

# **Efektywność transportu jonów chlorkowych w betonie zawierającym kruszywo z recyklingu poddanym cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli**

## **Performance of the chloride ions transport in recycled concrete via salt-freezing coupling**

**Kairong Jin<sup>1,2,3,4</sup>, Xiaojing Zhang<sup>1,2,3,4</sup>, Dezhi Wang<sup>1,2,3,4,\*</sup>, Jian Wang<sup>2,3,4</sup>**

<sup>1</sup>School of Civil & Water Conservancy Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, PR China

<sup>2</sup>Engineering Research Center for Efficient Utilization of Modern Agricultural Water Resources in Arid Regions, Ministry of Education, Yinchuan, Ningxia 750021, PR China

<sup>3</sup>Ningxia Center for Research on Earthquake Protection and Disaster Mitigation in Civil Engineering, Yinchuan, Ningxia 750021, PR China

<sup>4</sup>Engineering Technology Research Center of Water-Saving and Water Resource Regulation in Ningxia, Yinchuan, Ningxia 750021, PR China

\*Corresponding author: Dezhi Wang, e-mail: wangdzh@nxu.edu.cn

### **Streszczenie**

Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli to jeden z podstawowych czynników wpływających na trwałość betonu z kruszywem z recyklingu. Zbadanie efektywności transportu jonów chlorkowych w betonie zawierającym kruszywo pochodzące z przetwarzania odpadów betonowych jest kluczowe dla określenia odporności tego typu betonów na korozję chlorkową. Celem niniejszej pracy było zbadanie zjawisk migracji i wiązania jonów chlorkowych w betonie z recyklingu narażonym na korozję mrozową w środowisku soli. Mikrostrukturę betonu z recyklingu oceniono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM], a proces migracji jonów chlorkowych zasymulowano z wykorzystaniem oprogramowania komputerowego COMSOL. Wyniki wskazują, że w przypadku betonów z kruszywem z recyklingu poddanych badaniu mrozoodporności w 3% roztworze NaCl, uszkodzenia wynikające z korozji mrozowej są poważniejsze niż w przypadku próbek zanurzonych w wodzie. Zawartość wolnych jonów chlorkowych w betonach z recyklingu poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w wodzie w minimalnym stopniu zależała od zawartości popiołu lotnego [NF] i stopnia zastąpienia naturalnego kruszywa grubego [NCA] kruszywem grubym pochodzącym z recyklingu [RCA]. Gdy cykle zamrażania i rozmrażania prowadzono w 3% roztworze NaCl, zwiększenie zawartości popiołu lotnego w mieszance przy stałym udziale kruszywa RCA skutkowało najpierw zmniejszeniem, a następnie wzrostem zawartości wolnych jonów chlorkowych oraz zdolności wiązania jonów chlorkowych w betonie. Beton z recyklingu zawierający w spoiwie 15%

### **Summary**

Salt-freezing coupling is one of the main factors affecting the durability of recycled concrete. Investigating the chloride ion transport performance in recycled concrete containing recycled aggregate is essential to clarify the resistance of recycled concrete to chloride ion erosion due to the use of recycled aggregate produced from waste concrete. The objective of this paper is to investigate the migration behaviors and binding characteristics of chloride ions in recycled concrete, which were exposed to the salt-freezing coupling environment. The microstructure of the recycled concrete was conducted through scanning electron microscope (SEM), while the process of chloride ions migration was simulated by COMSOL software. The results indicated that the degree of recycled concrete, prepared by recycled coarse aggregate [RCA] and different particle size fly ash [NF], frost damage was higher in a 3% NaCl solution compared to water. The contents of free chloride ions in recycled concrete subjected to freezing-thawing [F-T] cycle in water was minimally influenced by the NF content or the replacement rate of RCA. Under F-T conditions in a 3% NaCl solution, increasing the NF content at the same replacement rate of RCA results in a decreasing-then-increasing trend in both the free chloride ion content and the chloride ion binding capacity in the concrete. Recycled concrete containing 15% NF had a superior salt frost resistance compared to recycled concrete without NF or with ultrafine fly ash [SF]. With the replacement rates of RCA increasing, the contents of free chloride ions rose, the salt resistance of recycled concrete decreased. Using Fick's second law, the chloride ion diffusion

popiołu lotnego [NF] cechował się lepszą odpornością na korozję mrozową w obecności soli od betonu pozbawionego popiołu NF oraz betonu zawierającego ultradrobny popiół lotny [SF]. Wraz ze wzrostem udziału kruszywa z recyklingu, zawartość wolnych jonów chlorkowych wzrastała, a odporność na korozję chlorkową betonu z recyklingu ulegała pogorszeniu. Korzystając z drugiego prawa Ficka, współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych obliczono za pomocą oprogramowania MATLAB, a następnie w programie COMSOL dokonano symulacji, która dobrze odzwierciedla mechanizm dyfuzji chlorków w betonie z recyklingu

**Słowa kluczowe:** beton z recyklingu; zamrażanie w roztworze soli; zawartość jonów chlorkowych; zdolność wiązania jonów chlorkowych; symulacja COMSOL

coefficient was calculated using MATLAB, and COMSOL software simulation accurately portrayed the diffusion state of free chloride ions in the recycled concrete

**Keywords:** recycled concrete, salt-freezing; chloride ion content, chloride ion binding capacity, COMSOL simulation

## 1. Wprowadzenie

Beton jest materiałem wykorzystywanym powszechnie w budownictwie, a roczna produkcja odpadów betonowych przekracza miliard ton (1). Powstające odpady betonowe nie tylko zajmują cenne połacie terenu, ale również zanieczyszczają środowisko, co stoi w sprzeczności z założeniami polityki zrównoważonego rozwoju i gospodarki zasobami. Jednym ze sposobów wykorzystania betonu odpadowego jest przetwarzanie go na kruszywo grube z recyklingu [RCA, z ang. Recycled Coarse Aggregate]. Może ono częściowo [w przynajmniej 15%] lub całkowicie zastąpić naturalne kruszywo grube [NCA, z ang. Natural Coarse Aggregate] w procesie produkcji nowego betonu, nazywanego betonem z recyklingu (2). Stwarza to możliwość odpowiedzialnego zagospodarowania odpadów betonowych i promuje zrównoważone, przyjazne środowisku podejście do praktyk budowlanych. Jednakże, ze względu na różnice pomiędzy właściwościami RCA i NCA, podczas stosowania kruszywa z recyklingu do produkcji betonu należy wziąć pod uwagę jego wpływ na trwałość kompozytu.

Biorąc pod uwagę cały cykl życia konstrukcji betonowych, do dwóch głównych przyczyn pogorszenia ich właściwości użytkowych zaliczyć można uszkodzenia wywołane przez cykliczne zamrażanie i rozmrażanie [F-T, z ang. freeze-thaw] oraz korozję chlorkową (3). Jony chlorkowe mogą występować w betonie w trzech postaciach (4): I. jako wolne jony obecne w porach betonu; II. w formie związanej chemicznie poprzez reakcję z  $C_3A$  obecnym w cemencie, prowadzącą do utworzenia soli Friedla o niskiej rozpuszczalności; III. poprzez nieodwracalny proces fizycznej adsorpcji na produktach hydratacji. W regionach o zimnym klimacie, w których jony chlorkowe stanowią jeden z czynników środowiskowych na jakie narażony jest beton podczas użytkowania, ich dyfuzja w głąb matrycy kompozytu ulega przyspieszeniu. Gerard i in. (5) wykazali, że powstawanie uszkodzeń wywołanych korozją mrozową skutkuje znacznym zwiększeniem szybkości dyfuzji jonów chlorkowych w betonie. Li Lin i in. (6) odkryli, że ilość jonów chlorkowych penetrujących strukturę betonu wzrasta wraz ze wzrostem ich stężenia w roztworze, w którym zanurzony jest materiał. Również Mohammed i in. (7) wykazali, że wzrost stężenia chlorków

## 1. Introduction

Concrete is an extensively used building material in civil engineering, with an annual production of over one billion tons of waste concrete (1). However, the generation of waste concrete not only occupies valuable land resources but also causes environmental pollution, which is against the goals of resource conservation and sustainable green development. One possible way to utilize waste concrete is by crushing and processing it into recycled coarse aggregates [RCA]. These can partially [at least 15 %] or entirely replace natural coarse aggregates [NCA] in producing new concrete, referred to as recycled concrete (2), which offers significant potential for the responsible use of waste concrete materials, and can promote a more sustainable, eco-friendly approach to construction practices. However, due to the different properties of RCA compared to NCA, the durability of concrete should be considered when using RCA in concrete production.

During the service life of concrete, the two main reasons for the degradation of its structural performance are freezing-thawing [F-T] damage, as well as chloride ion erosion (3). Chloride ions exist in concrete in three different ways (4): I. as free chloride ions within the pores of concrete; II. through chemical reactions with  $C_3A$  in cement, and forming low-solubility Friedel's salt, which exists in a chemically combined form; III. through an irreversible adsorption process by the hydration products of cementitious materials, which exists in a physically adsorbed form. In cold regions where chloride ions were present in the concrete service environment, the diffusion of chloride ions in the concrete was accelerated. Gerard et al. (5) conducted the impact of F-T damage on the diffusion properties of chloride ions in concrete, and revealed that F-T damage significantly increased the diffusion rate of chloride ions in concrete. Li Lin et al. (6) discovered that the content of chloride ions penetrating the concrete increased with an increase in the concentration of chloride ions in the soaking solution. Mohammed et al. (7) revealed that elevating the chloride salt concentration in the environment surrounding the concrete also increased the rate of chloride ion transportation within the concrete, leading to an increase in free chloride ion content. Free chloride ions in concrete are the primary

w środowisku otaczającym beton zwiększa szybkość ich transportu w głąb matrycy, co prowadzi do wzrostu zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie. Obecność wolnych jonów chlorkowych jest podstawowym czynnikiem odpowiadającym za korozję stali zbrojeniowej. Częściowe zastąpienie cementu dodatkami mineralnymi może jednak wpłynąć korzystnie na strukturę porowatości w betonie, spowalniając transport jonów chlorkowych w głąb matrycy.

Dodatek popiołu lotnego [NF] skutecznie poprawia odporność betonu na korozję chlorkową. Wpływ morfologii ziaren NF, efektu wypełniacza oraz reakcji pucolanowej uważa się powszechnie za najważniejsze czynniki przyczyniające się do poprawy odporności betonu na działanie chlorków (8). Badania wykazały, że wprowadzenie popiołu lotnego skutkuje zmniejszeniem średnicy zastępczej i zamknięciem mikroporów w betonie, co przekłada się na zmniejszenie współczynnika dyfuzji chlorków, zwiększenie odporności betonu na ich wnikanie, a w konsekwencji na zmniejszenie zawartości wolnych jonów chlorkowych. Cheewaket i in. (9) wyznaczyli zawartość wolnych jonów chlorkowych rozpuszczalnych w wodzie oraz całkowitą zawartość jonów chlorkowych rozpuszczalnych w kwasie dla betonów zawierających od 0% do 50% popiołu lotnego w spoiwie. Wraz ze wzrostem zawartości NF wzrastała zdolność betonu do wiązania jonów chlorkowych, a zawartość wolnych chlorków spadała, co opóźniało korozję stali zbrojeniowej. Badania Somny i in. (10) oraz Lotfy i in. (11) wykazały, że przepuszczalność jonów chlorkowych w betonie z recyklingu maleje wraz ze wzrastającym dodatkiem NF. Limbachiya i in. (12) odkryli, że stopniowa zamiana kruszywa naturalnego na kruszywo pochodzące z recyklingu prowadzi do znacznego zmniejszenia odporności betonu na korozję chlorkową, a zawartość popiołu lotnego ma istotny wpływ na przepuszczalność jonów chlorkowych. Częściowe zastąpienie cementu dodatkami mineralnymi może więc spowolnić korozję stali zbrojeniowej (13,14) i poprawić odporność betonu na korozję chlorkową poprzez zmniejszenie zawartości wolnych jonów chlorkowych i spowolnienie dyfuzji chlorków w betonie. Wykorzystanie oprogramowania komputerowego do symulacji właściwości transportowych betonu pozwala dodatkowo na zrozumienie mechanizmu odpowiedzialnego za transport jonów chlorkowych w matrycy betonowej.

W celu przygotowania modelowego profilu transportu jonów chlorkowych w betonie, niestacjonarną dyfuzję chlorków opisano wykorzystując drugie prawo Ficka. Pod uwagę wzięto czynniki takie jak wskaźnik wodno-cementowy, wilgotność względna, temperatura, obciążenia zewnętrzne, stopień zastąpienia kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem pochodzącym z recyklingu [RCA] oraz zawartość dodatków mineralnych. Oprogramowanie COMSOL wykorzystano do stworzenia profilu transportu jonów chlorkowych w betonie poprzez zbudowanie właściwego modelu geometrycznego oraz zadanie innych warunków brzegowych, takich jak współczynnik dyfuzji jonów. Metoda ta pozwoliła na zasympulowanie zmian w stężeniu jonów chlorkowych w betonie w funkcji głębokości. Wei Wei i in. (15) użyli oprogramowania COMSOL do symulacji procesu migracji jonów chlorkowych w modelowym betonie z uwzględnieniem losowego rozmieszczenia kruszywa. Autorzy modelu stwierdzili, że stężenie chlorków w cieczy poro-

factor of steel corrosion, but partially replacing cement with mineral mixtures can improve the pore structure of concrete and then inhibit the transport of chloride ions within it.

The addition of fly ash [NF] to concrete effectively enhances its resistance to chloride ion erosion. The micro-filling effect, pozzolanic reaction, and morphology effect of NF are commonly regarded as important factors in improving the resistance of concrete to chloride ion erosion (8). Researches indicated that NF in concrete has a filling effect and secondary hydration effect, refining and blocking the micropores within the concrete, the improvement to the microstructure of concrete reduces chloride ion diffusion coefficients, increases the resistance of concrete to chloride ion permeation and subsequently decreases the free chloride ion content. Cheewaket et al. (9) determined the free chloride ion and total chloride ion content in concrete containing NF with replacement rates ranging from 0 % to 50 % by water-soluble and acid-soluble methods, respectively. As the NF content increased, the chloride ion binding capacity increased, and the free chloride ion content decreased, subsequently delaying the corrosion of steel reinforcement. Researches by Somna et al. (10) and Lotfy et al. (11) indicated that the permeability of chloride ions in recycled concrete decreased as the amount of NF added increased. Limbachiya et al. (12) discovered that an increasing replacement rate of RCA led to a significant decrease in the resistance of concrete to chloride ion erosion, with NF content having a significant impact on chloride ion permeability. Therefore, partially replacing cement with mineral mixtures can delay the corrosion of steel reinforcement (13,14), improve the resistance of concrete to chloride ion erosion by reducing the free chloride ion content and hindering the migration of chloride ions within concrete. Additionally, using software to simulate the transport performance of chloride ions in concrete is an effective approach for understanding the chloride transport in concrete.

To model the chloride ion transport profile in the concrete, the unsteady state diffusion of chloride ions was evaluated using Fick's second law. Factors such as the water-to-cement ratio, relative humidity, temperature, external loads, replacement rates of RCA, and dosage of mineral admixtures were all considered, and a chloride ion transport model was conducted. The COMSOL software was applied to solve the chloride ion transport model by building a geometric model and inputting other boundary parameters such as the ion diffusion coefficient. The method allowed for a simulation of the concentration changes of chloride ions at various depths in the concrete. Wei Wei et al. (15) used the software COMSOL to simulate the migration of chloride ions in a concrete model comprising randomly distributed aggregates, and revealed that the chloride concentration in the pore solution decreased as the erosion depth increased, with a high degree of agreement with experimental data. Xia et al. (16) employed the relevant mathematical module of the COMSOL software to study the central normal section of the chloride ion erosion surface. A two-dimensional model with dimensions of 100 × 100 mm<sup>2</sup> was created to establish a migration model of chloride ions under the influence of F-T cycles. The chloride ion concentration under different chloride salt solution concentrations of different salt F-T cycles



wej zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od powierzchni próbki, wykazując dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Xia i in. (16) wykorzystali właściwie dobrany moduł matematyczny dostępny w oprogramowaniu COMSOL do zbadania procesu wnikania jonów chlorkowych w warstwę przypowierzchniową betonu. W celu zasymulowania transportu jonów chlorkowych w betonie poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu wykonano dwuwymiarowy model o wymiarach 100 × 100 mm. Uzyskane metodą numeryczną wartości stężenia jonów chlorkowych w betonie poddawanych zamrażaniu w różnych warunkach i w obecności roztworów chlorków o różnych stężeniach wykazały dobrą zgodność z wynikami otrzymanymi doświadczalnie. Badania naukowe potwierdzają, że oprogramowanie COMSOL to przydatne narzędzie, które można wykorzystać do określenia przepuszczalności betonu względem jonów chlorkowych w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania. Znaczna część z opublikowanych dotychczas prac skupiała się na betonach wyprodukowanych z użyciem naturalnego kruszywa grubego [NCA]. W miarę postępującego rozwoju infrastruktury, dostępność zasobów naturalnych, takich jak piasek czy kruszywa grube staje się coraz bardziej ograniczona. Wiele konstrukcji betonowych podlega zarazem rozbiórce, co prowadzi do powstawania znacznej ilości odpadów budowlanych. Wprowadzenie do nowych mieszanek kruszywa uzyskanego z recyklingu odpadów betonowych pochodzących z rozbiórki budynków lub elementów infrastruktury stało się częścią strategii ograniczenia zużycia zasobów naturalnych. Jednakże, w celu zastosowania betonu zawierającego kruszywo z recyklingu [RCA] na szeroką skalę, konieczne jest jak najdokładniejsze oszacowanie jego trwałości, szczególnie w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania w środowisku jonów chlorkowych, które może prowadzić do uszkodzenia betonu. Zbadanie przy użyciu oprogramowania COMSOL efektywności transportu jonów chlorkowych w betonie z kruszywem RCA w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania może dostarczyć cennych wskazówek, które pomogą w dalszym rozwoju zrównoważonych praktyk budowlanych.

W przedstawionej pracy, wykorzystując wyniki uzyskane eksperymentalnie oraz symulację komputerową, zbadano odporność betonu z recyklingu na wnikanie jonów chlorkowych w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania w środowisku dwóch cieczy – wody oraz 3% roztworu NaCl. Przeanalizowano zarówno wpływ zawartości popiołu lotnego [NF], jak i stopnia zastąpienia kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA] na przepuszczalność oraz zdolność do wiązania jonów chlorkowych w betonie z recyklingu. Ponadto, przy użyciu oprogramowania COMSOL, wykonano model transportu jonów chlorkowych w betonie zawierającym kruszywo RCA.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

Cementem [C] wykorzystanym w badaniach był cement portlandzki klasy 42,5 R zgodny z chińską normą GB 175-2007. Ultradrobny popiół lotny [SF] przygotowano poprzez zmielenie w młynku plane-

was obtained and compared to experimental measurements, which was concluded that the salt F-T cycle results were in a well agreement with the numerical simulation results. COMSOL is a useful software tool that can be utilized to investigate the performance of chloride ions in concrete under F-T cycle conditions, as supported by research studies. Much of the focus in these investigations has been on concrete production using NCA. As infrastructure development progresses, the availability of natural resources such as sand and aggregates becomes increasingly limited. Many facilities constructed with concrete are being dismantled, resulting in a significant amount of construction waste. Incorporating RCA obtained from demolished buildings or other infrastructure into new concrete mixtures has emerged as a strategy to alleviate the depletion of natural resources. However, for the large-scale application of concrete with RCA, it is essential to thoroughly evaluate its durability, particularly concerning chloride ion erosion and F-T damage. F-T cycles can cause damage to concrete, especially when coupled with the presence of chloride ions. Investigating the transport performance of chloride ions in concrete with RCA under F-T cycles using COMSOL can provide valuable insights to guide the development of sustainable construction practices.

This paper adopted a approach of experimentation and simulation to investigate the chloride ion resistance of recycled concrete after F-T cycles in two distinct aqueous environments, namely water and a 3 % NaCl solution. The impact of both the NF content and the replacement rate of the RCA on the free chloride ion migration and chloride ion binding performances of the recycled concrete was analyzed. In addition, using the COMSOL simulation software, the migration behavior of chloride ions in recycled concrete was modeled and conducted.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Raw materials

The cement [C] used in this study was 42.5R Ordinary Portland cement, which was according to the Chinese standard GB175-2007. The ultrafine fly ash [SF] was made from NF with a water absorption of 90% by wight, which was obtained from Ningxia province and classified as I grade according to the Chinese standard GB/T 1596-2017, by planetary-type grinding machine [XM-4]. Natural coarse aggregate [NCA] and RCA were sourced from crushed limestone and waste concrete floor slabs after being removed steel reinforcement bars, respectively. The particle size ranges of NCA and RCA were 4.75~31.5 mm. The bulk density of washed river sand was 1621 kg/m<sup>3</sup>, which was used as fine aggregate with a particle size range of 0.15~4.75 mm. NaCl [AR], AgNO<sub>3</sub> [AR] and HNO<sub>3</sub> [AR], which were obtained from Aladdin Reagent Co. Ltd [Shanghai, China], were prepared 3 % by mass NaCl solution, 0.02 mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> solution and 8.7 % by mass HNO<sub>3</sub> solution through using distilled water, respectively. The tap water was used to prepare specimens. The polycarboxylate superplasticizer [HL-HPC, water reducing rate ≥ 25 %] was introduced in the concrete. HL-HPC is the product model. The addition of superplasticizer

tarnym XM-4 popiołu lotnego [NF] o wodożądności wynoszącej 90%, pozyskanego z prowincji Ningxia i należącego do klasy I według chińskiej normy GBT 1596-2017. Naturalne kruszywo grube [NCA] i kruszywo grube z recyklingu [RCA] pozyskano odpowiednio z kruszonego wapienia

i odpadowych płyt betonowych, z których usunięto stalowe pręty zbrojeniowe. Średnica ziaren kruszywa NCA i RCA mieściła się w zakresie  $4,75 \div 31,5$  mm. Jako kruszywo drobne wykorzystano płukany piasek rzeczny o gęstości nasypowej  $1621 \text{ kg/m}^3$  i średnicy ziaren mieszczącej się w przedziale  $0,15 \div 4,75$  mm. Przy użyciu odczynników klasy cz.d.a., wyprodukowanych przez Aladdin Reagent Co. Ltd [Szanghaj, Chiny] oraz wody destylowanej przygotowano roztwory: NaCl o stężeniu 3%,  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  i  $\text{HNO}_3$  o stężeniu 8,7%. Do przygotowania próbek betonu użyto wody wodociągowej. Do mieszanek wprowadzono superplastyfikator na bazie polikarboksylianów [HL-HPC, obniżający udział wody zarobowej o co najmniej 25%] w ilości 0,3% względem masy spoiwa. Gęstość właściwa, powierzchnia właściwa, powierzchnia wyznaczona metodą Blaine'a oraz zawartość wolnego CaO w cemencie [C] wynosiły odpowiednio  $3,1 \text{ g/cm}^3$ ,  $348 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,  $0,419 \text{ m}^2/\text{g}$  i 0,8%. Analogicznie, dla popiołu lotnego [NF] wartości te wynosiły  $2,3 \text{ g/cm}^3$ ,  $431 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,  $0,468 \text{ m}^2/\text{g}$  i 0,96%. Powierzchnia właściwa popiołu ultradrobego [SF] wynosiła  $1,02 \text{ m}^2/\text{g}$ . Skład chemiczny cementu i popiołu lotnego [NF] przedstawiono w tablicy 1. Charakterystyki fizyczne kruszyw grubych przedstawiono w tablicy 2. Rozkład wielkości ziaren obu popiołów lotnych i kruszyw przedstawiono na rys. 1.

## 2.2. Przygotowanie próbek

Wskaźnik wodno-spoiwowy wynosił 0,4. Składy próbek przedstawiono w tablicy 3. Do mieszarki wprowadzono kruszywo grube, kruszywo drobne i wodę, po czym mieszano przez 3 minuty. Następnie do mieszarki dodano spoiwo oraz superplastyfikator na bazie polikarboksylianów i mieszano przez kolejne 2 minuty. Tak przygotowaną mieszanekę umieszczono w sześciennych formach o wymiarach  $100 \times 100 \times 100$  mm. Próbkę rozformowano po 24 godzinach i przeniesiono do komory dojrzewania. Dojrzewanie prowadzono w temperaturze  $20 \pm 2$  °C i przy wilgotności względnej wynoszącej co najmniej 95%. Mieszanekę betonową zaprojektowano

Tablica 2 / Table 2

### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KRUSZYWA GRUBEGO PHYSICAL PROPERTIES OF COARSE AGGREGATE

Kruszywo Aggregate	Gęstość pozorna Apparent density [ $\text{kg/m}^3$ ]	Gęstość nasypowa Bulk density [ $\text{kg/m}^3$ ]	Wodożądność Water absorption [%]	Współczynnik miażdżenia Crushing index [%]	Zakres wielkości ziaren Particle size range [mm]	Zawartość wody / Water content [%]	Porowatość Void content [%]
NCA	2738	1400	1.0	19.5	5-16	0.36	44.75
RCA	2586	1236	6.4	7.7	5-16	1.76	49.85

Tablica 1 / Table 1

### SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I POPIOŁU LOTNEGO [% MASOWY] CHEMICAL COMPOSITIONS OF CEMENT AND FLY ASH [MASS %]

%Składnik / Compound	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	Na <sub>2</sub> O	$\text{SO}_3$	MgO	Inne / Other
Cement	22.46	7.60	5.00	57.15	0.31	2.96	1.54	2.98
Popiół lotny / Fly ash [NF]	50.1	31.4	4.76	4.72	0.54	1.16	1.35	5.97

was calculated as 0.3 % of the weight of the cementitious material. The specific gravity, specific surface area, Blaine fineness value, and free CaO ratio of C were  $3.1 \text{ g/cm}^3$ ,  $348 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,  $0.419 \text{ m}^2/\text{g}$ , and 0.8%, respectively. Similarly, for NF, the values were  $2.3 \text{ g/cm}^3$ ,  $431 \text{ m}^2/\text{kg}$ ,  $0.468 \text{ m}^2/\text{g}$ , and 0.96%. The specific surface area of SF is  $1.02 \text{ m}^2/\text{g}$ . The chemical compositions of C and NF are presented in Table 1. The physical characteristics of coarse aggregate are depicted in the Table 2. The particle size distributions of NF, SF and aggregates are shown in the Fig. 1.

## 2.2. Sample preparation

The water-to-binder ratio was set as 0.4. The formulations of specimens are presented in Table 3. The coarse aggregate, fine aggregate and water were introduced into the mixer, mixing for 3 minutes; after that, cementitious materials and polycarboxylate superplasticizer were added into mixer, mixing for 2 minutes, and then poured into cubic molds of  $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ . The cubic molds were removed after 24 hours. The specimens were moved into a curing chamber for standard curing with a temperature of  $20 \pm 2$  °C and relative humidity at least 95%. The concrete design follows the Chinese standard GB 50010-2019, as well as our previous study (2)

## 2.3. Test methods

The frost resistance examinations of specimens were conducted by using single-side freezing and thawing method, which was according to the Chinese standard GBT 50082-2009. Specimens were saturated in water for 4 days after standard curing for 24 days. Four surfaces of specimen were sealed by using epoxy resin, with the remaining two surfaces parallel to each other. The relative dynamic elastic modulus [RDEM] was used to evaluate the frost resistance of specimens, and microstructure of specimens was examined by scanning electron microscopy [SIGMA HD]. The erosion mediums used in F-T cycle were tap water and NaCl solution. When RDEM

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH [kg/m<sup>3</sup>]MIX PROPORTIONS OF CONCRETES [kg/m<sup>3</sup>]

Próbka / Sample	Woda / Water	Cement	NF	SF	Kruszywo drobne / Fine aggregate	NCA	RCA
NF0-R0	175	438	0	-	572	1216	0
NF15-R0	175	372	66	-	572	1216	0
NF15-R25	175	372	66	-	572	912	304
NF15-R50	175	372	66	-	572	608	608
NF0-R25	175	438	0	-	572	912	304
NF30-R25	175	306	132	-	572	912	304
SF15-R25	175	372	-	66	572	912	304
SF30-R25	175	306	-	132	572	912	304

wano w oparciu o chińską normę GB 50010-2019, a także nasze poprzednie badania (2).

### 2.3. Metody badań

Mrozoodporność próbek zbadano metodą powierzchniowego zamrażania i rozmrażania, zgodnie z chińską normą GBT 50082-2009. Po 24 dniach dojrzewania w warunkach normowych, próbki poddano nasycaniu wodą przez 4 dni. Cztery powierzchnie próbek uszczelniono żywicą epoksydową, pozostawiając dwie odsłonięte, równoległe do siebie powierzchnie. Do oceny mrozoodporności betonów wykorzystano względny dynamiczny moduł sprężystości [RDM, z ang. Relative Dynamic Modulus], a mikrostruktura próbek została zbadana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej [ΣIGMA HD]. Środowiskami korozyjnymi wykorzystanymi w badaniu były woda wodociągowa oraz roztwór NaCl. Badanie mrozoodporności kończono, gdy wskaźnik RDM spadał poniżej 80%. W niniejszym artykule, dla próbek poddawanych badaniu w roztworze NaCl, liczba cykli zamrażania-rozmrażania wynosiła 120. Czas zamrażania i rozmrażania wynosił odpowiednio 3 godziny i 1 godzinę. Temperaturę w komorze utrzymywano na poziomie -20 ± 2°C podczas zamrażania i 20 ± 2°C podczas rozmrażania. Typowy cykl trwał 12 godzin.

Zawartość wolnych jonów chlorkowych oraz całkowita zawartość jonów chlorkowych zostały zbadane zgodnie z chińską normą JTS/T 236-2019 oraz normami ASTM C42 i ASTM C1218. Zaczyn cementowy z powierzchni próbek betonu poddanych 120 cyklom zamrażania i rozmrażania zbierano warstwami o grubości 5 mm w zakresie głębokości 5 ÷ 50 mm, a następnie rozdrobniono go do średnicy ziaren około 0,16 mm. Uzyskane proszki suszono do stałej masy w temperaturze 60°C, po czym określano zawartość jonów chlorkowych zgodnie z procedurą przedstawioną w naszej poprzedniej pracy (2). Zawartość wolnych jonów chlorkowych [P<sub>f</sub>] i całkowita zawartość jonów chlorkowych [P<sub>t</sub>] zostały obliczone zgodnie z równaniami [1] i [2]:

$$P_f = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_3 \cdot 0.03545}{G \cdot \frac{V_1}{V_2}} \cdot 100\% \quad [1]$$

loss rate less than 80 %, the F-T cycling test was stopped. In this paper, the F-T cycle numbers of specimens in NaCl solution were reached 120 cycles. In a typical F-T cycle, the freezing time and thawing time lasted for 3 and 1 hour, respectively. The temperature in the chamber was maintained at -20 ± 2 °C during freezing and 20 ± 2 °C during thawing. A typical cycle lasted 12 hours.

Free chloride ion content and total chloride ion content were investigated according to the Chinese standard JTS/T 236-2019, ASTM C42 and ASTM C1218. Cement slurries from specimens with 120 F-T cycles were ground to approximately 0.16 mm, where were obtained by 5 mm from 5 mm to 50 mm. The powders were put into the oven at 60 °C to a constant mass before conducting the chloride ion content according to the procedure of our previous study (2). The contents of free chloride ion and total chloride ion were calculated according to formula [1]-[2], respectively:

$$P_f = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_3 \cdot 0.03545}{G \cdot \frac{V_1}{V_2}} \cdot 100\% \quad [1]$$

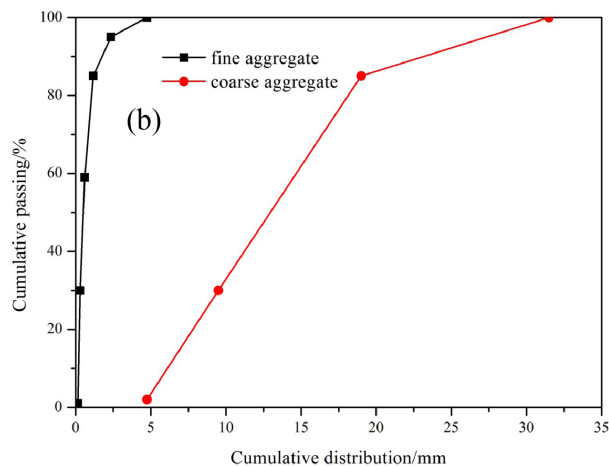
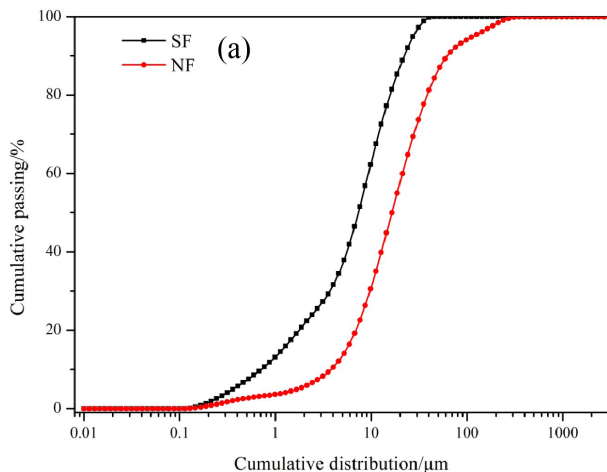
$$P_t = \frac{0.03545(C_{AgNO_3} \cdot V - C_{AgNO_3} \cdot V_3)}{G \cdot \frac{V_1}{V_4}} \cdot 100\% \quad [2]$$

where  $P_f$  is the percentage of free chloride ion content in concrete;  $C_{AgNO_3}$  is the concentration of  $AgNO_3$  solution;  $G$  is the mass of powder [g];  $V_2$  is the volume of distilled water used to dissolved powder [mL];  $V_1$  is the volume of leaching solution [mL];  $V_3$  is the volume of  $AgNO_3$  solution used in the process [mL]. Where  $P_t$  is the percentage of total ion content in concrete;  $V$  is  $AgNO_3$  solution volume was added into leaching solution of powder [mL];  $V_4$  is the volume of  $HNO_3$  solution used to dissolved powder [mL].

## 3. Results

### 3.1. Free chloride ion content distributions with different erosion depths

Fig. 2 shows the free chloride ion content distribution of recycled concrete in different F-T cycle conditions. As the erosion depth



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren popiołu lotnego i ultradrobno popiołu lotnego (a) oraz kruszyw grubych (b)

Fig. 1. Particle size distributions of fly ash and ultrafine fly ash (a) and coarse aggregates (b)

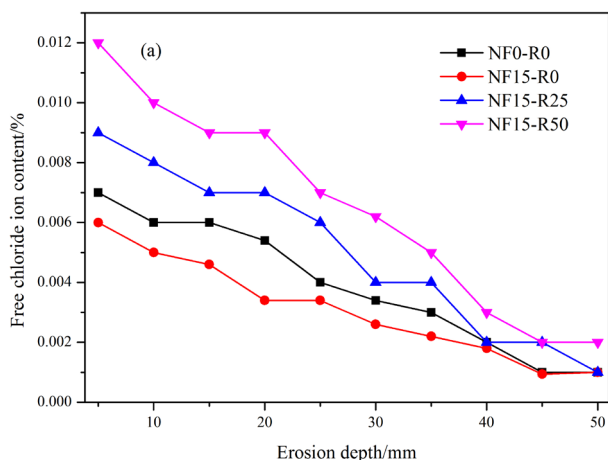
$$P_f = \frac{0.03545(C_{AgNO_3} \cdot V - C_{AgNO_3} \cdot V_3)}{G \cdot \frac{V_1}{V_4}} \cdot 100\% \quad [2]$$

gdzie:  $P_f$  - zawartość wolnych jonów chlorkowych w betonie [%],  $C_{AgNO_3}$  - stężenie roztworu  $AgNO_3$  [ $mol/dm^3$ ],  $G$  - masa proszku [g],  $V_1$  - objętość roztworu ługującego [ml],  $V_2$  - objętość wody destylowanej użytej do przygotowania zawiesiny [ml],  $V_3$  - objętość roztworu  $AgNO_3$  [ml],  $P_t$  - procentowa całkowita zawartość jonów chlorkowych w betonie,  $V$  - objętość roztworu  $AgNO_3$  dodanego do roztworu ługującego [ml],  $V_4$  - objętość roztworu  $HNO_3$  użytego do rozpuszczenia proszku [ml].

### 3. Wyniki

#### 3.1. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w funkcji głębokości

Na rys. 2 przedstawiono rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie z recyklingu, który poddano cyklicznemu



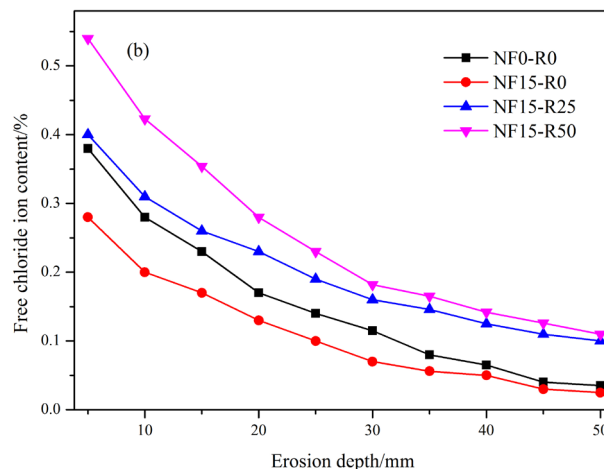
Rys. 2. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonach z recyklingu po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w wodzie (a) i 3% roztworze NaCl (b)

Fig. 2. Free chloride ion content distributions for recycled concretes after 120 freeze-thaw cycles in water (a) and in 3% NaCl solution (b)

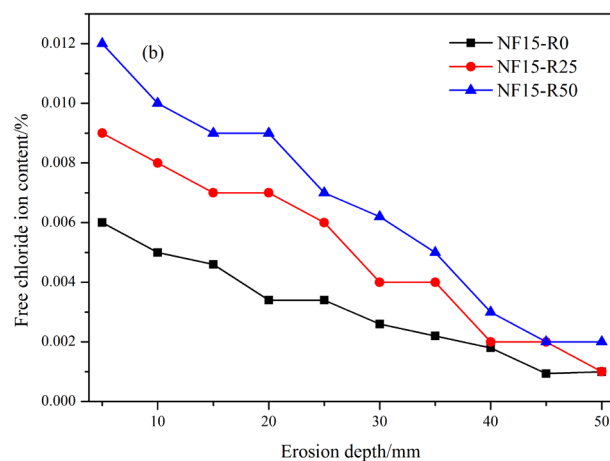
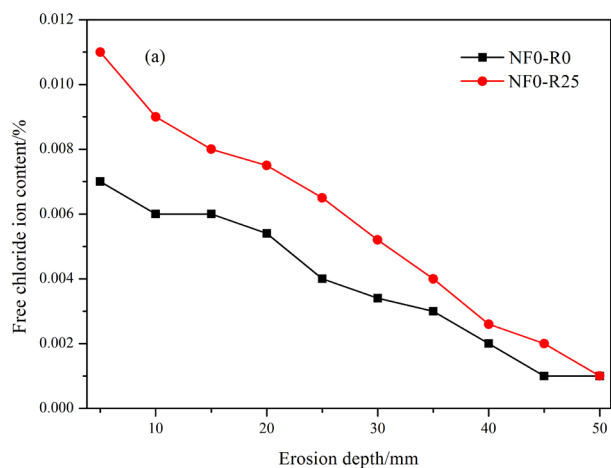
increasing, the concentration of chloride ions gradually decreased, and the distribution of free chloride ions within each group of specimens were divided into two stages. The first stage [within the 0~30 mm range from the erosion surface] was characterized by a rapid change, with a fast decrease in the content of free chloride ions. The second stage [beyond 30 mm from the erosion surface] was the stable region, where the concentration of chloride ions exhibited a gradual decrease. The impact of F-T cycles on the distribution of free chloride ions in recycled concrete progressively lessens from the surface to the interior. This arises mainly because of the formation of a local chloride ion peak within the surface layer of concrete, which was 0~3 mm in range, and results from the combined influence of convection and diffusion (17). As the depth increasing, diffusion becomes the primary mode of chloride ion penetration (18-20).

#### 3.2. Free chloride ion content distributions with different RCA replacement rates

Fig. 3 and Fig. 4 depict that free chloride ion content distributions of recycled concrete containing NF with different RCA replace-







Rys. 3. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonach o różnej zawartości kruszywa z recyklingu po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w wodzie: (a) beton bez dodatku popiołu lotnego; (b) beton z dodatkiem popiołu lotnego

Fig. 3. Free chloride ion content distributions for concretes with different coarse aggregate replacement rates after 120 freeze-thaw cycles in water: (a) concrete without fly ash; (b) concrete with the addition of fly ash

zamrażaniu i rozmrażaniu w różnych warunkach. Wraz ze wzrostem głębokości stężenie jonów chlorkowych stopniowo spadało. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w każdej z serii próbek można podzielić na dwa etapy. Pierwszy etap [głębokość 0 ÷ 30 mm od powierzchni próbki] cechowały gwałtowne zmiany i szybki spadek zawartości wolnych jonów chlorkowych. Drugi etap [głębokość większa niż 30 mm] to obszar stabilny, w którym stężenie jonów chlorkowych wykazywało stopniowy spadek. Wpływ cyklicznego zamrażania i rozmrażania na rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie z recyklingu maleje stopniowo wraz ze wzrostem odległości od powierzchni próbki. Związane jest to głównie z tworzeniem się lokalnego maksimum stężenia jonów chlorkowych w warstwie przypowierzchniowej betonu [w zakresie 0 ÷ 3 mm] w wyniku połączonego wpływu zjawisk konwekcji i dyfuzji (17). W miarę wzrostu głębokości, dyfuzja staje się głównym mechanizmem wnikania jonów chlorkowych (18-20).

### 3.2. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w próbkach o różnym udziale kruszywa pochodzącego z recyklingu [RCA]

Na rys. 3 i 4 przedstawiono rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie zawierającym popiół lotny [NF] oraz różne ilości kruszywa z recyklingu [RCA] po 120 cyklach zamrażania i rozmrażania w wodzie oraz w roztworze NaCl. Jak pokazano na rys. 3(a), zastąpienie 25% kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA, seria NF0-R25] doprowadziło do zwiększenia zawartości wolnych jonów chlorkowych o 30,0 ÷ 57,1% w całym badanym zakresie głębokości. Wskazuje to, że wprowadzenie kruszywa RCA zwiększa przepuszczalność betonu. Zgodnie z rys. 3(b), wprowadzenie 25% [NF15-R25] i 50% [NF15-R50] kruszywa RCA do betonu zawierającego 15% popiołu lotnego [NF] w spoiwie zwiększyło zawartość wolnych jonów chlorkowych odpowiednio o 50,0 ÷ 112,8% i 66,7 ÷ 164,7%. Mrozoodporność betonu z kruszywem z recyklingu była gorsza od betonu zawierającego wyłącznie kruszywo naturalne. Ze względu na złożone

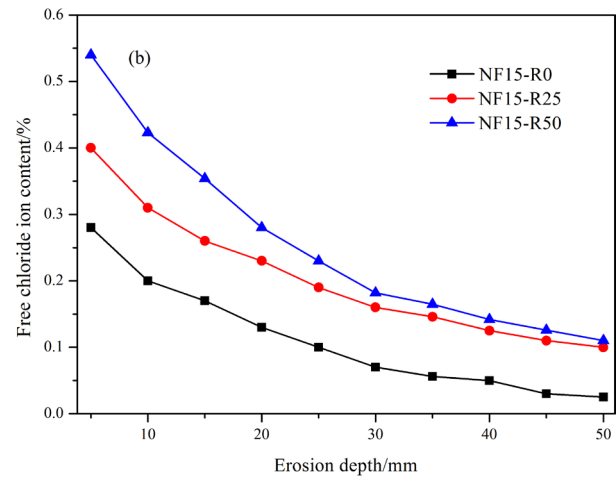
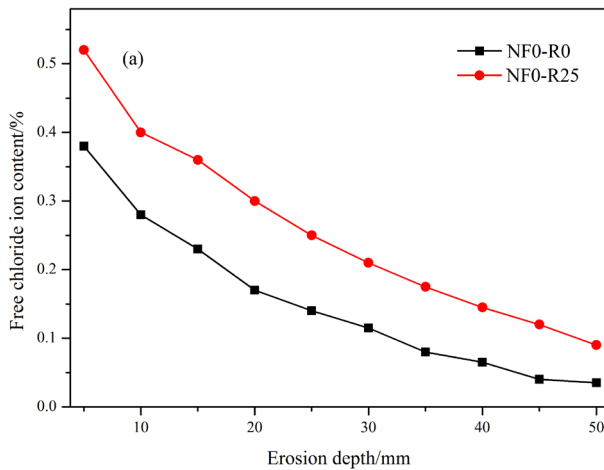
ment rates after 120 F-T cycles in water and NaCl solution. As depicted in Fig. 3(a), the addition of 25 mass % RCA [NF0-R25] to concrete led to an increase in free chloride ions at all depths with a magnitude ranging from 30.0~57.1 %, which was indicated that the incorporation of RCA increased the permeability of the concrete. In Fig. 3(b), incorporating 25 % [NF15-R25] and 50 % [NF15-R50] RCA in recycled concrete containing NF [15 mass% replacement] increased the free chloride ion content by 50.0~112.8 % and 66.7~164.7 %, respectively. The frost resistance of recycled concrete was inferior compared to that of natural concrete. Due to the complexity of the service environment of the concrete, RCA inevitably carried chloride ions (21), resulting in introducing chloride ions into the recycled concrete.

Fig. 4(a) presents the maximum free chloride ion content in the control group without any replacement and in the concrete containing 25 % RCA [NF0-R25] at a depth of 5 mm from the erosion surface, in the absence of NF. The corresponding values are 0.38 % and 0.52 %, respectively. Nevertheless, upon the addition of 25 % RCA, a significant increase in free chloride ion content, ranging from 36.8~200.0 %, was observed at all depths.

In Fig. 4(b), the free chloride ion content in the concrete containing 25 % and 50 % RCA at a depth of 0~5 mm was respectively 1.43 and 1.93 times higher than that of the control group without RCA [NF15-R0], while at a depth of 5~10 mm, the respective values were 1.55 and 2.11 times higher than the control group. It can be seen that under the same erosion conditions, the free chloride content at the same depth increases significantly after the replacement rate of regenerated aggregate increases from 25 % to 50 %.

The utilization of RCA considerably lowers the chloride ion permeability resistance of concrete, particularly in water and salt-frost environments. This most likely results from the adhering mortar on the surface of the recycled coarse aggregate, which introduces an interfacial transition region within the concrete, increasing its porosity and microcrack density. In turn, creates an internal,





Rys. 4. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonach o różnej zawartości kruszywa z recyklingu po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w 3% roztworze NaCl: (a) beton bez dodatku popiołu lotnego; (b) beton z dodatkiem popiołu lotnego

Fig. 4. Free chloride ion content distributions for concretes with different coarse aggregate replacement rates after 120 freeze-thaw cycles in a 3% NaCl solution: (a) concrete without fly ash; (b) concrete with the addition of fly ash

środowisko użytkowania betonu stanowiącego źródło odpadów poddanych recyklingowi, kruszywo RCA z pewnością zawierało jednak jony chlorkowe (21), które wraz z kruszywem wprowadzono do nowego betonu.

Rys. 4(a) przedstawia maksymalną zawartość wolnych jonów chlorkowych w serii referencyjnej, zawierającej wyłącznie kruszywo naturalne oraz w betonie zawierającym 25% kruszywa RCA [NF0-R25] w odległości 5 mm od powierzchni próbki, bez dodatku popiołu lotnego [NF]. Uzyskane wartości wynoszą odpowiednio 0,38% i 0,52%. Po wprowadzeniu 25% kruszywa RCA zaobserwowano jednak znaczny wzrost zawartości wolnych jonów chlorkowych [o 36,8 ÷ 200,0%] w całym badanym zakresie głębokości.

Jak pokazano na rys. 4(b), zawartość wolnych jonów chlorkowych na głębokości 0 ÷ 5 mm w betonie zawierającym 25% i 50% kruszywa RCA była odpowiednio 1,43 i 1,93 razy wyższa, a na głębokości 5 ÷ 10 mm – odpowiednio 1,55 i 2,11 razy wyższa niż w serii referencyjnej, zawierającej wyłącznie kruszywo naturalne [NF15-R0]. Można zauważyć, że w tym samym środowisku korozyjnym i na tej samej głębokości, zawartość wolnych jonów chlorkowych wzrastała znacząco po zwiększeniu udziału RCA w masie kruszywa z 25% do 50% wag.

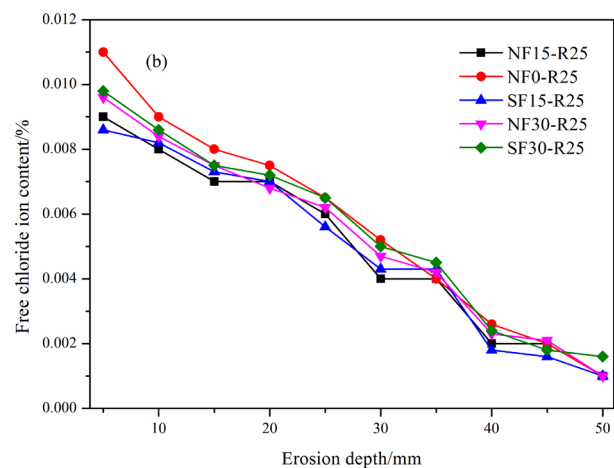
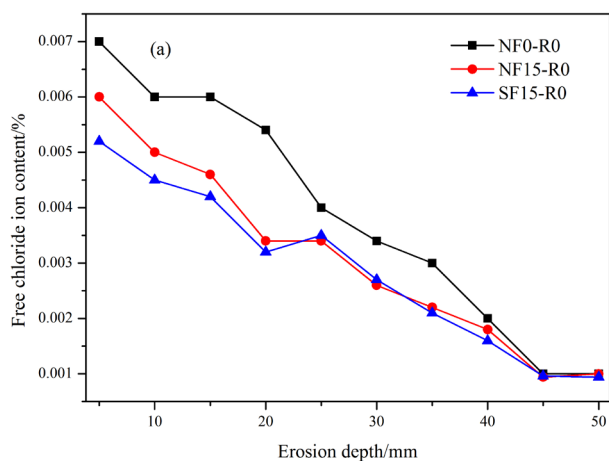
Wykorzystanie kruszywa RCA znacząco pogarsza odporność na wnikanie jonów chlorkowych betonu poddanego zamrażaniu zarówno w wodzie, jak i w roztworze soli. Związane jest to najprawdopodobniej z obecnością zaprawy na ziarnach kruszywa betonowego pochodzącego z recyklingu, która tworzy międzyfazową strefę kontaktową, zwiększając jego porowatość oraz zagęszczając siatkę mikropęknięć. Prowadzi to do powstania luźnej, wielofazowej struktury, przez którą po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w betonie z kruszywem z recyklingu tworzy się większa liczba pęknięć i porów, które stanowią główną drogę wnikania jonów chlorkowych.

loose, and multi-interface structure that leads to more cracks and pores within the recycled aggregate concrete following 120 F-T cycles. As a result, the primary penetration pathway for chloride ions through the concrete occurs via these cracks and pores, with the number of pathways further increasing due to new cracks and pores formed during F-T cycles.

### 3.3. Free chloride ion content distributions with different NF dosages

Fig. 5 presents that the distribution of free chloride ions in concrete subjected to 120 F-T cycles in water. The concrete without RCA [see Fig. 5(a)], the incorporation of 15% NF resulted in a decrease of 6.0~37.0% in the free chloride ion content at various depths. In the case of concrete with 25% RCA [see Fig. 5(b)], the introduction of 15% and 30% NF led to respective reductions in free chloride ion content of 6.7~23.0% and 6.3~11.5%, compared to the NF0-R25 group without NF, which indicated that the potential of NF to improve the chloride ion permeability of recycled concrete subjected to F-T cycles in water. When RCA were absent [see Fig. 5(a)], the addition of 15% SF resulted in a significant decrease of 4.0~40.7% in the free chloride ion content. Similarly, when the RCA replacement rate was 25% [see Fig. 5(b)], 15% and 30% SF reduced the free chloride ion content by 6.7~30.8% and 4.0~10.0%, respectively, relative to the NF0-R25 group, which suggested that indicate that SF is effective in enhancing the chloride ion resistance of recycled concrete under F-T conditions in water.

Fig. 6 depicts that the dispersion of free chloride ions in recycled concrete, which varies based on the degree of NF replacement in a 3% NaCl solution. In concrete without RCA [see Fig. 6(a)], the inclusion of 15% NF leads to a decrease of 23.5~30.0% in the free chloride ion content. In contrast, in concrete with 25% RCA, the inclusion of 15% NF leads to a decrease in free chloride ions by 8.3~27.8% compared to concrete without NF. With the addition of 30% NF, the free chloride ion content increases by 11.1~62.2% compared to concrete devoid of NF, which implied that poor re-



Rys. 5. Rozkład zawartości wolnych chlorków w betonie zawierającym kruszywo z recyklingu i różny udział popiołu lotnego lub ultradrobego popiołu lotnego po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w wodzie: (a) beton bez kruszywa z recyklingu; (b) beton z kruszywem z recyklingu i popiołem lotnym

Fig. 5. Free chloride ion distributions for concretes containing recycled coarse aggregate and different amounts of fly ash or ultrafine fly ash after 120 freeze-thaw cycles in water: (a) concrete without recycled coarse aggregate; (b) recycled concrete with fly ash or ultrafine fly ash

### 3.3. Rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w próbkach o różnym udziale popiołu lotnego

Rys. 5 przedstawia rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonach poddanych 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w wodzie. W przypadku betonu bez kruszywa RCA [rys. 5(a)], wprowadzenie 15% masowych popiołu lotnego [NF] spowodowało spadek zawartości wolnych jonów chlorkowych o  $6,0 \div 17,0\%$  w zależności od głębokości. W przypadku betonu zawierającego 25% kruszywa RCA [rys. 5(b)], wprowadzenie 15% i 30% masowych popiołu lotnego [NF] pozwoliło zmniejszyć zawartość wolnych jonów chlorkowych o odpowiednio  $6,7 \div 23,0\%$  i  $6,3 \div 11,5\%$  w porównaniu z referencyjną serią NF0-R25. Wskazuje to na wysoki potencjał tradycyjnego popiołu lotnego jako dodatku zmniejszającego przepuszczalność jonów chlorkowych w betonach zawierających kruszywo z recyklingu, narażonych na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. W przypadku betonów pozbawionych kruszywa RCA [rys. 5(a)], dodatek 15% ultradrobego popiołu lotnego [SF] względem masy spoiwa spowodował znaczący spadek [o  $4,0 \div 40,7\%$ ] zawartości wolnych jonów chlorkowych. Analogicznie, gdy 25% kruszywa naturalnego zastąpiono kruszywem z recyklingu [rys. 5(b)], dodatek 15% i 30% SF pozwolił zmniejszyć zawartość wolnych jonów chlorkowych odpowiednio o  $6,7 \div 30,8\%$  i  $4,0 \div 10,0\%$  w porównaniu z serią NF0-R25, co sugeruje, że ultradrobny popiół lotny [SF] skutecznie poprawia odporność na korozję chlorkową betonu z recyklingu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w wodzie.

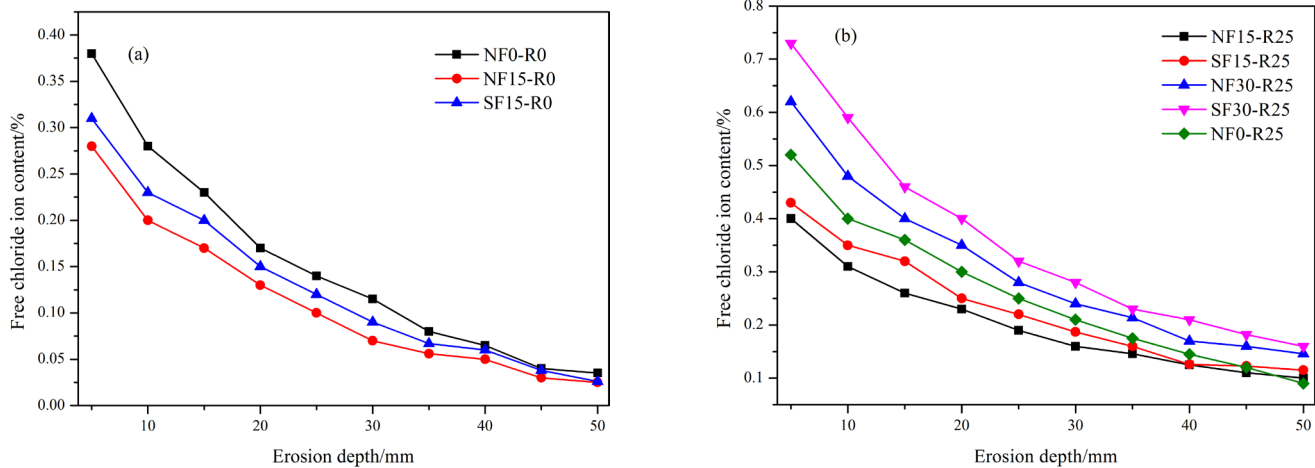
Rys. 6 pokazuje, że rozkład zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie z recyklingu po badaniu mrozoodporności w 3% roztworze NaCl różni się w zależności od stopnia zastąpienia cementu popiołem lotnym [NF]. W przypadku betonu pozbawionego kruszywa RCA [rys. 6(a)], wprowadzenie 15% popiołu lotnego [NF] prowadzi do zmniejszenia zawartości wolnych jonów chlorkowych o  $23,5 \div 30,0\%$ , natomiast w przypadku betonu zawierającego 25% kruszywa RCA, wprowadzenie 15% popiołu lotnego [NF] skutkuje

zwiększeniem zawartości wolnych jonów chlorkowych. Wykorzystanie NF poprzez reakcję popiołu lotnego z C-S-H, która umożliwia tworzenie C-S-H, który ma wyższą powinowactwo do adsorpcji jonów chlorkowych, co prowadzi do zmniejszenia zawartości wolnych jonów chlorkowych (22-23). Wysoka proporcja 30% NF została zużyta podczas procesu hydratacji, co prowadzi do powstania OH<sup>-</sup>, co prowadzi do powstania grup hydroksylowych wewnątrz C-S-H. Beton zawierający 15% SF wykazuje zmniejszoną zawartość wolnych jonów chlorkowych, w zakresie od 5,0 do 25,7%, niezależnie od obecności RCA, w porównaniu z grupami bez NF. W przeciwieństwie do tego, dodatek 30% SF prowadzi do znaczącego zwiększenia zawartości wolnych jonów chlorkowych, w zakresie od 27,8 do 77,8%, w porównaniu z betonem bez NF. Zwiększenie zawartości wolnych jonów chlorkowych sugeruje znaczący spadek odporności betonu z recyklingu na penetrację jonów chlorkowych.

### 3.4. Free chloride ion content rates in concrete with different F-T conditions

Table 4 presents the ratio of free chloride ion content in 3% NaCl solution to water solution with the erosion depth in concrete containing 15% NF without RCA. The results suggested that concrete subjected to 120 F-T cycles in 3% NaCl solution demonstrates a significantly higher free chloride ion content during various stages of ingress as compared to F-T cycle in water. The NF0-R0 displayed a 3% NaCl solution's free chloride ion concentration to be 26.7 to 54.3 times higher than that in the water solution. In concrete containing 15% NF [NF15-R0], the free chloride ion concentration in a 3% NaCl solution is 25.5 to 46.7 times higher than that in the water solution.

Table 5 portrays the ratio of free chloride ion content in 3% NaCl solution to water solution with the erosion depth in concrete having diverse levels of NF content and 25% RCA replacing NCA. The results indicated that concrete without NF [NF0-R25] exhibits a



Rys. 6. Rozkład zawartości wolnych chlorków w betonie zawierającym kruszywo z recyklingu i różny udział popiołu lotnego lub ultradrobno popiołu lotnego po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w 3% roztworze NaCl: (a) beton bez kruszywa z recyklingu; (b) beton z kruszywem z recyklingu i popiołem lotnym

Fig. 6. Free chloride ion distributions for concretes containing recycled coarse aggregate and different amounts of fly ash or ultrafine fly ash after 120 freeze-thaw cycles in a 3 % NaCl solution: (a) concrete without recycled coarse aggregate; (b) recycled concrete with fly ash or ultrafine fly ash

Tablica 4 / Table 4

STOSUNEK ZAWARTOŚCI WOLNYCH JONÓW CHLORKOWYCH W PRÓBKACH ZANURZONYCH W 3% ROZTWORZE NaCl DO PRÓBEK ZANURZONYCH W WODZIE W RÓŻNEJ ODLEGŁOŚCI OD POWIERZCHNI PRÓBKI PO 120 CYKLACH ZAMRAŻANIA-ROZMRAŻANIA – BETONY BEZ KRUSZYWA GRUBEGO Z RECYKLINGU

RATIO OF FREE CHLORIDE ION CONTENT IN SAMPLES IMMERSSED IN A 3 % NaCl SOLUTION TO SAMPLES IMMERSSED IN WATER AT DIFFERENT DEPTHS AFTER 120 FREEZE-THAW CYCLES – CONCRETES WITHOUT RECYCLED COARSE AGGREGATE

Próbka Sample	Głębokość / Depth, mm									
	0 ÷ 5	5 ÷ 10	10 ÷ 15	15 ÷ 20	20 ÷ 25	25 ÷ 30	30 ÷ 35	35 ÷ 40	40 ÷ 45	45 ÷ 50
NF0-R0	54.3	46.7	38.3	31.5	35.0	33.8	26.7	32.5	40.0	35.0
NF15-R0	46.7	40.0	37.0	38.2	29.4	26.9	25.5	27.8	31.9	25.0
SF15-R0	59.6	51.1	47.6	46.9	34.3	33.3	31.9	37.5	39.6	27.7

Tablica 5 / Table 5

STOSUNEK ZAWARTOŚCI WOLNYCH JONÓW CHLORKOWYCH W PRÓBKACH ZANURZONYCH W 3% ROZTWORZE NaCl DO PRÓBEK ZANURZONYCH W WODZIE W RÓŻNEJ ODLEGŁOŚCI OD POWIERZCHNI PRÓBKI PO 120 CYKLACH ZAMRAŻANIA-ROZMRAŻANIA – BETONY Z KRUSZYWEM GRUBYM Z RECYKLINGU

RATIO OF FREE CHLORIDE ION CONTENT IN SAMPLES IMMERSSED IN A 3 % NaCl SOLUTION TO SAMPLES IMMERSSED IN WATER AT DIFFERENT DEPTHS AFTER 120 FREEZE-THAW CYCLES – CONCRETES WITH RECYCLED COARSE AGGREGATE

Próbka Sample	Głębokość / Depth, mm									
	0 ÷ 5	5 ÷ 10	10 ÷ 15	15 ÷ 20	20 ÷ 25	25 ÷ 30	30 ÷ 35	35 ÷ 40	40 ÷ 45	45 ÷ 50
NF0-R25	47.3	44.4	45.0	40.0	38.5	40.4	43.8	55.8	60.0	90.0
NF15-R25	44.4	38.8	37.1	32.9	31.7	40.0	36.5	62.5	55.0	100.0
NF30-R25	64.6	57.1	53.3	51.5	45.2	51.1	51.0	73.9	76.2	146.0
SF15-R25	50.0	42.7	43.8	35.7	39.3	43.5	37.2	70.0	76.9	115.0
SF30-R25	74.5	68.6	61.3	55.6	49.2	56.0	51.1	87.5	101.1	100.0

zmniejszeniu zawartości wolnych jonów chlorkowych o 8,3 ÷ 27,8% w porównaniu do betonu bez dodatku NF. Po zastąpieniu 30% cementu popiołem lotnym [NF], zawartość wolnych jonów chlorkowych wzrosła o 11,1 ÷ 62,2% względem betonu pozbawionego dodatku NF, co wskazuje na pogorszenie odporności na wnikanie jonów chlorkowych. Zastosowanie dodatku popiołu lotnego [NF], ze względu na zachodzącą reakcję pucolanową,

free chloride ion concentration in 3 % NaCl solution that is 38.5 to 60.0 times higher than that in water solution. Concrete with 15 % and 30 % NF displayed a free chloride ion concentration in 3 % NaCl solution that is 31.7 to 55 times and 45.2 to 76.2 times higher than that in water, respectively. Concrete with 15 % and 30 % SF showed a free chloride ion concentration in 3 % NaCl solution that is 37.2 to 76.9 times and 49.2 to 87.5 times higher than that in water,

skutkuje powstawaniem większej ilości fazy C-S-H cechującej się dużą zdolnością do fizycznej adsorpcji jonów chlorkowych wnika-  
jących do wnętrza betonu, co w efekcie prowadzi do zmniejszenia  
zawartości wolnych jonów chlorkowych (22-23). Wprowadzenie  
większej ilości [30%] popiołu NF skutkuje konsumpcją znacznej  
części jonów OH<sup>-</sup> w procesie hydratacji, co utrudnia powstawanie  
grup silanolowych w strukturze fazy C-S-H. Beton zawierający  
15% ultradrobno popiołu lotnego [SF], niezależnie od zawartości  
kruszywa z recyklingu [RCA] w mieszance, cechował się zmniejs-  
zoną o 5,0 ÷ 25,7% zawartością wolnych jonów chlorkowych  
w porównaniu do serii pozbawionej popiołu lotnego. Wprowadzenie  
30% SF doprowadziło natomiast do znacznego wzrostu zawartości  
wolnych jonów chlorkowych [o 27,8 ÷ 77,8%] w porównaniu do  
betonu bez dodatków. Wzrost zawartości wolnych jonów chlorko-  
wych oznacza znaczny spadek odporności betonu zawierającego  
kruszywo z recyklingu na wnikanie jonów chlorkowych.

### 3.4. Rozkład zawartości jonów chlorkowych w betonach poddanych różnym warunkom zamrażania-rozmrażania

Tablica 4 przedstawia stosunek zawartości wolnych jonów chlorko-  
wych w próbkach badanych w 3% roztworze NaCl do próbek bada-  
nych w wodzie dla betonów pozbawionych kruszywa z recyklingu  
[RCA] w różnych odległościach od powierzchni próbki. Wyniki  
wskazują, że beton poddany 120 cyklom zamrażania-rozmrażania  
w 3% roztworze NaCl cechuje się znacznie wyższą zawartością  
wolnych jonów chlorkowych w całym zakresie głębokości. Beton  
NF0-R0 zanurzony w 3% roztworze NaCl charakteryzował się od  
26,7 do 54,3 razy wyższym stężeniem wolnych jonów chlorkowych  
niż beton zanurzony w wodzie. W betonie zawierającym 15% po-  
piolu lotnego [NF15-R0] stężenie wolnych jonów chlorkowych po  
badaniu w 3% roztworze NaCl było od 25,5 do 46,7 razy wyższe  
niż w wodzie.

Tablica 5 przedstawia stosunek zawartości wol-  
nych jonów chlorkowych w próbkach badanych  
w 3% roztworze NaCl do próbek badanych w wo-  
dzie na różnej głębokości dla betonów o różnym  
dodatku popiołu lotnego [NF], w których 25% kru-  
szywa naturalnego [NCA] zastąpiono kruszywem  
z recyklingu [RCA]. Wyniki wskazują, że beton bez  
dodatku popiołu lotnego [NF0-R25] poddawany  
cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w 3%  
roztworze NaCl cechował się stężeniem wolnych  
jonów chlorkowych od 38,5 do 60,0 razy wyższym  
od betonu zanurzonego w wodzie. Betony zawie-  
rające 15% i 30% popiołu lotnego [NF] w spoiwie  
badane w 3% roztworze NaCl cechowały się  
odpowiednio 31,7 ÷ 55 razy i 45,2 ÷ 76,2 razy  
wyższym stężeniem wolnych jonów chlorkowych  
od takich samych betonów zanurzonych w wodzie.  
Betony zawierające 15% i 30% ultradrobno popiołu  
lotnego [SF] badane w 3% roztworze NaCl  
charakteryzowały się odpowiednio 37,2 ÷ 76,9 razy

respectively. Recycled concrete containing 15 % NF demonstrates  
reduced free chloride ion content. Table 4 and Table 5 imply that  
the combined effect of chloride salt and F-T substantially impacts  
concrete erosion and damage compared to F-T cycle in water.

### 3.5. Chloride ion binding capacity

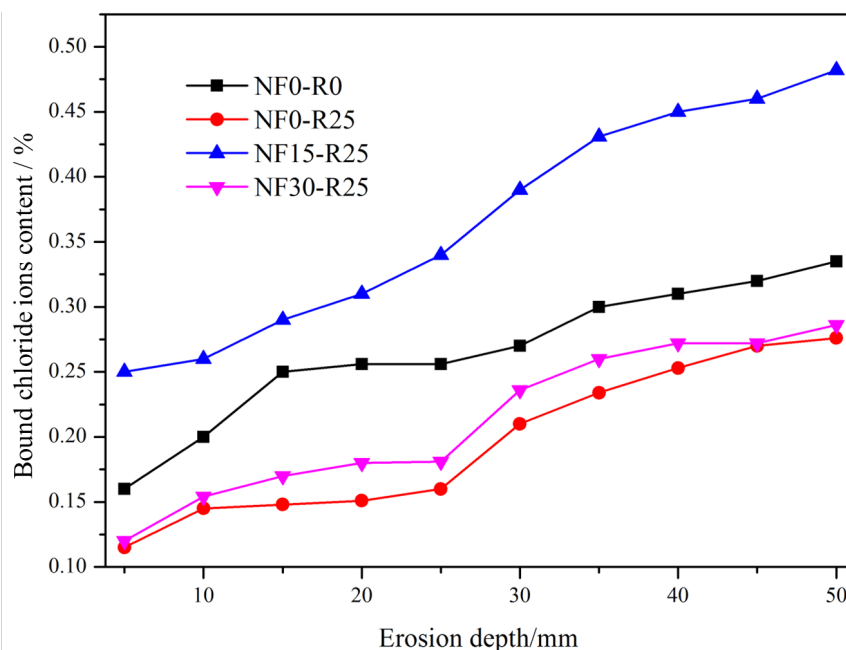
When chloride ions infiltrated concrete, they can chemically react  
with cement minerals or physically adsorb onto hydration pro-  
ducts, thereby impairing the durability of concrete. The chemical  
binding of chloride ions involved a series of reactions, of which  
the reaction between chloride ions and C<sub>3</sub>A in cement clinker to  
form a low-solubility Friedel's salt was widely recognized as the  
dominant mechanism. The amount of physically bound chloride  
ions affected the concentration of chloride ions in the pore solution  
and contributes to the reduction of free chloride ions. The efficien-  
cy of chloride ion binding can be measured by the ratio of bound  
chloride ion content to free chloride ion content in concrete. The  
binding chloride ion content was obtained by subtracting the free  
chloride ion content from the total chloride ion content. The ratio  
can serve as a crucial indicator for evaluating the durability of  
concrete subjected to chloride ion attack, as shown in equation [3]:

$$\text{the content of binding chloride ion } C_b = C_t - C_f = (K - 1)C_f \quad [3]$$

$$\text{the chloride ion binding capacity of concrete } S = C_b/C_f = K - 1 \quad [4]$$

where  $C_t$  is the total chloride ion content (%),  $C_f$  is the free chloride  
ion content (%),  $K$  is the linear regression coefficient.

Fig. 7 presents the chloride ion binding capacity of recycled concrete  
that has undergone 120 cycles of F-T treatment in a 3 % NaCl  
solution at varying depths, which indicated that a continuous im-  
provement in chloride ion binding capacity as the depth of diffusion



Rys. 7. Zdolność wiązania jonów chlorkowych w betonach z kruszywem z recyklingu po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania

Fig. 7. Chloride ion binding capacity for concretes with recycled coarse aggregate after 120 freeze-thaw cycles



i 49,2 ÷ 87,5 razy wyższą zawartością wolnych jonów chlorkowych w porównaniu do próbek zanurzonych w wodzie. Beton z recyklingu zawierający 15% popiołu lotnego [NF] odznaczał się obniżoną zawartością wolnych jonów chlorkowych. Tablica 4 i 5 wskazują, że poddawanie betonu cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli znacząco przyspiesza korozję i niszczenie kompozytu w porównaniu do zamrażania i rozmrażania w wodzie.

### 3.5. Zdolność wiązania jonów chlorkowych

Jony chlorkowe wnikające w głąb betonu mogą ulegać reakcji chemicznej z fazami klinkierowymi lub adsorbować się fizycznie na produktach hydratacji, pogarszając tym samym trwałość betonu. Chemiczne wiązanie jonów chlorkowych obejmuje szereg reakcji, spośród których reakcja pomiędzy jonami chlorkowymi i  $C_3A$  w klinkierze cementowym, skutkująca utworzeniem soli Friedla o niskiej rozpuszczalności, jest powszechnie uznawana za dominujący mechanizm. Ilość związanych fizycznie jonów chlorkowych wpływa na stężenie chlorków w cieczy porowej, przyczyniając się do obniżenia zawartości wolnych jonów chlorkowych. Efektywność wiązania jonów chlorkowych można określić stosunkiem zawartości związanych jonów chlorkowych do zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie. Zawartość związanych jonów chlorkowych wyznacza się poprzez odjęcie zawartości wolnych jonów chlorkowych od całkowitej zawartości jonów chlorkowych. Stosunek ten może służyć jako kluczowy wskaźnik oceny trwałości betonu poddanego działaniu jonów chlorkowych, zgodnie z równaniem [3]:

zawartość związanych jonów chlorkowych:

$$C_b = C_t - C_f = (K - 1)C_f \quad [3]$$

zdolność wiązania jonów chlorkowych w betonie:

$$S = C_b/C_f = K - 1 \quad [4]$$

gdzie:  $C_t$  - całkowita zawartość jonów chlorkowych [%],  $C_f$  - zawartość wolnych jonów chlorkowych [%],  $K$  - współczynnik regresji liniowej.

Rys. 7 przedstawia zdolność wiązania jonów chlorkowych w różnej odległości od powierzchni próbki [na różnej głębokości] dla betonu zawierającego kruszywo z recyklingu, poddanego 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w 3% roztworze NaCl. Uzyskane wyniki wskazują na ciągłą poprawę zdolności wiązania jonów chlorkowych wraz ze wzrostem głębokości dyfuzji, aż do osiągnięcia stanu stabilnego. Wprowadzenie do betonu popiołu lotnego, szczególnie w przypadku zastąpienia 25% kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA], wskazuje na poprawę zdolności wiązania jonów chlorkowych w porównaniu do betonu niezawierającego popiołu lotnego [NF0-R25]. Wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego w mieszance stwierdzono początkowo poprawę, a następnie pogorszenie właściwości użytkowych betonu. Beton zawierający w spoiwie 15% popiołu NF cechowały doskonałe parametry, ze zdolnością wiązania wynoszącą 0,25 na głębokości 0 ÷ 5 mm, a więc 2,08 razy większą niż w przypadku betonu zawierającego 30% NF. Na głębokości 5 ÷ 10 mm, zdolność wiązania jonów chlorkowych betonu zawierającego w spoiwie 15% popiołu NF wynosiła 0,26, czyli 1,69 razy więcej niż w przypadku betonu z dodatkiem 30% wag NF.

increases until a stable state was reached. The incorporation of fly ash in concrete, particularly at a replacement rate of 25 %, showed superior chloride ion binding performance in comparison to non-NF mixed concrete [NF0-R25]. An increase in NF content resulted in an initial increase in performance followed by a subsequent decline. The concrete mixed with 15 % NF exhibited excellent performance with a capacity of 0.25 at 0~5 mm, which was 2.08 times higher than that of the concrete mixed with 30 % NF. At 5~10 mm, the chloride ion binding capacity of concrete mixed with 15 % NF was 0.26, 1.69 times higher than that of concrete mixed with 30 % NF.

An optimal amount of NF can enhance the chloride ion binding capacity of recycled concrete and improve its resistance to chloride ion erosion. Concrete containing 15 % NF exhibited the highest chloride ion binding capacity among the specimens.

### 3.6. Numerical simulation of chloride ion erosion based on COMSOL software

Under the coupling effect of F-T cycles and chloride salt in concrete, the transportation of chloride ions is predominantly driven by the concentration gradient, and the diffusion process can be characterized by Fick's second law, as expressed in Equation [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [5]$$

where  $C$  is the chloride ion concentration [mol/L] at a certain depth from the surface of the concrete at a given time  $t$  [s],  $D$  is the chloride ion diffusion coefficient [mm<sup>2</sup>/s], and  $x$  is the distance from the concrete surface [mm].

To obtain the solution of Equation [5], the boundary condition is set as  $C(0,t) = C_s C(0,t) = C_s C(\infty,t) = C_0$  and the initial condition as  $C(x,0) = C_0$ . The solution can be given by Equation [6]:

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad [6]$$

where  $\operatorname{erf}(x)$  ( $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ ) is the error function,  $C_s$  is the chloride ion concentration at the surface of the concrete,  $C_0$  is the initial concentration of chloride ion within the concrete.

Based on the chloride ion content in concrete at different depths in 3 % NaCl solution and the fitting result of the diffusion coefficient  $D$  through Equation [6] using MATLAB, the value of the chloride ion diffusion coefficient  $D$  [ $D = 15.25 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] for the NF15-R25 concrete specimens after undergoing 120 F-T cycles under the coupling effect of salt and F-T can be obtained. With the knowledge of the diffusion coefficient  $D$ , initial and boundary concentrations of chloride ions under the coupling of salt and F-T cycle in concrete, the COMSOL software package, which employed the Transport of Diluted Species module, was adopted to simulate the transportation of chloride ions in concrete. The simulation results were compared with empirical data to verify the validity and applicability of the model.

Optymalnie dobrany dodatek popiołu lotnego [NF] może zwiększyć zdolność wiązania jonów chlorkowych w betonie z kruszywem z recyklingu i poprawić jego odporność na korozję chlorkową. Beton zawierający 15% NF w spoiwie wykazał się największą zdolnością wiązania jonów chlorkowych spośród wszystkich próbek.

### 3.6. Numeryczna symulacja przebiegu korozji chlorkowej za pomocą oprogramowania COMSOL

Podczas poddawania betonu cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli, transport jonów chlorkowych napędzany jest głównie przez gradient stężeń, a proces ich dyfuzji można opisać przy pomocy drugiego prawa Ficka, wyrażonego przez równanie [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [5]$$

gdzie:  $C$  - stężenie jonów chlorkowych [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ] na danej głębokości w danym czasie  $t$  [s],  $D$  - współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ],  $x$  - odległość od powierzchni betonu [mm].

W celu rozwiązania równania [5] przyjęto warunek brzegowy  $C(0,t) = C_s C(0,t) = C_s C(\infty,t) = C_0$  i warunek początkowy  $C(x,0) = C_0$ . Rozwiązanie można opisać za pomocą równania [6]:

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad [6]$$

gdzie:  $\operatorname{erf}(x)$  ( $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ ) - funkcja błędu,  $C_s$  - stężenie jonów chlorkowych na powierzchni betonu [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ],  $C_0$  - stężenie początkowe jonów chlorkowych w betonie [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ].

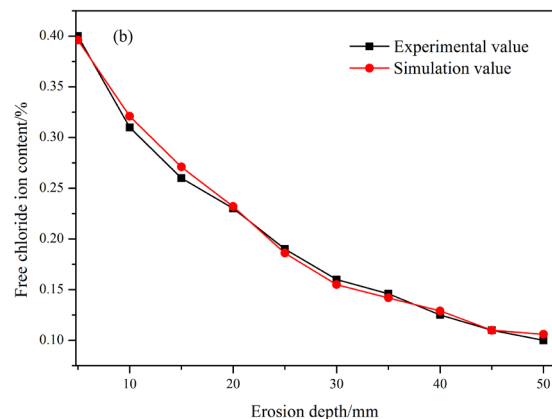
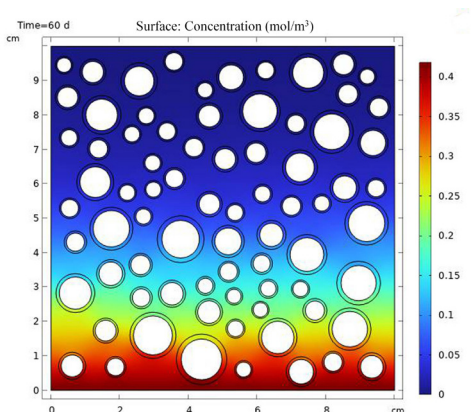
W oparciu o zawartość jonów chlorkowych na różnych głębokościach w betonie przechowywanym w 3% roztworze NaCl oraz dopasowane z wykorzystaniem oprogramowania MATLAB wartości współczynnika dyfuzji  $D$  wyliczone przy pomocy równania [6], dla próbki betonu NF15-R25 poddanej 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w roztworze soli uzyskano wartość współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych  $D$  wynoszącą . Znając współczynnik dyfuzji  $D$

Fig. 8(a) displays the two-dimensional concentration distribution of chloride ions in the NF15-R25 concrete group, where the red distribution band depicts the zone harboring a higher concentration of chloride ions. For grid division, the physical field control grid was selected. The cell size was ultra-refined, with a maximum unit size of  $2 \cdot 10^{-3}$  m and a minimum unit size of  $7,5 \cdot 10^{-6}$  m. In this study, the research type chosen was transient research. The white spheres serve as indicators of the concrete's holes. The unit of the concentration was  $\text{mol}/\text{m}^3$ . The decrease in chloride ion concentration with an increase in erosion depth. Fig. 8(b) presents a comparative analysis between the numerical simulation calculation data and the experimental measured values. The chloride ions penetrate gradually into the concrete's interior as the erosion depth increases, leading to a decrease in chloride ion concentration, suggesting that the observed distribution and the variation of chloride ion concentration in the experimental results. The model under consideration features the potential to simulate the erosion of chloride ions in recycled concrete subjected to salt-frost coupling by utilizing relevant boundary conditions and parameters.

### 3.7. SEM

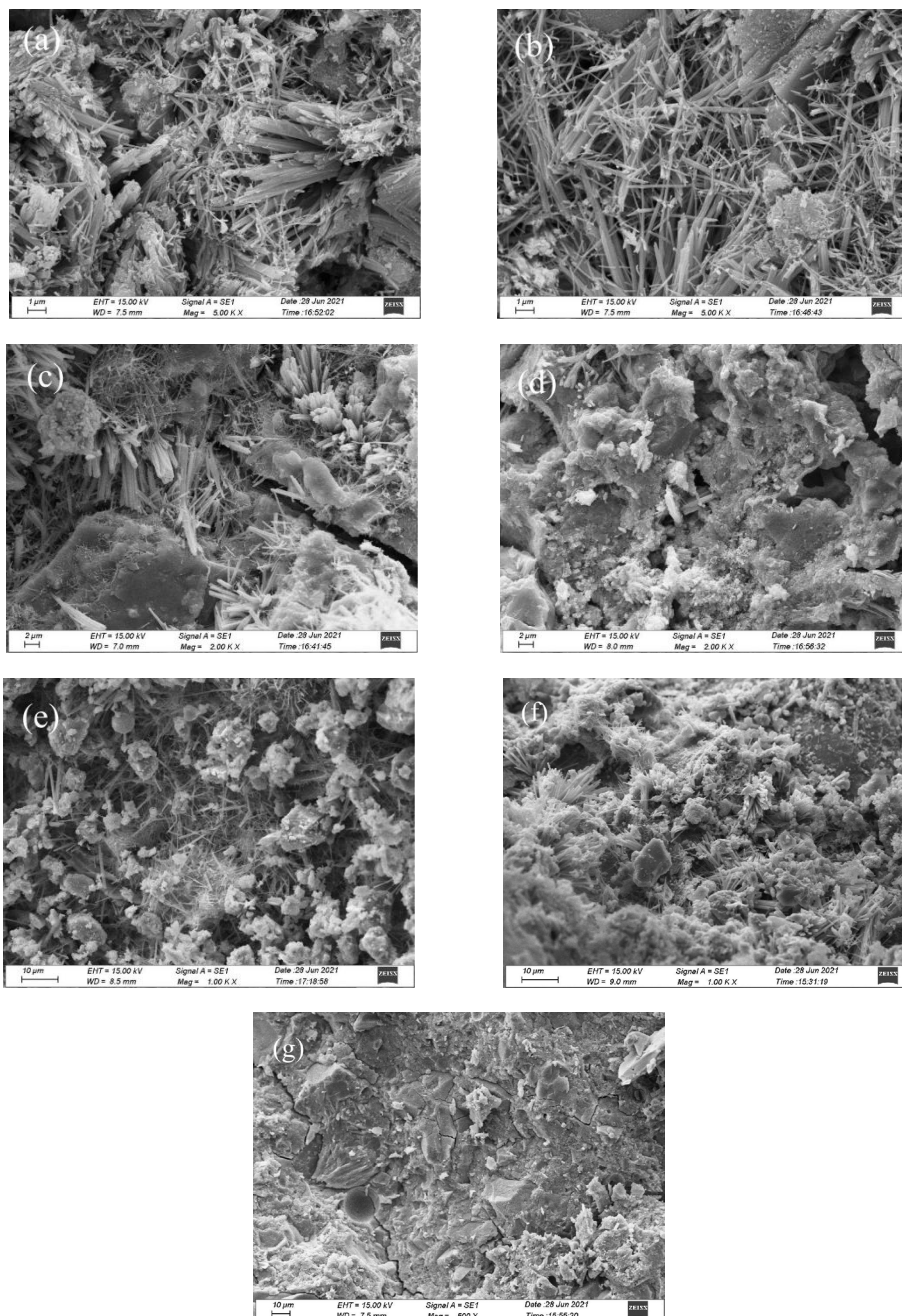
Fig. 9 presents the impact of incorporating NF on the microstructure and performance of recycled concrete. The addition of 15 % NF [see Fig. 9(a) and Fig. 9(b)] leads to a significant improvement in the concrete's structural density and the plate-like  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the cement paste disappears, and a greater amount of flocculent C-S-H was dispersed throughout the matrix. There was a reduction in cracks inside the specimens, providing evidence that NF positively influences the microstructure of recycled concrete. The secondary hydration products of NF contributed to better resistance to chloride ion permeability, enhancing the concrete's durability.

As the fly ash content increases to 30 % [see Fig. 9(c)], the amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  decreases, resulting in slower hydration rates and a decrease in the degree of paste-aggregate adhesion, which led to a decrease in the strength and performance of the recycled concrete. The effect of SF [see Fig. 9(d)] indicated that the addition of 15 % of it leads to the formation of a small number of cracks and more pores with larger diameters in the recycled concrete



Rys. 8. Rozkład stężenia wolnych jonów chlorkowych w próbce NF15-R25: (a) symulacja zawartości jonów chlorkowych; (b) dopasowanie obliczonego profile do danych eksperymentalnych

Fig. 8. Chloride ion distribution for the NF15-R25 sample: (a) chloride ion content simulation; (b) calculated profile vs experimental data



Rys. 9. Obrazy SEM betonów z kruszywem z recyklingu i dodatkiem popiołu lotnego po 120 cyklach zamrażania-rozmrażania w 3% roztworze NaCl: (a) NF0-R25; (b) NF15-R25; (c) NF30-R25; (d) SF15-R25; (e) SF30-R25; (f) NF0-R0; (g) NF0-R25

Fig. 9. SEM images of concretes containing recycled coarse aggregate and fly ash after 120 freeze-thaw cycles in a 3% NaCl solution: (a) NF0-R25; (b) NF15-R25; (c) NF30-R25; (d) SF15-R25; (e) SF30-R25; (f) NF0-R0; (g) NF0-R25

oraz początkowe i graniczne stężenia jonów chlorkowych w betonie poddawanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli, za pomocą oprogramowania COMSOL zasymulowano transport jonów chlorkowych w betonie, wykorzystując moduł „Transport of Diluted Species”. Wyniki symulacji porównano z danymi empirycznymi w celu walidacji oraz weryfikacji stosowalności modelu.

Rys. 8(a) przedstawia dwuwymiarowy rozkład stężeń jonów chlorkowych w betonie z serii NF15-R25. Czerwony pas stanowi strefę o wysokim stężeniu jonów chlorkowych. Dyskretyzacji dokonano metodą siatki podziału na elementy skończone. Siatka została zagęszczona, z maksymalnym rozmiarem jednostki wynoszącym  $2 \cdot 10^{-3}$  m i minimalnym rozmiarem jednostki wynoszą-

specimens. Although the particle size decreased after grinding the NF, the resulting SF only functions to fill the concrete's pores, which caused a relatively loose overall internal structure of the recycled concrete, resulting in a reduction in density and resistance to chloride ion permeability. Increasing the content of SF [see Fig. 9(e)] to 30 % led to the growth of network-like hydration products, further loosening the structure. Combined with an increase in pore size and quantity, led to a reduction in the bonding force inside the recycled concrete. The changes were primarily attributed to the destruction of the internal structure caused by chloride salt erosion and the frost heaving force generated by F-T cycles.



cym  $7,5 \cdot 10^{-6}$  m. Jako typ badań wybrano badania przejściowe. Widoczne na rysunku białe koła wyznaczają pory w betonie. Jednostką stężenia był  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ . Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni zaobserwowano spadek stężenia jonów chlorkowych. Rys. 8(b) przedstawia analizę porównawczą danych obliczonych numerycznie i zmierzonych wartości eksperymentalnych. Jony chlorkowe stopniowo wnikają do wnętrza betonu, a ich stężenie maleje wraz z głębokością, co pokrywa się z rozkładem stężenia jonów chlorkowych wyznaczonym eksperymentalnie. Rozważany model, poprzez zastosowanie odpowiednich warunków brzegowych i parametrów, ma potencjał do symulacji przebiegu korozji chlorkowej w betonie zawierającym kruszywo pochodzące z recyklingu, który poddawany jest cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli.

### 3.7. Skaningowa mikroskopia elektronowa [SEM]

Rys. 9 przedstawia wpływ wprowadzenia popiołu lotnego [NF] na mikrostrukturę i właściwości betonu zawierającego kruszywo pochodzące z recyklingu. Zastąpienie 15% cementu popiołem NF [rys. 9(a) i 9(b)] prowadzi do znacznej poprawy stopnia upakowania mikrostruktury betonu. Obecny w zaczynie wodorotlenek wapnia o płytkowym pokroju zanika, a w matrycy rozproszona jest większa liczba flokuł fazy C-S-H. Zaobserwowano zmniejszenie liczby pęknięć wewnątrz próbki, co dowodzi, że popiół NF pozytywnie wpływa na mikrostrukturę betonu zawierającego kruszywo z recyklingu. Produkty reakcji pucolanowej popiołu lotnego przyczyniły się do poprawy odporności na wnikanie jonów chlorkowych, zwiększając trwałość betonu.

Wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego w spoiwie do 30% [rys. 9(c)], ilość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  biorącego udział w reakcji pucolanowej ulega zmniejszeniu, skutkując spadkiem szybkości hydratacji oraz pogorszeniem przyczepności zaczynu do kruszywa, co prowadzi do spadku wytrzymałości i pogorszenia właściwości użytkowych betonu z recyklingu. Obserwacje próbek zawierających ultradrobny popiół lotny [SF - rys. 9(d)] wskazują, że dodatek 15% SF prowadzi do powstawania w matrycy betonu niewielkiej liczby pęknięć oraz większej liczby porów o większych średnicach. Chociaż średnica ziaren popiołu lotnego [NF] zmniejszyła się po zmieleniu, uzyskany ultradrobny popiół lotny [SF] wypełnia jedynie pory betonu, co prowadzi do powstawania stosunkowo luźnej ogólnej struktury wewnętrznej, a w konsekwencji do spadku gęstości i odporności na wnikanie jonów chlorkowych betonu z recyklingu. Zwiększenie zawartości popiołu SF do 30% [rys. 9(e)] doprowadziło do powstania produktów hydratacji o mikrostrukturze przypominającej sieć, co jeszcze bardziej rozluźniło strukturę betonu. W połączeniu ze wzrostem średnicy zastępczej i liczby porów doprowadziło to do zmniejszenia sił spajających beton. Zmiany te przypisano przede wszystkim zniszczeniu struktury wewnętrznej spowodowanemu przez korozję chlorkową, a także siłom odpajającym wywołanym przez cykliczne zamrażanie i rozmrażanie.

Na rys. 9(f) i (g) można zauważyć, że matryca betonowa próbki odniesienia [NF0-R0] jest stosunkowo zwarta. W betonie zawiera-

It can be observed from Fig. 9(f) and (g) that the concrete matrix of the reference group [NF0-R0] is relatively dense. In the recycled concrete, due to the presence of recycled aggregate, there were noticeable penetrating cracks, and the crack width was larger compared to the reference group [NF0-R0]. Additionally, the presence of adhesive mortar on the surface of the recycled aggregate led to an increase in the number of micropores and internal pores, resulting in a loose and porous internal structure and a decrease in concrete density. After undergoing 120 cycles of salt-freeze coupling, the micro-cracks and pores were further widened and enlarged. The hydration products cannot fully cement the concrete as a whole, making it easier for chlorine salts to infiltrate the concrete interior and react within the concrete matrix. This further deteriorates the performance of recycled concrete.

## 4. Discussion

From Figs. 3 and 4, as the replacement rate of RCA increased, at the same depth, the free chloride ion content was mostly higher, especially on the surface of the concrete matrix. As the depth increased, the difference in free chloride ions content between concrete samples with different RCA content gradually decreased. It can be inferred that increasing RCA replacement rates had a negative effect on inhibiting chloride diffusion in the concrete matrix. Compared to NF0-R0, the free chloride ion content in NF15-R0 was lower than that in NF0-R0, with or without RCA. It seems that NF played an active role in inhibiting chloride ions penetration in the concrete matrix. This can be observed from Figs. 9 (a) and (b), which show that NF improved the microstructure of the concrete.

In Fig. 5, the free chloride ion content curve of SF15-R25 exhibited a higher chloride ion content than SF15-R0, indicating that RCA carried a small amount of chloride ions. In Fig. 5(b), at the same replacement rate of RCA, NF30-R25 and SF30-R25 exhibited a similar free chloride ion content. However, after F-T cycles were performed in the NaCl solution, NF showed a higher capacity to inhibit the penetration of chloride ions in concrete with RCA compared to that of SF. Compared to Fig. 9 (d), the SEM image of NF15-R25 showed a denser matrix.

From Fig. 6(a), the free chloride ion content of concrete containing different dosages of NF, after undergoing 120 F-T cycles in a NaCl solution, exhibits differences in content. NF15-R0 had a lower free chloride ion content compared to NF0-R0. When NF is incorporated into the concrete, the free chloride content is reduced. In Fig. 6(b), the same phenomenon is observed in concrete with RCA. The free chloride ion content curves of NF30-R25 are lower than SF30-R25, and the same situation is observed for NF15-R25 and SF15-R25. NF exhibits a positive effect in inhibiting the penetration of chloride into the concrete matrix. The addition of 15 % NF shows greater efficacy than 30 % NF, which can also be inferred from Figs. 9 (b) and (c).

According to Table 4, at different erosion depths, the free chloride ion content of NF15-R0 is the lowest compared to NF0-R0 and



jącym kruszywo z recyklingu widoczne były penetrujące matrycę pęknięcia, których szerokość była większa w porównaniu do próbek odniesienia [NF0-R0]. Ponadto obecność zaprawy na powierzchni kruszywa z recyklingu doprowadziła do zwiększenia liczby mikroporów i porów wewnętrznych, co przyczyniło się do powstania luźnej i porowatej mikrostruktury wewnętrznej oraz zmniejszenia gęstości betonu. Po poddaniu 120 cyklom zamrażania i rozmrażania w obecności soli, mikropęknięcia i pory uległy dalszemu poszerzeniu i powiększeniu. Produkty hydratacji nie są w stanie w pełni spoić betonu, co ułatwia przenikanie chlorków do wnętrza kompozytu i ich dalszą reakcję z matrycą betonową. Zjawisko to pogarsza dodatkowo właściwości użytkowe betonu zawierającego kruszywo z recyklingu.

#### 4. Dyskusja

Z rys. 3 i 4 wynika, że dla tych samych głębokości zawartość wolnych jonów chlorkowych wzrastała wraz z rosnącym stopniem substytucji kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA], zwłaszcza w strefie przypowierzchniowej matrycy betonowej. Wraz ze wzrostem głębokości różnica w zawartości wolnych jonów chlorkowych pomiędzy próbkami betonu o różnej zawartości RCA stopniowo malała. Można wnioskować, że wzrost udziału RCA w kruszywie miał negatywny wpływ na szybkość dyfuzji chlorków w matrycy betonowej. W porównaniu do próbki NF0-R0, zawartość wolnych jonów chlorkowych w próbkach serii NF15-R0 była niższa. Można przypuszczać, że popiół lotny [NF] odgrywał aktywną rolę w spowalnianiu wnikania chlorków w głąb matrycy betonowej. Wskazują na to również obrazy mikroskopowe przedstawione na rys. 9 (a) i (b), które pokazują, że NF wpłynął korzystnie na mikrostrukturę betonu.

Widoczna na rys. 5 krzywa przedstawiająca zmiany w zawartości wolnych jonów chlorkowych w funkcji głębokości dla betonów zanurzonych w wodzie pokazała, że próbka SF15-R25 zawierała więcej wolnych jonów chlorkowych od próbki SF15-R0. Wskazuje to, że samo kruszywo z recyklingu [RCA] zawierało niewielką ilość jonów chlorkowych. Jak wynika z rys. 5(b), próbki NF30-R25 i SF30-R25, cechujące się takim samym stopniem zamiany kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA], zawierały zbliżoną ilość wolnych jonów chlorkowych. Jednakże w przypadku cyklicznego zamrażania i rozmrażania w roztworze NaCl, dodatek zwykłego popiołu lotnego [NF] wykazał większą od popiołu ultradrobno [SF] zdolność do ograniczania penetracji jonów chlorkowych w głąb matrycy betonu zawierającego kruszywo RCA. W porównaniu do rys. 9(d), obraz SEM próbki NF15-R25 pokazuje, że jej matryca była bardziej zwarta.

Jak wynika z rys. 6(a), po 120 cyklach zamrażania i rozmrażania w roztworze NaCl zawartość wolnych jonów chlorkowych w betonie różni się w zależności od udziału popiołu lotnego [NF] w składzie mieszanki. Beton NF15-R0 cechowała mniejsza zawartość wolnych jonów chlorkowych względem próbki referencyjnej NF0-R0. Dzięki wprowadzeniu dodatku popiołu lotnego [NF] możliwe jest więc zmniejszenie zawartości wolnych chlorków w betonie. Jak po-

SF15-R0. NF in concrete without RCA decreases the free chloride ion content. From Table 5, NF15-R25 exhibits an excellent property of reducing the free chloride ion content after undergoing F-T cycles in the NaCl solution.

NF, which contains globular particles, shows an excellent filling effect in cement-based materials. SF, with its small particle size, is produced by grinding NF, resulting in damage to the original shape of NF. While smaller particle size generally exhibits higher reaction properties in cement-based materials, the filling effect is weakened (24,25). When concrete is subjected to F-T cycles combined with chloride ion diffusion, the compactness of the matrix becomes more important. NF demonstrates a higher capacity for improving chloride ion erosion compared to SF. As the addition of NF increases, the lower hydration production generation is not adverse to optimizing against chloride ion penetration due to the decreased cement dosage. Therefore, an excess of NF does not show a positive effect on improving chloride ion erosion in concrete.

#### 5. Conclusions

In this paper, an investigation into the resistance of recycled concrete to chloride ion erosion under the influence of various factors, including replacement ratio of RCA, NF content, fineness, and solution type, during F-T cycles. The paper investigated the effect of these factors on the free chloride ion content and chloride ion binding capacity of concrete. Following conclusion can be drawn.

1. The study revealed that as the depth of erosion increased, the chloride ion content in recycled concrete decreased in both water and 3 % NaCl solution. The free chloride ion content in 3 % NaCl solution was found to be higher than that in water at the same depth, confirming that exposure to chloride-containing solutions expedites chloride ion penetration into recycled concrete.
2. During F-T cycles in water, the content of NF, fineness, and replacement ratio of RCA appeared to have no significant effects on the free chloride ion content, which suggested that the variables under scrutiny did not affect the resistance of recycled concrete to chloride ion penetration in the absence of chloride ions in the solution.
3. As the NF content increases, the free chloride ion content initially declined and then increased, indicating that an appropriate NF content improves the resistance of recycled concrete to chloride ion erosion. The 15 % NF content inhibited chloride ion erosion, while 30 % NF content reduced the resistance of recycled concrete to chloride ion erosion.
4. Recycled concrete's resistance to the penetration of chloride ions declined with increasing RCA replacement ratios, thereby leading to an increase in free chloride ion content. On reaching a 50 % replacement ratio, the free chloride ion content of recycled concrete surpassed that of the 25 % replacement ratio.
5. The COMSOL software was employed to simulate the values, which were consistent with experimental data. The simulation results demonstrated that the chloride salt concentration

kazano na rys. 6(b), analogiczne zjawisko zaobserwowano w przypadku betonu zawierającego kruszywo pochodzące z recyklingu [RCA]. Krzywa zawartości wolnych jonów chlorkowych w funkcji głębokości dla próbki NF30-R25 przebiega poniżej krzywej zarejestrowanej dla próbki SF30-R25. Analogiczną tendencję zaobserwowano w przypadku próbek NF15-R25 i SF15-R25. Wprowadzenie popiołu lotnego [NF] ma pozytywny efekt, ograniczając wnikanie jonów chlorkowych w głąb matrycy betonowej. Dodatek NF w ilości 15% całkowitej masy spoiwa wykazuje większą skuteczność niż dodatek 30%, co można wywnioskować również z rys. 9 (b) i (c).

Zgodnie z tablicą 4, niezależnie od głębokości wnikania, zawartość wolnych jonów chlorkowych w próbce NF15-R0 była mniejsza niż w próbkach NF0-R0 i SF15-R0. Dodatek zwykłego popiołu lotnego [NF] do betonu pozbawionego kruszywa z recyklingu [RCA] skutkuje zmniejszeniem zawartości wolnych jonów chlorkowych. Jak pokazano w tablicy 5, mieszanka NF15-R25 wykazała doskonałą zdolność ograniczania zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie poddanym cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w roztworze NaCl.

Popiół lotny [NF], którego ziarna mają sferyczny kształt, wykazuje w kompozytach cementowych bardzo dobry efekt wypełniacza. Ultradrobny popiół lotny [SF] wytwarzany jest poprzez zmielenie ziaren zwykłego popiołu lotnego [NF] do mniejszej średnicy, co skutkuje zmianą ich morfologii. Z tego powodu, choć mniejsze ziarna cechują się większą reaktywnością, efekt wypełniacza związany z ich wprowadzeniem ulega osłabieniu (24,25). Zwartość matrycy cementowej jest najbardziej istotna z punktu widzenia trwałości betonu poddanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności jonów chlorkowych. Dlatego też zwykły popiół lotny [NF] skuteczniej poprawia odporność betonu na korozję chlorkową niż popiół ultradrobny [SF]. Wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego, ilość produktów hydratacji w układzie maleje ze względu na spadek udziału cementu portlandzkiego w spoiwie. Z tego powodu wprowadzenie nadmiaru popiołu lotnego nie wpływa pozytywnie na poprawę odporności betonu na korozję chlorkową.

## 5. Wnioski

W pracy zbadano odporność betonu zawierającego kruszywo grube pochodzące z recyklingu na korozję chlorkową w zależności od szeregu czynników, takich jak stopień zastąpienia kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA], zawartość i uziarnienie popiołu lotnego oraz rodzaj środowiska korozyjnego, w którym zanurzony był beton podczas cyklicznego zamrażania i rozmrażania. W artykule zbadano wpływ tych czynników na zawartość wolnych jonów chlorkowych i zdolność wiązania jonów chlorkowych w betonie. W oparciu o uzyskane wyniki wyciągnięto następujące wnioski.

1. Badanie wykazało, że wraz ze wzrostem głębokości penetracji, zawartość jonów chlorkowych w betonie zawierającym kruszywo pochodzące z recyklingu zmniejsza się zarówno w wodzie, jak i w 3% roztworze NaCl. Na tych samych głębokościach zawartość wolnych jonów chlorkowych w betonach

decreased as erosion depth increased, and indicated that RCA did not benefit the chloride ion penetration resistance of recycled concrete. NF content had a beneficial influence on the chloride ion penetration resistance, with an optimal dosage of 15 %. For further investigation, there should be increased attention on the properties of recycled concrete in complex salt ion environments, e.g. ocean, salt lake, to better understand and clarify its performance under such conditions.

## Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the National Natural Science Foundation of China [through grant 51968060], the Key Research and Development Program of Ningxia Province [through grant 2022BEE03001], the Ningxia Youth Talent Support Program [through grant 2022118] and Ningxia First Class Discipline Project [through grant NXYLXK2021A03] for sponsoring this research.

## Conflict of Interests

We declare that we have no financial and personal relationships with other people or organizations that can inappropriately influence our work, there is no professional or other personal interest of any nature or kind in any product, service and company that can could be construed as influencing the position presented in, or the review of, the manuscript entitled.

## Data Availability Statement

Data available on request from the authors.

zanurzonych w 3% roztworze NaCl była wyższa niż w przypadku próbek zanurzonych w wodzie, co potwierdza, że narażenie na roztwory zawierające chlorki przyspiesza wnikanie jonów chlorkowych w głąb matrycy betonu z recyklingu.

2. W przypadku cyklicznego zamrażania i rozmrażania w wodzie, zawartość i uziarnienie popiołu lotnego oraz stopień zastąpienia kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem pochodzącym z recyklingu [RCA] nie miały istotnego wpływu na zawartość wolnych jonów chlorkowych w próbce. Wskazuje to, że wymienione czynniki nie wpływają na odporność betonu z recyklingu na wnikanie chlorków w środowisku pozbawionym jonów chlorkowych.
3. Wraz ze wzrostem udziału popiołu lotnego w mieszance betonowej, zawartość wolnych jonów chlorkowych w betonie początkowo spadała, a następnie wzrastała, co wskazuje, że odpowiednio dobrany dodatek popiołu lotnego poprawia odporność betonu zawierającego kruszywo z recyklingu na korozję chlorkową. Zastąpienie 15% cementu popiołem lotnym spowolniło postęp korozji chlorkowej, podczas gdy dodatek 30% pogorszył odporność betonu korozję chlorkową.
4. Odporność betonu zawierającego kruszywo RCA na wnikanie jonów chlorkowych maleje wraz ze wzrostem współczynnika zastąpienia kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA]. Prowadzi to do wzrostu zawartości wolnych jonów chlorkowych w betonie. Po zastąpieniu 50% kruszywa naturalnego [NCA] kruszywem z recyklingu [RCA], zawartość wolnych jonów chlorkowych w betonie była wyższa względem próbki zawierającej 25% RCA.
5. Rozkład zawartości jonów chlorkowych otrzymany metodą numeryczną przy wykorzystaniu oprogramowania COMSOL wykazywał dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Wyniki symulacji wykazały, że stężenie jonów chlorkowych zmniejszało się wraz ze wzrostem głębokości od powierzchni próbki. Wskazują one również, że wprowadzenie kruszywa RCA nie poprawia odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych. Dodatek popiołu lotnego [NF] miał korzystny wpływ na odporność betonu na wnikanie jonów chlorkowych, a optymalna zawartość NF w spoiwie to 15%. W dalszych badaniach należy skupić się na właściwościach betonu z kruszywem z recyklingu użytkowanego w bardziej złożonych środowiskach zawierających sole, takich jak ocean czy słone jeziora, aby lepiej zrozumieć i wyjaśnić wpływ takich warunków na jego właściwości użytkowe.

## Podziękowania

*Autorzy pragną podziękować Narodowej Fundacji Nauk Przyrodniczych Chin [poprzez grant 51968060], Kluczowemu Programowi Badawczo-Rozwojowemu Prowincji Ningxia [poprzez grant 2022BEE03001], Programowi Wsparcia Młodych Talentów Ningxia [poprzez grant 2022118] oraz Ningxia First Class Discipline Project [poprzez grant NXYLXK2021A03] za sponsorowanie tych badań.*

## Konflikt interesów

Oświadczamy, że nie mamy żadnych finansowych i osobistych powiązań z innymi osobami lub organizacjami, które mogłyby w niewłaściwy sposób wpływać na naszą pracę, nie ma żadnych zawodowych lub innych osobistych interesów o jakimkolwiek charakterze lub rodzaju w jakimkolwiek produkcie, usłudze i firmie, które mogłyby być interpretowane jako wpływające na stanowisko prezentowane w manuskrypcie lub jego recenzję.

## Oświadczenie o dostępności danych

Dane dostępne na życzenie u Autorów.

## Literatura / References

1. T. Li, M. P. Jiao, H. Fu, P. G. Wang, H. T. Zhao, W. Q. Zuo. Effect of magnesia expansion agent with different activity on mechanical property, autogenous shrinkage and durability of concrete. *Constr. Build. Mater.* **335**, (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127506>
2. Y. Yu, J. Wang, N. H. Wang, C. J. Wu, X. J. Zhang, D. Z. Wang, Z. P. Ma. Combined Freeze-Thaw and Chloride Attack Resistance of Concrete Made with Recycled Brick-Concrete Aggregate. *Materials*. **14**(23), 7267 (2021). <https://doi.org/10.3390/MA14237267>
3. H. Fu, L. Tian, P. G. Wang, W. Q. Zuo, T. J. Zhao, X. F. Han. Microstructure, deformation and durability of high-strength non-steam-cured concrete with C-S-H seed. *Constr. Build. Mater.* **374**, 130953 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.130953>
4. M. N. Haque, O. A. Kayyali. Free and water soluble chloride in concrete. *Cem. Concr. Res.* **25**(3), 531-542 (1995). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00042-B](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00042-B)
5. B. Gérard, J. Marchand. Influence of cracking on the diffusion properties of cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **30**(1), 37-43 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00201-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00201-X)
6. L. Li, S. J. Ding, J. P. Li, H. Li. Chloride ion erosion experiment of concrete members under different environmental conditions. *J. Harbin Inst. Techn.* **12**, 0367-6234, (2016). <https://doi.org/10.11918/j.issn.0367-6234.2016.12.003>
7. T. U. Mohammed, H. Hamada. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete. *Cem. Concr. Res.* **33**, 1487-1490, (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00065-6)
8. E. P. Kearsley, P. J. Wainwright. The effect of porosity on the strength of foamed concrete. *Cem. Concr. Res.* **32**(2), (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00665-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00665-2)
9. T. Cheewaket, C. Jaturapitakkul, W. Chalee. Long term performance of chloride binding capacity in fly ash concrete in a marine environment. *Constr. Build. Mater.* **24**(8), 1352-1357 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.039>
10. R. Somna, C. Jaturapitakkul, A. M. Amde. Effect of ground fly ash and ground bagasse ash on the durability of recycled aggregate concrete. *Cem. Concr. Comp.* **34**(7), 848-854 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.03.003>
11. A. Lotfy, M. Al-Fayez. Performance evaluation of structural concrete using controlled quality coarse and fine recycled concrete aggregate. *Cem. Concr. Comp.* **61**, 36-43 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.009>
12. M. Limbachiya, M. S. Meddah, Y. Ouchagour. Use of recycled concrete aggregate in fly-ash concrete. *Constr. Build. Mater.* **27**(1), 439-449 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.023>
13. C. Zou, G. C. Long, C. Ma, Y. J. Xie. Effect of subsequent curing on surface permeability and compressive strength of steam-cured concrete. *Constr. Build. Mater.* **188**, 424-432 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.076>
14. G. Lin, Y. H. Liu, Z. H. Xiang. Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments. *Cem. Concr. Comp.* **32**(8), 571-579 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.012>
15. L. Wei, Y. Q. Li, L. P. Tang, X. Feng. Modelling analysis of chloride redistribution in sea-sand concrete exposed to atmospheric environment. *Constr. Build. Mater.* **274**, 121962 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121962>
16. J. Xia, K. Y. Chen, S. T. Hu, J. J. Chen, R. J. Wu, W. L. Jin. Experimental and numerical study on the microstructure and chloride ion transport behavior of concrete-to-concrete interface. *Constr. Build. Mater.* **367**, 130317 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130317>
17. Y. Zhou, D. S. Hou, J. Y. Jiang, P. G. Wang. Chloride ions transport and adsorption in the nano-pores of silicate calcium hydrate: Experimental and molecular dynamics studies. *Constr. Build. Mater.* **126**, 991-1001 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.110>
18. F. Corvo, T. Perez, L. R. Dzib, Y. Martin, A. Castañeda, E. Gonzalez, J. Perez. Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres. *Corros. Sci.* **50**(1), 220-230 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.011>
19. S. Sadati, M. Arezoumandi, M. Shekarchi. Long-term performance of concrete surface coatings in soil exposure of marine environments. *Constr. Build. Mater.* **94**, 656-663 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.094>
20. X. K. Guo, C. S. Xiong, Z. Q. Jin, B. Pang. A review on mechanical properties of FRP bars subjected to seawater sea sand concrete environmental effects. *J. Build. Eng.* **58**, 105038 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2022.105038>
21. J. Z. Xiao, W. G. Li, Z. H. Sun, David A. Lange, Surendra P. Shah. Properties of interfacial transition zones in recycled aggregate concrete tested by nanoindentation. *Cem. Concr. Comp.* **37**, 276-292 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.006>
22. H. L. Chang, X. L. Wang, Y. L. Wang, C. C. Li, Z. K. Guo, S. Y. Fan, H. Z. Zhang, P. Feng. Chloride binding behavior of cement paste influenced by metakaolin dosage and chloride concentration. *Cem. Concr. Comp.* **135**(135), 104821 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104821>
23. Y. Elakneswaran, T. Nawa, K. Kurumisawa. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides. *Cem. Concr. Res.* **39**(4), 340-344 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.006>
24. Q. C. Zhang, D. J. Huang, X. P. Zhang, L. Y. Lin, Z. W. Wang, W. J. Tang, X. H. Qiang. Improving the properties of metakaolin/fly ash composite geopolymers with ultrafine fly ash ground by steam-jet mill. *Constr. Build. Mater.* **387**, 131673 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.131673>
25. W. H. Liu, H. M. Zhu, X. Z. Wu, Y. F. Wan, W. K. Zheng, H. Li. Comparative study on the performance of ultra-fine fly ash prepared by different techniques in Portland cement and alkali-activated material. *Constr. Build. Mater.* **397**, 132362 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132362>