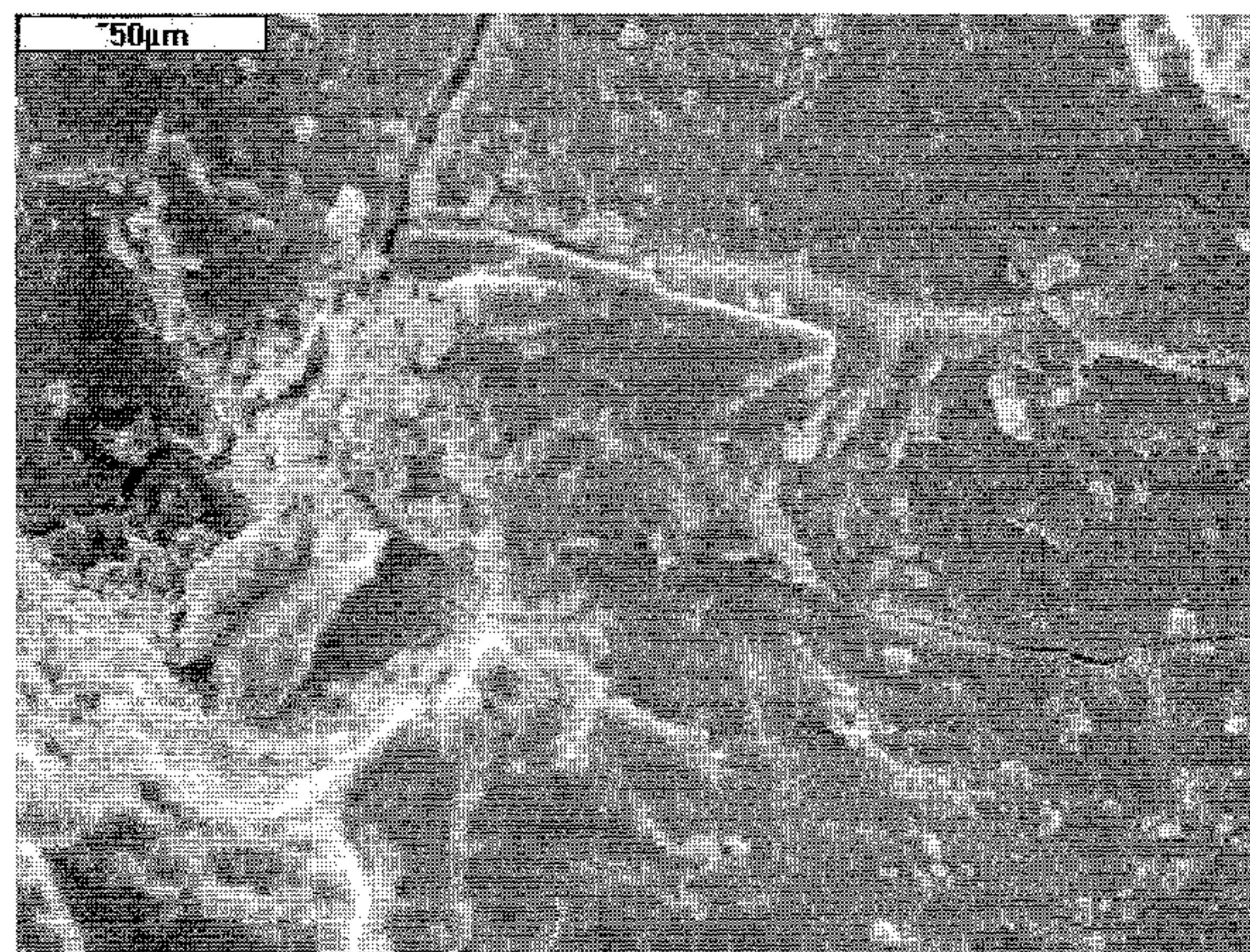
Zaprawa z cementu portlandzkiego żużlowego CEM II/B-S, która wykazała małą ekspansję, posiada gęstą mikrostrukturę z licznymi mikrospękaniami (rys. 9). Stwierdzono małe ilości ettringitu i taumazytu.

Szczególnie duży stopień destrukcji matrycy cementowej zaobserwowano w zniszczonych w roztworze siarczanu sodu zaprawach z cementów zawierających w swoim składzie zmielony wapień, tj. CEM II/B-LL i CEM II/B-M (S-LL). Obserwowano duże ilości ettringitu (rys. 10) i gipsu. Stwierdzono również pewne ilości taumazytu (rys. 11).

Matryca zaprawy z cementu CEM V/A, pomimo małej zmiany wymiarów liniowych po roku przechowywania w roztworze Na_2SO_4 , wykazuje wyraźne zniszczenia w postaci licznymi mikrospękań. Stwierdzono dość duże ilości gipsu i ettringitu oraz małe ilości taumazytu.

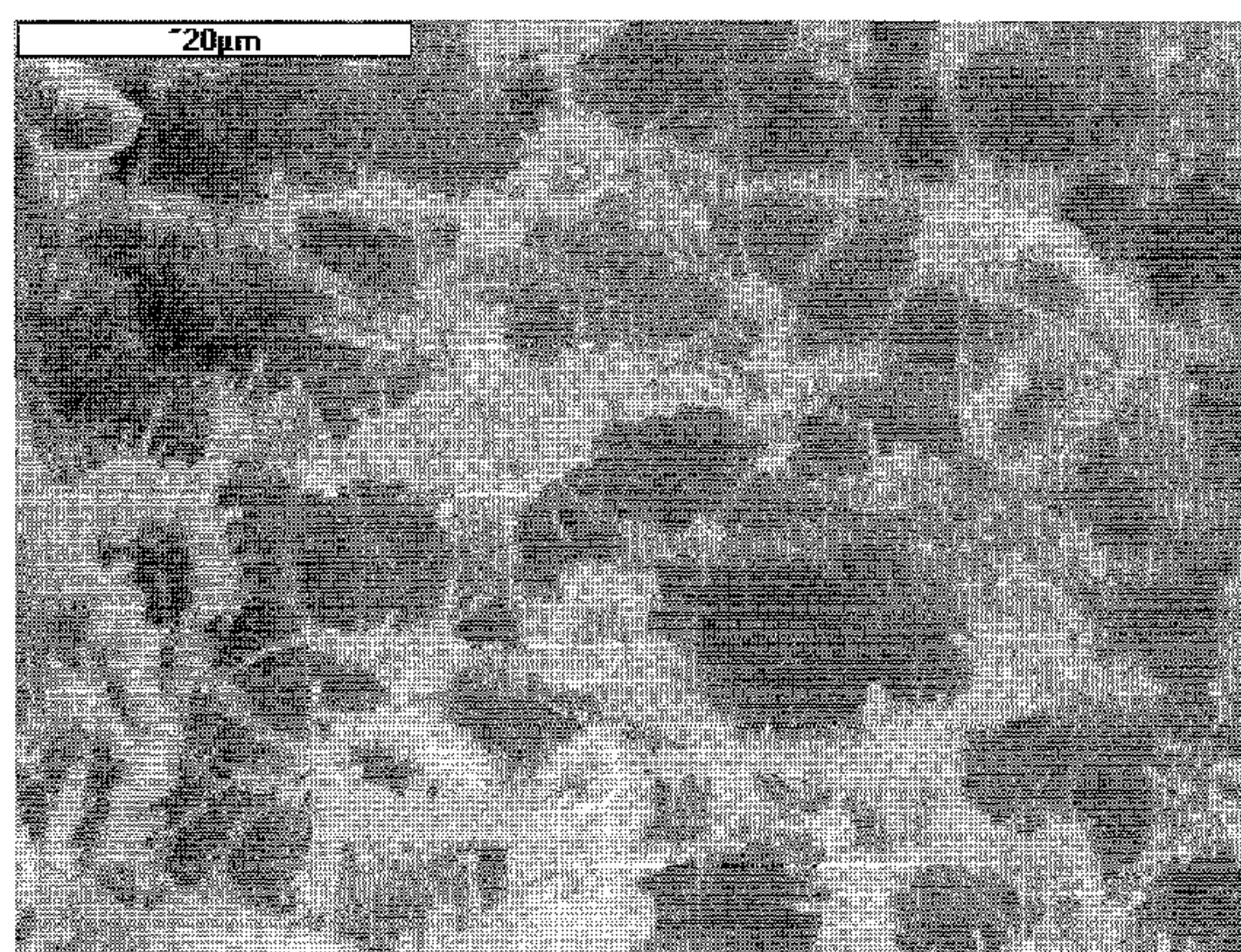
6. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:



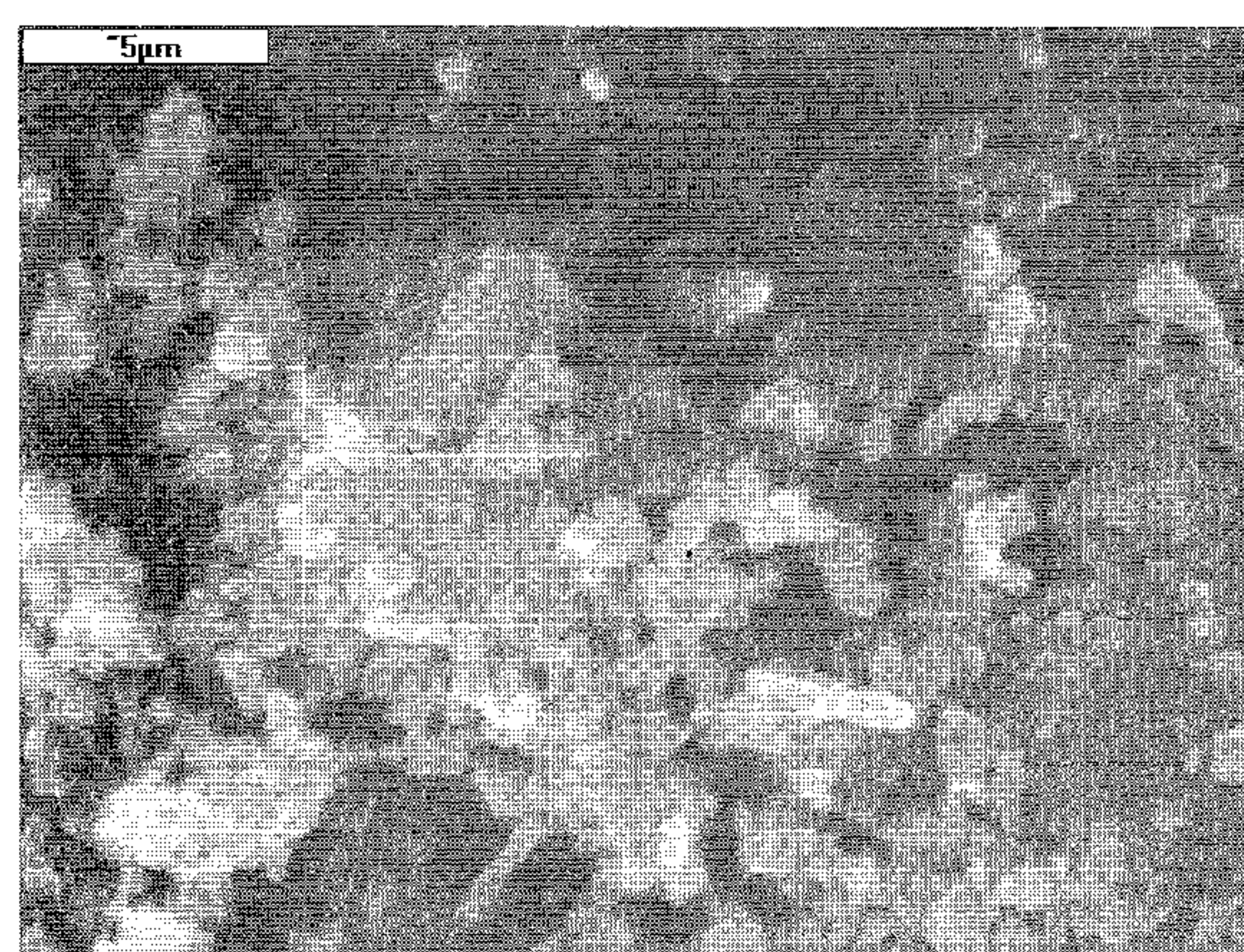
Rys. 9. Zaprawa z cementu CEM II/B-S. Zwarty żel C-S-H z mikrospękaniami.

Fig. 9. Mortar of cement CEM II/B-S. Dense C-S-H matrix with microcracks.



Rys. 10. Zaprawa z cementu CEM II/B-LL po zniszczeniu. Skupisko kryształów ettringitu.

Fig. 10. Mortar of cement CEM II/B-LL after destruction. Nest of ettringite.



Rys. 11. Zaprawa z cementu CEM II/B-LL po zniszczeniu. Skupisko drobnych kryształów taumazytu.

Fig. 11. Destroyed mortar of CEM II/B-LL. Clusters of thaumasite.

1. Wyniki badań zapraw wykonanych z cementów z różnymi dodatkami mineralnymi wykazały, że rodzaj i ilość dodatku mają bardzo duży wpływ na odporność na korozję siarczanową zapraw cementowych w różnych temperaturach.

2. Badania wykazały, że dodatek wapienia nie zwiększa odporności zapraw cementowych na korozję siarczanową w obniżonej temperaturze. Wszystkie badane zaprawy wykonane z cementów z dodatkiem wapienia uległy zniszczeniu w roztworze siarczanu sodu.

3. Przeprowadzone badania wykazały bardzo korzystny wpływ dodatku granulowanego żużla wielkopieczowego na odporność zapraw cementowych na korozję siarczanową w temperaturze 5°C. Zaprawy z cementu CEM II/B-S, a szczególnie z CEM III/A, wykazały nieduże zmiany liniowe i małe spadki wytrzymałości po przechowywaniu przez 52 tygodnie w roztworze siarczanu sodu.

4. Wykonane badania wykazały, że wpływ dodatku popiołu na odporność korozyjną zapraw zależy od temperatury, w jakiej przechowywano badane zaprawy. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych w 20°C, dodatek popiołu krzemionkowego nie zwiększył odporności zapraw cementowych na korozję siarczanową w temperaturze 5°C.

5. Wyniki badań wykazały duży wpływ C₃A na odporność zapraw z cementu portlandzkiego na korozję siarczanową w obniżonej temperaturze. Podobnie jak w przypadku korozji siarczanowej w 20°C, udział glinianu trójwapieniowego w cemencie decyduje o odporności korozyjnej zaprawy.

Literatura / References

1. M. E. Gaze, *Cem.Concr.Res.*, vol. 27, s. 259-265, (1997).
2. S. A. Hartshorn, *Cem.Concr.Res.*, vol. 29, s. 1331-1340, (1999).
3. S. A. Hartshorn, *Adv.Cem.Res.*, vol.13, no 1, s. 31-46, (2001).
4. J. Małolepszy, R. Mróz, *Cement-Wapno-Beton*, nr 6, s. 265-269, (2002).
5. J. Małolepszy, R. Mróz, *XLIX Konferencja Naukowa "Krynica 2003*, t. 3, s.187-196. Warszawa-Krynica, 14-19.09.2003.
6. D. W. Hobbs, M.G. Taylor, *Cem.Concr.Res.*, vol. 30, s.529, (2000).
7. J. H. P. van Aardt, S. Visser, *Cem.Concr.Res.*, vol. 5, s.225-232, (1975).
8. J. H. P. van Aardt, *ICCC Rio de Janeiro*, Supplementary Paper III-25, s. 250-259. Rio de Janeiro, 1986.
9. J. Bensted, S.R. Varma S, *Silicates Industriels*, vol. 38, s. 29, (1973).
10. J. Bensted, "Thaumasite sulphate attack - its scientific background and ramifications in construction". *International Conference: Science of cement and Concrete*, p. 189-198. Cracow, June 20-21, (2001).
11. J. Bensted, "Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes", *Z-K-G International*, vol. 53, no 12, s. 704-709, (2000).
12. T. Vuk i in., *Cem.Concr.Res.*, vol. 32, s. 943-948, (2002).
13. J. Bensted, *Word Cement*, vol. 29, s. 102-105, (1998).
14. J. Bensted, *Cement-Wapno-Beton*, nr 1, s. 14-16, (2000).
15. N. J. Crammond, M.A. Halliwell, "Assesment of the conditions required for the thaumasite form of sulphate attack", *Artykuł w: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.). Mechanisms of Chemical Degradation of Cement Based Systems*. E&FN Spon, London, pp. 193-200, 1997.
16. Department of Environment, Transport and the Regions, "The thaumasite form of sulfate attack. Risks, diagnosis, remedial works and gu-

6. Conclusions

From the experimental results the following conclusions can be drawn:

1. The examination of mortars has shown that the quantity and the kind of mineral addition have great influence on their resistance to sulphate corrosion at different temperature.

2. The research has shown that the addition of limestone does not increase the resistance of mortars to sulphate corrosion at lowered temperature. All mortars of cement with limestone addition were destroyed.

3. It was confirmed that granulated blast furnace slag has a very favourable influence on sulphate resistance of mortars at 5°C. Mortars of CEM II/B-S, and particularly of CEM III/A, have shown a small strength decrease and small expansion after 52 weeks of storage in Na₂SO₄ solution.

4. It was found that the addition of fly ash on mortars resistance to sulphate corrosion depends on temperature. In contradiction to the results at 20°C the addition of siliceous fly ash does not increase the resistance of mortars at 5°C. These mortars, before immersion in Na₂SO₄ solution, were stored in water also at 5°C.

5. Results of investigations have shown great influence of C₃A on sulphate resistance of Portland cement mortars. Alike to sulphate corrosion at 20°C, tricalcium aluminate content has decisive influence on corrosion resistance of mortar.

idance on new constructions". Report of the TEG published by DETR. London, 1999.

17. EN 197-1:2000, Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements".

18. PN-EN 197-1:2002, Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

19. PN-B-19707:2003 "Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i ocena zgodności".

20. prENV 196-XX:1995, "Determination of the resistance of cements to attack by sulphate solution or by sea water."

21. PN-EN 206-1:2003 "Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność".

22. S. Chłędzyński, "Odporność cementu na agresję siarczanową w świetle badań długoterminowych". *Konferencja "Dni Betonu"*, s. 441-456, Wiśła, 11-13.10.2004.

23. S. Chłędzyński, *Praca doktorska: "Ocena odporności na agresję siarczanową nowych rodzajów cementów w świetle nowelizowanych polskich norm cementowych PN-EN"*. AGH, Kraków 2000.

24. S. Chłędzyński, "Ocena odporności na agresję siarczanową nowych rodzajów cementów w świetle nowelizowanych polskich norm cementowych PN-EN". *"Cement-Wapno-Beton"*, nr 6, s. 244-254, (2000).

25. S. Chłędzyński, "Przydatność nowych procedur badawczych CEN do oceny trwałości betonu". *Cement-Wapno-Beton*, nr 3, s. 101-106, (2002).