



MONIKA DĄBROWSKA¹⁾
ZBIGNIEW GIERGICZNY²⁾

CHEMICAL RESISTANCE OF MORTARS MADE OF CEMENTS WITH CALCAREOUS FLY ASH

ODPORNOŚĆ NA AGRESJĘ CHEMICZNĄ ZAPRAW Z CEMENTÓW Z UDZIAŁEM POPIOŁU LOTNEGO WAPIENNEGO

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono wyniki badań odporności na agresję chemiczną zapraw wykonanych z cementów z udziałem popiołu lotnego wapiennego. Rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że stosowanie popiołów lotnych wapiennych jako składnika cementu miało pozytywny wpływ na odporność siarczanową i przepuszczalność jonów chlorkowych, natomiast wraz ze wzrostem zawartości tego popiołu w cemencie, odporność na karbonatyzację obniżała się. Aktywacja mechaniczna (domielenie) i/lub zwiększenie ilości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu spowodowało wzrost aktywności popiołu, co korzystnie przełożyło się także na odporność na agresję chemiczną. Największą odporność na wszystkie rodzaje korozji wykazały cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II, w których popiół lotny wapienny stosowano w kompozycji z granulowanym żużlem wielkopieczowym.

SŁOWA KLUCZOWE: karbonatyzacja, korozja siarczanowa, popiół lotny wapienny, przepuszczalność chlorków.

ABSTRACT. This paper presents the results of chemical resistance of mortars made of blended cements with addition of calcareous fly ash. The test results showed that using calcareous fly ash as a cement constituent exerted a positive influence on sulphate resistance and chloride permeability, whereas carbonation resistance decreased with increasing amount of calcareous fly ash. Mechanical activation (grinding) and/or higher addition of calcareous fly ash in cement composition increased fly ash activity, which influenced positively the resistance to chemical attack. Portland-composite cements CEM II where the calcareous fly ash and granulated blast furnace slag were applied together, showed the highest resistance against all types of chemical corrosion.

KEYWORDS: calcareous fly ash, carbonation, chloride permeability, sulphate corrosion.

DOI: 10.7409/rabdim.013.010

¹⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach oraz Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.; monika.dabrowska@polsl.pl

²⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach oraz Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.; zbigniew.giergiczny@betotech.pl (✉)

1. WPROWADZENIE

Aktualnie, ze względów ekonomicznych i ekologicznych (emisja CO₂, oszczędność surowców naturalnych), jako główny składnik cementu stosuje się coraz częściej składniki nieklinkierowe, zwane potocznie dodatkami mineralnymi. Jednym z takich składników jest popiół lotny wapienny. Ten rodzaj popiołu nie jest szeroko stosowany w produkcji cementu [1 - 3], co należy wiązać ze zbyt dużą zmiennością jego składu chemicznego i właściwości fizycznych oraz niewielką ilością prac naukowo-badawczych zrealizowanych w tym obszarze. Zazwyczaj prowadzone prace badawcze kończono na etapie prób laboratoryjnych [1, 2]. W ramach projektu „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego” [3] podjęto kompleksowe badania mające na celu zastosowanie popiołu lotnego wapiennego do produkcji cementu i betonu. W tym kontekście szczególnego znaczenia nabiera określenie trwałości kompozytów (zaczynów, zapraw i betonów) wykonanych z cementu zawierającego popiół lotny wapienny, a w szczególności określenie odporności na agresję chemiczną. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań odporności na korozję chemiczną (karbonatyzację, agresję siarczanową i przenikanie jonów chlorkowych) zapraw wykonanych z cementów zawierających popiół lotny wapienny.

Zagadnienie odporności na agresję chemiczną poruszane jest w wielu publikacjach. Problem odporności cementów na karbonatyzację [4 - 5], agresję chlorkową [6 - 8] i korozję siarczanową [9 - 12] był szeroko omawiany w cytowanych publikacjach [4 - 12]. Z kolei odpornością korozyjną kompozytów zawierających popiół lotny wapienny zajmowało się niewielu badaczy. Na temat karbonatyzacji publikował, np. Khunthogkeaw [3], przenikalność jonów chlorkowych badali, np. Chindaprasirt [14] oraz Naik [15], a odporność na agresję siarczanową – Chindaprasirt [16] oraz Sumer [17].

2. SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI BADANYCH CEMENTÓW

Cementy przygotowano w laboratorium przez zmieszanie wcześniej zmielonych składników lub przez ich wspólny przemiał w młynku laboratoryjnym – oznaczony dodatkowo jako (WP).

Do sporządzenia cementów użyto trzech rodzajów klinkieru portlandzkiego. Skład chemiczny poszczególnych składników przedstawiono w Tablicy 1. W Tablicy 2

1. INTRODUCTION

Nowadays, due to economic and ecological reasons (CO₂ emission, saving natural resources) non-clinker constituents are used as main cement constituents. One of these constituents is calcareous fly ash. This type of fly ash is not commonly used in cement production [1 - 3]. It is caused by its too large variations in chemical composition and physical properties, as well by a limited number of scientific investigations in this field. In general, scientific investigations were ended after laboratory research [1, 2]. A research, aiming to apply calcareous fly ash in cement and concrete production, was conducted as a part of project [3]. In this context the definition of composites durability (pastes, mortars and concretes) made of calcareous fly ash cement becomes significant, particularly the determination of chemical resistance. This article presents test results of resistance to chemical attack (carbonation, sulphate resistance and chloride permeability) of calcareous fly ash mortars.

The issue of chemical corrosion resistance was discussed in numerous publications [4 - 12]: cement resistance to carbonation [4 - 5], chloride aggression [6 - 8] and sulphate corrosion [9 - 12]. On the other hand, corrosion resistance of calcareous fly ash composites was not described so profoundly. For example, the issue of carbonation was studied by Khunthogkeaw [13]; chloride permeability by Chindaprasirt [14] and Naik [15] and sulphate aggression by Chindaprasirt [16] and Sumer [17].

2. COMPOSITION AND PROPERTIES OF TESTED CEMENTS

Cements were prepared in a laboratory by mixing constituents which were ground earlier or by intergrinding the constituents in a laboratory mill – additionally marked as (WP). The three types of Portlad clinker were used to prepare these cements. Chemical composition of the constituents is presented in Table 1. Table 2 shows the mineral composition of all types of used clinkers, calculated according to Bogue formula. Clinker 3 which contains 1.7% of tri-calcium aluminate (C₃A) fulfils the requirements of European Standard EN 197-1 [18] for Portland clinker used in sulphate resistance common cements (SR) production. Clinker 1 was used to produce cement by mixing the constituents which were ground earlier and clinkers 2 and 3 – by intergrinding (WP). From clinker 3 just one cement CEM II/B-W was made, additionally marked as SR (WP).

zamieszczono, obliczony ze wzorów Bogue'a, skład mineralny klinkierów. Klinkier 3, o zawartości glinianu trójwapieniowego (C_3A) równej 1,7%, spełniał wymagania normy PN-EN 197-1 [18] dla klinkieru do produkcji cementu portlandzkiego odpornego na siarczan (SR). Z klinkieru 1 wykonano cementy poprzez wspólne mieszanie, natomiast z klinkieru 2 i 3 – przez wspólny przemiał (WP). Z siarczanoodpornego klinkieru 3 (SR) wykonano tylko jeden cement – CEM II/B-W, oznaczony dodatkowo jako SR (WP).

Unprocessed calcareous fly ash, marked as (W), and ground calcareous fly ash (W+) were used. Fly ashes had specific surface as follows: 2860 cm^2/g for fly ash (W) and 3870 cm^2/g for fly ash (W+). The composition of tested cements is presented in Table 3. Table 4 shows their physical and mechanical properties.

Table 1. Chemical composition of cement constituents
Tablica 1. Skład chemiczny składników cementów

Rodzaj składnika cementu Type of cement constituent	Content of constituent / Zawartość składnika [%]									
	Loss on ignition LOI Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
Clinker / Klinkier 1 (KL 1)	0.2	21.7	5.6	2.8	66.3	1.4	0.8	0.1	0.6	0.03
Clinker / Klinkier 2 (KL 2)	0.4	22.7	4.9	2.4	66.7	1.0	0.4	0.4	0.4	–
Clinker / Klinkier 3 SR (KL 3)	0.3	20.7	4.6	6.1	65.3	1.7	0.2	0.3	0.1	0.01
CEM I 42.5 R from clinker 1 / CEM I 42,5 R z klinkieru 1	3.5	19.5	4.9	2.9	63.3	1.3	2.8	0.1	0.9	0.05
Calcareous fly ash / Popiół wapienny (W), (W+)	2.4	33.5	18.6	6.0	30.5	2.4	4.4	0.3	0.1	0.01
Siliceous fly ash / Popiół krzemionkowy (V)	1.5	51.0	28.3	6.7	3.8	2.7	0.6	1.5	3.2	0.01
Blast furnace slag / Żużel wielkopiecowy (S)	0.0	37.6	6.9	2.0	45.4	5.8	0.3	0.6	0.6	0.04
Limestone / Kamień wapienny (LL)	42.3	2.7	0.4	0.7	53.0	0.8	0.1	0.1	0.4	0.01

Stosowano popiół lotny wapienny nieuzdatniony, oznaczony jako (W), i po domieleniu (W+). Popioły charakteryzowały się powierzchnią właściwą: 2860 cm^2/g – popiół W i 3870 cm^2/g – popiół W+. Skład badanych cementów przedstawiono w Tablicy 3, a w Tablicy 4 pokazano ich właściwości fizyczne i mechaniczne.

Table 2. Mineral composition of clinkers
Tablica 2. Skład mineralny klinkierów

Type of clinker Rodzaj klinkieru	Content of mineral constituent / Zawartość składnika mineralnego [%]			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker / Klinkier 1 (in cement / w cemencie CEM I 42.5 R) (KL1)	63.3	13.1	10.1	8.5
Clinker / Klinkier 2 (KL2)	63.7	15.7	8.9	7.2
Clinker / Klinkier 3 SR (KL3)	68.7	7.7	1.7	18.7

3. METODY BADAŃ ODPORNOŚCI NA AGRESJĘ CHEMICZNĄ

W toku prowadzonych badań wykonano wiele testów w celu określenia odporności na agresję chemiczną kompozytów cementowych, zawierających w swoim składzie popiół lotny wapienny. Przyjęto następującą metodykę:

3. TEST METHODS OF CHEMICAL RESISTANCE

During the conducted investigations numerous tests were performed in order to define corrosion resistance of cement composites containing calcareous fly ashes. The research was undertaken according to the following methodology:

Table 3. Composition of tested cements
 Tablica 3. Skład badanych cementów

Type of clinker Rodzaj klinkieru	Content of constituent ^{*)} / Zawartość składnika ^{*)} [%]				
	CEM I 42.5 R from clinker 1 CEM I 42,5 R z klinkieru 1	Fly ash W Popiół W	Fly ash W+ Popiół W+	Other constituent Inny składnik	
CEM I 42.5 R	100.0	–	–	–	
CEM II/A-W	85.0	15.0	–	–	
CEM II/B-W	70.0	30.0	–	–	
CEM IV/B-W	50.0	50.0	–	–	
CEM II/B-W+	70.0	–	30.0	–	
CEM II/B-M (V-W)	70.0	15.0	–	15.0 V	
CEM IV/B (V-W)	50.0	25.0	–	25.0 V	
CEM II/B-M (LL-W)	70.0	15.0	–	15.0 LL	
CEM II/B-M (LL-W+)	70.0	–	15.0	15.0 LL	
CEM II/B-M (S-W)	70.0	15.0	–	15.0 S	
CEM II/B-M (S-W+)	70.0	–	15.0	15.0 S	
Type of clinker Rodzaj klinkieru	Clinker 2 or 3 Klinkier 2 lub 3	Gypsum Gips	Fly ash W Popiół W	Fly ash W+ Popiół W+	Other constituent Inny składnik
CEM II/B-W (WP)	KL 2 – 67.7	3.3	29.0	–	–
CEM IV/B-W (WP)	KL 2 – 49.2	1.6	49.2	–	–
CEM II/B-W SR (WP)	KL 3 – 66.5	3.5	30.0	–	–

Remark / Uwaga
^{*)} W – unprocessed calcareous fly ash / nieuzdatniony popiół lotny wapienny, W+ – ground calcareous fly ash / popiół lotny wapienny po domieleniu, V – siliceous fly ash / popiół lotny krzemionkowy, LL – ground limestone / mielony kamień wapienny, S – ground blast furnace slag / mielony granulowany żużel wielkopiecowy, KL1 – clinker 1 / klinkier 1, KL2 – clinker 2 / klinkier 2, KL3 – clinker 3 / klinkier 3, SR – sulphate resistance cement / cement siarczanoodporny, WP – cement made by intergrinding all constituents / cement otrzymany przez wspólny przemiał wszystkich składników

Table 4. Physical and mechanical properties of tested cements
 Tablica 4. Właściwości fizyczne i mechaniczne badanych cementów

Type of clinker Rodzaj klinkieru	Density Gęstość [g/cm ³]	Specific surface Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Compressive strength [MPa] after Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie		
			2 days / dni	7 days / dni	28 days / dni
CEM I 42.5 R	3.11	3610	21.0	37.1	48.4
CEM II/A-W	2.99	3640	25.2	41.2	51.7
CEM II/B-W	2.95	3670	20.5	35.4	48.6
CEM IV/B-W	2.85	3420	13.6	24.7	38.8
CEM II/B-W+	3.01	4120	22.7	42.1	56.8
CEM II/B-M (V-W)	2.92	3840	21.0	34.1	50.9
CEM IV/B (V-W)	2.80	3700	13.8	24.2	37.7
CEM II/B-M (LL-W)	3.00	4350	20.4	37.6	45.1
CEM II/B-M (LL-W+)	3.02	4420	19.9	36.4	46.0
CEM II/B-M (S-W)	3.03	3990	19.5	39.6	56.7
CEM II/B-M (S-W+)	3.05	4080	22.3	40.5	60.2
CEM II/B-W (WP)	2.98	4030	17.9	35.1	49.9
CEM IV/B-W (WP)	2.88	4000	11.7	25.0	40.8
CEM II/B-W SR (WP)	3.02	3490	14.6	29.4	43.4

- a) postęp karbonatyzacji oznaczono na beleczkach z normowej zaprawy cementowej o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm. Głębokość karbonatyzacji badano dwoma metodami:
- według projektu normy europejskiej prEN12390-12 [19] po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania próbek w wodzie, w temperaturze 20°C ,
 - według zmodyfikowanej procedury badawczej po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania. Modyfikacja w stosunku do procedury podanej w podpunkcie powyżej polegała na tym, że próbki po 7 dniach twardnienia wyciągnięto z wody i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych (w temperaturze 20°C i wilgotności powyżej 50%) do terminu badania. Zdaniem autorów ten sposób pielęgnacji w większym stopniu odzwierciedla rzeczywiste warunki dojrzewania betonu w konstrukcji,
- b) przenikalność jonów chlorkowych oznaczano na próbkach walcowych o średnicy 100 mm i wysokości 50 mm, według normy ASTM C 1202-05 [20], wykonanych z normowej zaprawy cementowej. Pomiaru dokonano po 7, 28, 90 i 180 dniach dojrzewania w wodzie, w temperaturze 20°C ,
- c) odporność na korozję siarczanową określano dwoma metodami:
- według normy PN-B-19707 załącznik C [21] mierzono wielkość ekspansji liniowej stwardniałych próbek o wymiarach $20 \times 20 \times 160$ mm, wykonanych z zaprawy normowej. Stwardniałe beleczki przechowywano w roztworach: Na_2SO_4 , MgSO_4 i w sztucznej wodzie morskiej oraz dla wybranych cementów w $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i w mieszaninie roztworów Na_2SO_4 i MgSO_4 . Stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworach siarczanowych wyniosło $16 \pm 0,5 \text{ g/dm}^3$. Natomiast w 1000 g roztworu sztucznej wody morskiej zawarte było: 30 g NaCl , 6 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,5 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 0,2 g KHCO_3 ,
 - według procedury badawczej preferowanej przez grupę ekspertów z Komitetu Technicznego 51 CEN/TC 51/WG12/TG1 [22]. Odporność na agresję siarczanową badano poprzez ocenę spadku wytrzymałości na ściskanie beleczek ze stwardniałych zapraw o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm (o następującym składzie: 400 g cementu, 240 g wody i 1350 g piasku) w stosunku do wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zapraw przechowywanych w wodzie. Beleczki przed włożeniem do roztworów korozyjnych dojrzewały przez 3 miesiące w nasyconej wodzie wapiennej. Próbki poddano korozyjnemu
- a) progress of carbonation was tested on standard cement mortar prisms with dimensions of $40 \times 40 \times 160$ mm. Carbonation depth was investigated by the two methods:
- according to European Standard prEN 12390-12 [19] after 28, 90 and 180 days of hardening in water, at a temperature of 20°C ,
 - according to modified test procedure, after 28, 90 and 180 days of hardening. The modification in comparison to the previous test procedure was that samples after 7 days of hardening were pulled out and left in laboratory conditions (at a temperature of 20°C and relative humidity above 50%) until the day of testing. Authors believe that these storage conditions reflect better the real hardening conditions of concrete in constructions,
- b) chloride permeability was tested on standard cement mortar cylinders with a diameter of 100 mm and height of 50 mm according to American standard ASTM C 1202-05 [20]. Measurements were carried out after 7, 28, 90 and 180 days of hardening in water at a temperature of 20°C ,
- c) resistance to sulphate corrosion was defined by the two methods:
- according to Polish standard PN-B-19707, Annex C [21]. The linear expansion was measured on standard cement mortar prisms with dimensions of $20 \times 20 \times 160$ mm. All the samples were stored in sulphate solution: Na_2SO_4 , MgSO_4 and artificial seawater. In case of chosen cements, the specimens were held in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution and in a mixture of two solutions: Na_2SO_4 and MgSO_4 . A concentration of SO_4^{2-} ions in sulphate solutions equalled to $16 \pm 0.5 \text{ g/dm}^3$. Whereas 1000 g of artificial seawater contained 30 g of NaCl , 6 g of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 0.2 g of KHCO_3 ,
 - according to the Technical Committee Procedure 51 CEN/TC 51/WG12/TG1 [22], preferred by the experts. Sulphate corrosion resistance was investigated by the declines in strength of cement mortar prisms with dimensions of $40 \times 40 \times 160$ mm (with the following composition: 400 g of cement, 240 g of water and 1350 g of sand) in comparison to specimens stored in the water. Before samples were put into aggressive solutions, they had hardened in saturated limewater throughout 3 months. Prisms were subjected to the attack of the following sulphate solutions: Na_2SO_4 , MgSO_4 and artificial seawater. The solutions concentration was the same as in the tests performed according to PN-B-19707, Annex C.

oddziaływaniu następujących roztworów: Na_2SO_4 , MgSO_4 i sztucznej wody morskiej. Stężenie roztworów było identyczne jak w przypadku testów prowadzonych według metodyki zawartej w PN-B-19707, załącznik C.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

4.1. ODPORNOŚĆ NA KARBONATYZACJĘ

Na Rys. 1 zamieszczono wyniki badań głębokości karbonatyzacji według projektu normy prEN 12390-12, natomiast na Rys. 2 – według zmodyfikowanej procedury badawczej. W przypadku obu metod, po 28 dniach dojrzewania, wszystkie zaprawy charakteryzowały się większą głębokością karbonatyzacji niż zaprawa odniesienia (z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R). Wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu głębokość karbonatyzacji wyraźnie wzrosła (Rys. 1 - 2).

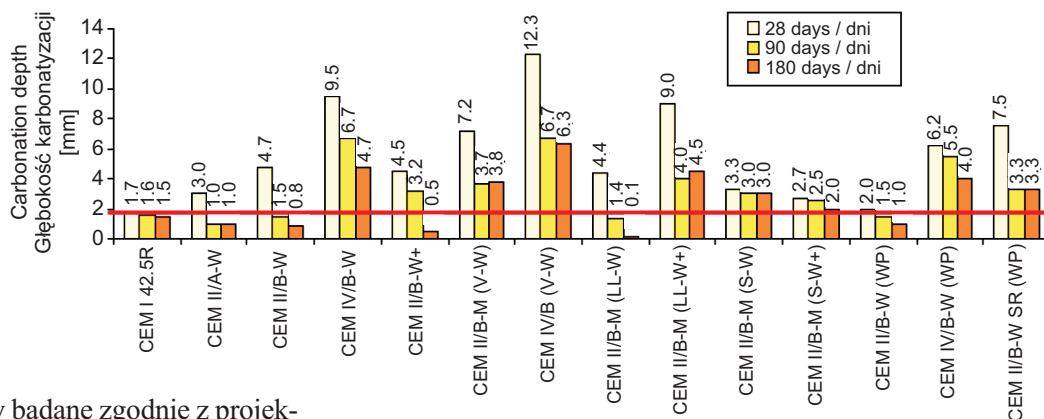


Fig. 1. Carbonation depth according to prEN 12390-12:2010
Rys. 1. Głębokość karbonatyzacji według prEN 12390-12:2010

W przypadku próbek, które były badane zgodnie z projektem normy europejskiej prEN 12390-12, wydłużenie czasu dojrzewania w wodzie zmniejszyło głębokość karbonatyzacji. Po 90 i 180 dniach dojrzewania próbki wykazały mniejszą karbonatyzację, odpowiednio o około 2-3 mm i 3-4 mm w stosunku do próbek po 28 dniach dojrzewania (Rys. 1), co potwierdza wyniki uzyskiwane przez innych badaczy [23, 24]. Natomiast dla zapraw, badanych według zmodyfikowanej procedury badawczej, głębokość karbonatyzacji wzrosła wraz z wiekiem próbek (Rys. 2). Po 90 dniach karbonatyzacja zwiększyła się o około 2-4 mm w stosunku do wyników po 28 dniach twardnienia. Zgodnie z tą metodą próbki dojrzewały w wodzie tylko przez pierwsze 7 dni twardnienia, a następnie do dnia badania przebywały w laboratorium w temperaturze 20°C i wilgotności powyżej 50%. W związku z tym prawdopodobnie charakteryzowały się mniejszą szczelnością niż próbki w tym samym wieku, dojrzewające cały czas pod wodą

4. TEST RESULTS AND DISCUSSION

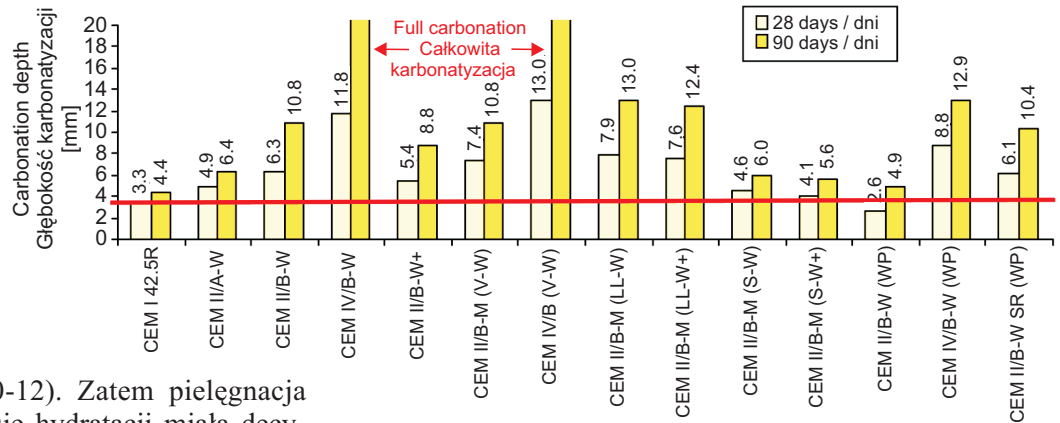
4.1. CARBONATION RESISTANCE

Fig. 1 shows test results of carbonation depth carried out according to prEN 12390-12, whereas Fig. 2 presents test results of modified test procedure. In both cases, all mortars had higher carbonation depth after 28 days of hardening than the reference mortar (made of Portland cement CEM I 42.5 R). With increasing amount of calcareous fly ash in a cement composition, the carbonation depth significantly rose (Fig. 1 - 2).

In case of specimens which were investigated according to prEN 12390-12, the extension of curing time in water decreased the carbonation depth. The samples showed lower carbonation depth by about 2-3 mm and 3-4 mm after 90 and 180 days of curing respectively in comparison to test specimens after 28 curing days (Fig. 1). Other researchers obtained similar results [23, 24].

However, in mortars examined according to the modified test procedure the carbonation depth increased with the samples age. After 90 days of curing carbonation grew about 2-4 mm comparing to the results after 28 days of hardening. Due to the fact that samples were cured in water for the first 7 days, and then they were left in laboratory conditions (at a temperature of 20°C and relative humidity above 50%) until the test day, they probably performed lower permeability than samples at the same age which stayed under water for the whole hardening process (according to prEN 12390-12). Therefore, curing in water in the first period of hydration had crucial meaning for the carbonation speed of tested mortars. Similar results were obtained by Atiş [25] who researched carbonation of calcareous fly ash, siliceous fly ash or blast furnace slag in cement mortars. The results proved that

Fig. 2. Carbonation depth according to modified test procedure
Rys. 2. Głębokość karbonatyzacji według zmodyfikowanej procedury badawczej



(badane według prEN 12390-12). Zatem pielęgnacja w wodzie w pierwszym okresie hydratacji miała decydujące znaczenie dla szybkości karbonatyzacji badanych zapraw. Podobne rezultaty otrzymał w swoich badaniach Atiş [25], który badał karbonatyzację zapraw z cementów zawierających popiół lotny wapienny, popiół lotny krzemionkowy lub żużel wielkopiecowy. Rezultaty pokazały, że cementy z tymi dodatkami były bardziej wrażliwe na brak pielęgnacji w początkowym okresie hydratacji (twardnienia) w stosunku do zapraw z cementu portlandzkiego CEM I [25].

Zastąpienie części popiołu lotnego wapiennego popiołem lotnym krzemionkowym w składzie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M przyspieszyło karbonatyzację. Cementy zawierające oba rodzaje popiołu charakteryzowały się największą głębokością karbonatyzacji, wynoszącą dla cementu CEM II/B-M (V-W) 12,5 mm po 28 dniach według prEN 12390-12 (Rys. 1) i ponad 20 mm po 90 dniach według zmodyfikowanej procedury badawczej (Rys. 2). Popioły lotne krzemionkowe zwiększają głębokość karbonatyzacji [25, 26], co jest związane z mniejszą aktywnością popiołów krzemionkowych w stosunku do popiołów lotnych wapiennych, a zatem korzystne zmiany w porowatości, a więc i przepuszczalności, matrycy cementowej zachodzą dopiero po dłuższym okresie dojrzewania [23].

Najmniejszą głębokością karbonatyzacji charakteryzowały się cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M, zawierające mieszaninę granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego wapiennego (W) lub (W+) (Rys. 1 i 2). Była ona jednak większa niż dla cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Aktywność hydrauliczno-pucolanowa granulowanego żużla wielkopiecowego przyczyniła się do bardziej efektywnego doszczelnienia mikrostruktury kompozytów, dlatego już po 28 dniach zaprawy dojrzewania odznaczały się większą odpornością na karbonatyzację niż cement portlandzki popiołowy CEM II/B-W.

cements with these constituents were much more sensitive to lack of curing in early stage of hydration than mortars made of Portland cement CEM I [25].

The partial replacement of calcareous fly ash with siliceous fly ash in the Portland-composite cement CEM II/B-M composition accelerated the carbonation process. Cements containing both types of fly ash had the deepest carbonation depth. In case of cement CEM II/B-M (V-W) the carbonation depth was 12.5 mm after 28 days, tested according to 12390-12 (Fig. 1) and over 20 mm after 90 days, according to modified test procedure (Fig. 2). Siliceous fly ashes increase carbonation depth [25, 26], which is related to their lower fly ash activity in comparison to calcareous fly ash. Therefore, the positive changes in porosity (also permeability) of cement matrix can be observed after longer period of curing [23].

Portland-composite cements CEM II/B-M containing mixture of blast furnace slag and calcareous fly ash (W) or (W+) (Fig. 1 and 2) were characterised by the slowest carbonation process. However, that speed of carbonation was higher than in case of Portland cement CEM I 42.5 R. The hydraulic and pozzolanic activity of blast furnace slag contributes to denser microstructure of cement composites, hence, mortars presented higher carbonation resistance than Portland-fly ash cement CEM II/B-W just after 28 days of hardening.

Cement with the lowest compressive strength, CEM IV/B-M (V-W), was characterized by the deepest carbonation depth which was 12.5 mm, according to prEN 12390-12 (Fig. 3a) and 20 mm, according to modified test procedure (Fig. 4a). Whereas in case of cement with the highest compressive strength, CEM II/B-M (S-W), carbonation depth was the lowest and it achieved 3.3 mm, according to prEN 12390-12 (Fig. 3b) and 4.6 mm, according to modified test procedure (Fig. 4b).

Cement o najniższej wytrzymałości CEM IV/B-M (V-W) wykazał największą głębokość karbonatyzacji, wynoszącą 12,5 mm według prEN 12390-12 (Rys. 3a) i 20 mm według zmodyfikowanej procedury badawczej (Rys. 4a). Natomiast dla cementu o najwyższej wytrzymałości CEM II/B-M (S-W), głębokość karbonatyzacji była najmniejsza i wyniosła 3,3 mm według prEN 12390-12 (Rys. 3b) i 4,6 mm według zmodyfikowanej procedury badawczej (Rys. 4b).

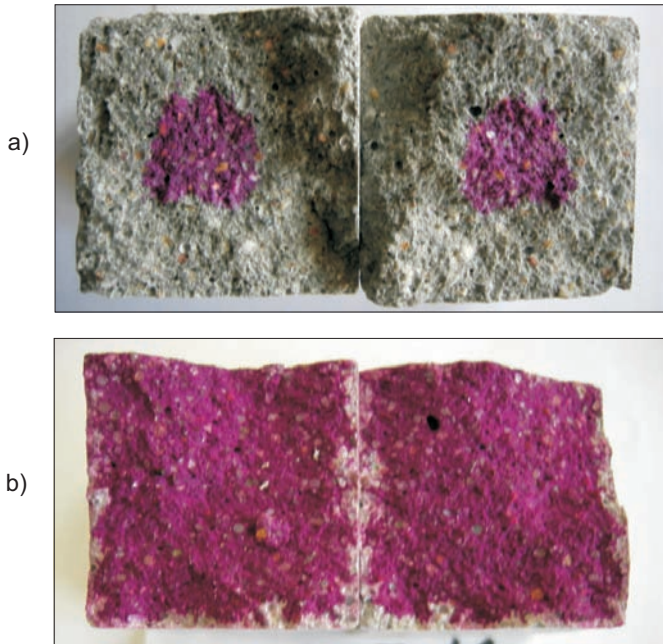


Fig. 3. Carbonation depth of cements tested according to prEN 12390-12: a) CEM IV/B-M (V-W), b) CEM II/B-M (S-W)
Rys. 3. Głębokość karbonatyzacji cementów badanych według prEN 12390-12: a) CEM IV/B-M (V-W), b) CEM II/B-M (S-W)

4.2. PRZENIKALNOŚĆ JONÓW CHLORKOWYCH

Na Rys. 5 przedstawiono wyniki przenikalności chlorków. Dodatek popiołu lotnego wapiennego utrudnił przepuszczalność jonów Cl^- w stosunku do cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, za wyjątkiem próbek badanych po 7 dniach twardnienia oraz cementów CEM II/B-W (WP) i CEM II/B-W SR (WP) po 28 dniach (cementy zawierające 30% nieuzdatnionego popiołu W). Wydłużenie czasu dojrzewania zmniejszyło przenikalność jonów chlorkowych. Po 90 i 180 dniach dojrzewania próbki wykazały mniejszą przepuszczalność, odpowiednio o około 1000-2000 i 2000-3500 kulombów, w stosunku do próbek po 28 dniach twardnienia.

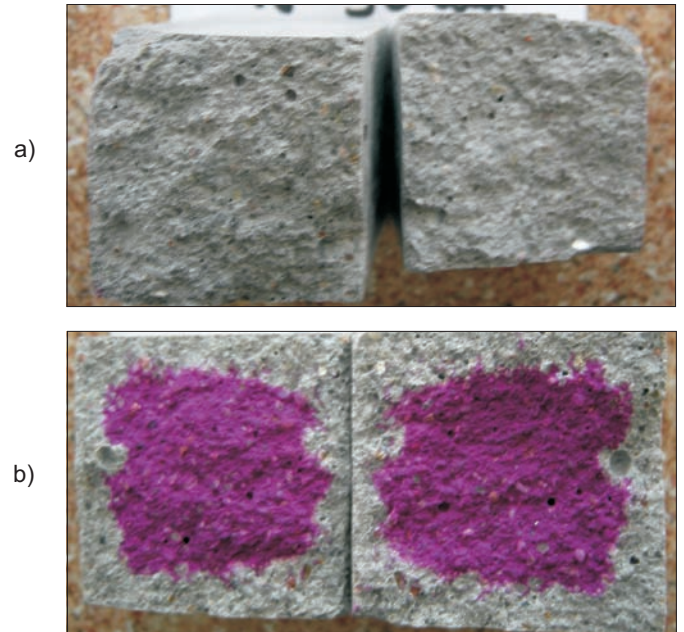


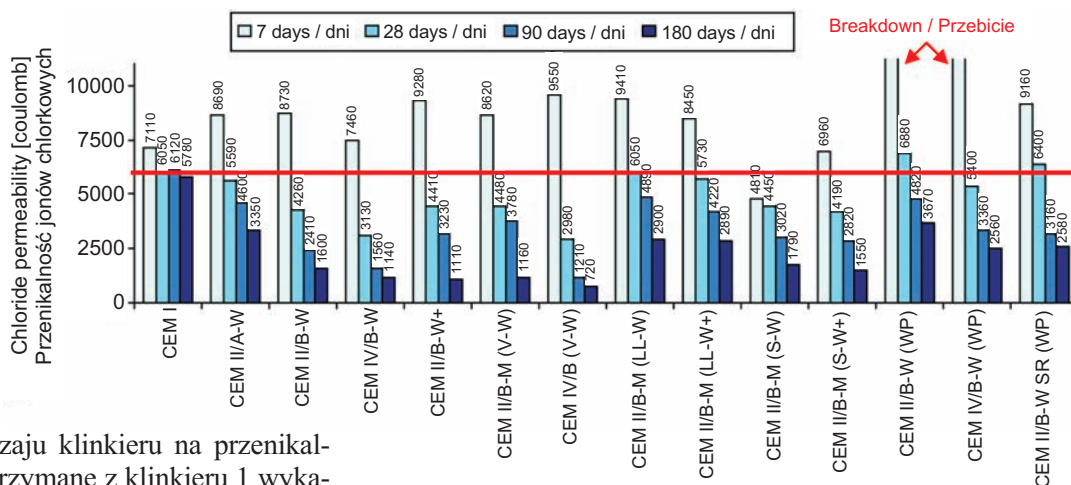
Fig. 4. Carbonation depth of cements tested according to modified test procedure: a) CEM IV/B-M (V-W), b) CEM II/B-M (S-W)
Rys. 4. Głębokość karbonatyzacji cementów badanych według zmodyfikowanej procedury badawczej: a) CEM IV/B-M (V-W), b) CEM II/B-M (S-W)

4.2. CHLORIDE PERMEABILITY

The chloride permeability test results are presented in Fig. 5. The addition of calcareous fly ash hindered chloride (ions Cl^-) penetration in comparison to Portland cement CEM I 42.5 R, excluding samples examined after 7 days of hardening, as well as cements CEM II/B-W (WP) and CEM II/B-W SR (WP) after 28 days (cements containing 30% of unprocessed fly ash W). Chloride permeability decreased after longer period of curing. Specimens showed lower chloride penetration by about 1000-2000 and 2000-3500 coulombs respectively after 90 and 180 days of hardening in comparison to samples after 28 curing days.

A type of clinker influenced the penetration of chloride ions. Cements made of clinker 1 showed lower chloride permeability than cements prepared from clinkers 2 and 3 CEM II/B-W (WP), CEM IV/B-W (WP) and CEM II/B-W SR (WP). Clinker 1 had higher content of C_3A than the other clinkers (Table 2). According to [23], higher content of aluminate phases caused bonding of higher chloride ion amount. Therefore, the amount of chloride ions which could migrate through pore solution, decreased.

Fig. 5. Chloride permeability
Rys. 5. Przenikalność jonów chlorkowych



Zaobserwowano wpływ rodzaju klinkieru na przenikalność jonów Cl^- . Cementy otrzymane z klinkieru 1 wykazały mniejszą przepuszczalność dla jonów chlorkowych niż cementy wykonane z klinkieru 2 i 3 – CEM II/B-W (WP), CEM IV/B-W (WP) i CEM II/B-W SR (WP). Klinkier 1 posiadał wyższą zawartość C_3A niż klinkiery 2 i 3 (Tabl. 2). Według [23], wyższa zawartość faz glinianowych powoduje wiązanie większej ilości jonów Cl^- , dlatego w roztworze porowym zmniejsza się ilość wolnych jonów Cl^- , które mogłyby migrować.

Wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementu przepuszczalność Cl^- zmniejszyła się. Zastąpienie połowy popiołu lotnego wapiennego przez popiół krzemionkowy spowodowało dalsze zmniejszenie przepuszczalności – cementy CEM II/B-W, CEM IV/B-W, CEM II/B-M (V-W) i CEM IV/B-M (V-W). Najmniejszą przepuszczalność jonów Cl^- po 180 dniach spośród wszystkich próbek wykazała zaprawa z cementu CEM IV/B-M (V-W), co zgadza się z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy [27 - 30]. Wang [29] wykazał, że betony zawierające popiół lotny wapienny (klasy C według ASTM C 618) charakteryzują się większą przenikalnością jonów Cl^- w stosunku do betonów z popiołem lotnym krzemionkowym (klasy F). Natomiast beton zawierający mieszaninę obu popiołów lotnych charakteryzuje się najmniejszą przenikalnością. Można zatem stwierdzić, że produkty hydratacji mieszaniny popiołów lotnych V i W w porównaniu do cementów z dodatkiem popiołu wapiennego bardziej doszczelniają mikrostrukturę stwardniałego zaczynu, utrudniając w efekcie migrację jonów chlorkowych.

4.3. ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ SIARCZANOWĄ

Na Rys. 6 - 10 przedstawiono wielkość ekspansji próbek przetrzymywanych w różnych roztworach siarczanowych,

With the increase of calcareous fly ash content in cement composition, chloride permeability decreased. The substitution of half of the amount of calcareous fly ash with siliceous fly ash led to further reduction in chloride penetration cements – CEM II/B-W, CEM IV/B-W, CEM II/B-M (V-W) and CEM IV/B-M (V-W). The lowest chloride permeability after 180 curing days of all samples was observed in case of cement mortar CEM IV/B-M (V-W), which corresponds with the results obtained by other researchers [27 - 30]. Wang [29] proved that concretes containing calcareous fly ash (class C according to ASTM C 618) are characterized by higher chloride permeability with respect to concretes containing siliceous fly ash (class F). Whereas concrete containing a mixture of both fly ashes has the lowest permeability. Thus, it can be concluded that the hydration products of a mixture of both fly ashes (V and W) contribute to denser microstructure of hardened cement paste and hinder the chloride ions migration compared to cements with only addition of calcareous fly ash.

4.3. SULPHATE CORROSION RESISTANCE

Fig. 6 - 10 show the linear expansion results of the samples held in different sulphate solutions, i.e. Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a mixture of the two solutions: Na_2SO_4 and MgSO_4 , and in artificial seawater. Tests were carried out according to PN-B-19707, Annex C [21]. The analysis of the results confirmed that the effect of the calcareous fly ash on the sulphate attack resistance depends on a type of aggressive solution, the type of clinker used to make cements, the amount of calcareous fly ash and a type of the second constituent in cement.

tj. Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mieszaninie Na_2SO_4 i MgSO_4 , i w sztucznej wodzie morskiej. Badanie prowadzono zgodnie z PN-B-19707, załącznik C [21]. Analiza uzyskanych wyników badań pokazała, że wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na odporność na agresję siarczanową zależy od rodzaju roztworu agresywnego, rodzaju klinkieru z jakiego wykonano cement, ilości popiołu wapiennego oraz rodzaju drugiego składnika wprowadzonego do cementu.

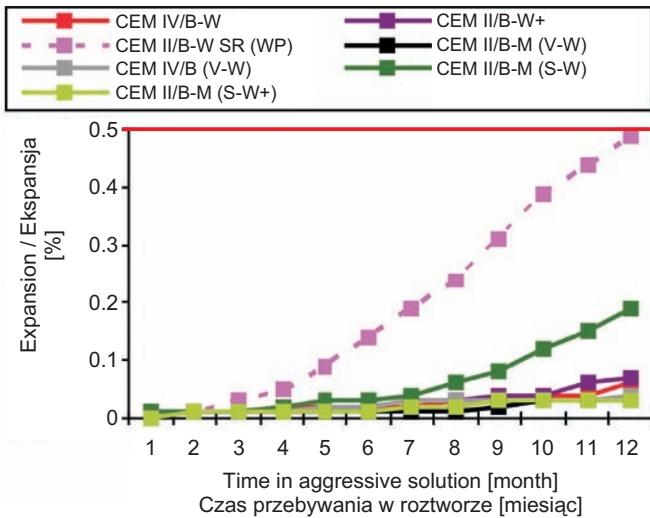


Fig. 6. Expansion of selected cements in Na_2SO_4 solution according to PN-B-19707

Rys. 6. Ekspansja wybranych cementów w roztworze Na_2SO_4 według PN-B-19707

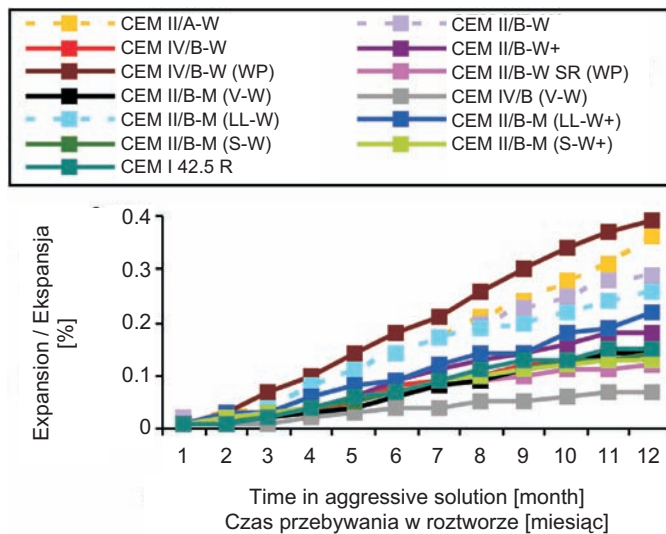


Fig. 8. Expansion of selected cements in artificial seawater according to PN-B-19707

Rys. 8. Ekspansja wybranych cementów w sztucznej wodzie morskiej według PN-B-19707

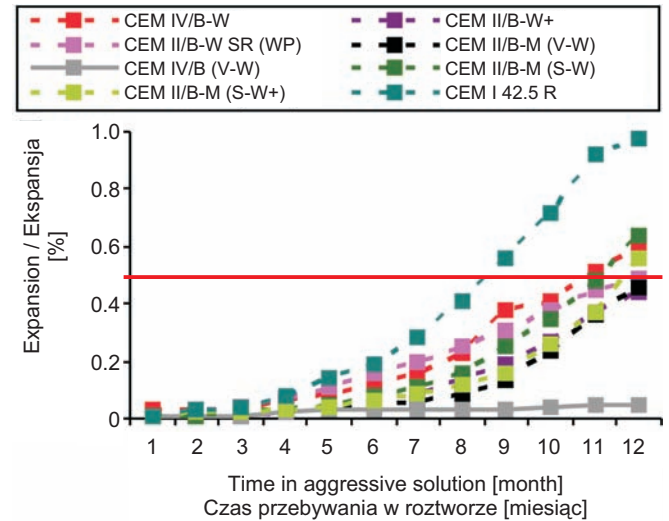


Fig. 7. Expansion of selected cements in MgSO_4 solution according to PN-B-19707

Rys. 7. Ekspansja wybranych cementów w roztworze MgSO_4 według PN-B-19707

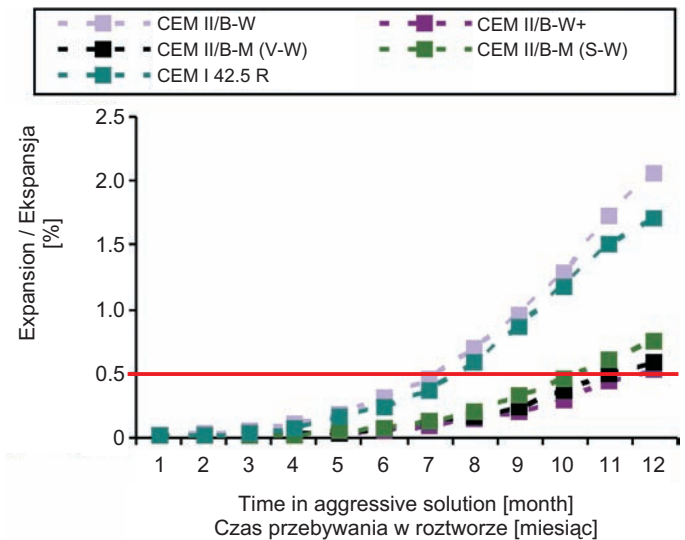


Fig. 9. Expansion of selected cements in a mixture of two solutions: Na_2SO_4 and MgSO_4 according to PN-B-19707

Rys. 9. Ekspansja wybranych cementów w mieszaninie Na_2SO_4 i MgSO_4 według PN-B-19707

The cements which passed the sulphate resistance test are marked with the continuous line in the graphs in Fig. 6 - 10, while the ones that could not be considered as sulphate resistant with the dashed line. Although in case of many samples the linear expansion did not achieve 0.5% (defined as critical in PN-B-19707), they could not be considered as sulphate resistant because of observed cracking, peeling or prisms swelling.

Na wykresach na Rys. 6 - 10 linią ciągłą oznaczono cementy, które pomyślnie przeszły badanie odporności na agresję siarczanową, natomiast linią przerywaną – te, których nie można uznać za odporne na działanie jonów SO_4^{2-} . Pomimo że dla wielu cementów ekspansja nie przekroczyła wartości 0,5% (określonej jako krytyczna w normie PN-B-19707), nie można ich uznać za siarczanoodporne, gdyż na powierzchni próbek pojawiły się spękania, złuszczenia lub beleczki spęczniały.

Ekspansja zależała od rodzaju kationu towarzyszącego jonom SO_4^{2-} . Największa była w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i malała według szeregu $\text{NH}_4^+ > (\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+) > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ >$ sztuczna woda morska, co koreluje z danymi z literatury [23, 31, 32]. Jednak dla próbek z cementów zawierających mielony kamień wapienny – CEM II/B-M (LL-W) i CEM IV/B-M (LL-W+) lub klinkier 2 – CEM II/B-W (WP) i CEM IV/B-W (WP), najbardziej agresywnym roztworem okazał się roztwór siarczanu sodu, w którym próbki uległy destrukcji, odpowiednio po 9 i 3 miesiącach. Dla tych samych próbek w roztworze MgSO_4 destrukcja nastąpiła odpowiednio po 11 i 9 miesiącach.

Widoczny był wpływ rodzaju klinkieru na odporność korozyjną. Cementy wytworzone z klinkieru 2 (o zawartości C_3A równej 8,9%) – CEM II/B-W (WP) i CEM IV/B-W (WP) – uległy destrukcji najszybciej spośród wszystkich badanych próbek, tj. po 3 miesiącach w roztworze siarczanu sodu i po 9 miesiącach w roztworze siarczanu magnezu. Mehta [9] uważa, że poprawa odporności kompozytów cementowych zawierających popiół lotny zależy od zawartości i odmiany polimorficznej faz glinianowych obecnych w klinkierze cementowym oraz od czasu ekspozycji kompozytu na agresję chemiczną. W cementach zawierających odmianę regularną C_3A tworzy się więcej ettringitu wtórnego (odpowiadającego za zniszczenie kompozytu) niż w cementach zawierających odmianę jednoskośną lub rombową.

Ekspansja w roztworze sztucznej wody morskiej była zdecydowanie mniejsza niż w roztworach siarczanowych. Z powodu obecności jonów chlorkowych korozja siarczanowa jest słabsza [31]. Mniejsza agresywność wody morskiej o takim samym stężeniu SO_4^{2-} jak roztwór MgSO_4 spowodowana jest większą rozpuszczalnością ettringitu i gipsu w roztworach chlorkowych. Powstający ettringit nie jest zatem ekspansywny, lecz może być wypłukiwany przez wodę morską [31, 33]. Nie ma zgodności co do głównej przyczyny niszczenia betonu narażonego na działanie wody morskiej. Regourd [34] uważa, że powstawanie ekspansywnego ettringitu jest decydujące, podczas

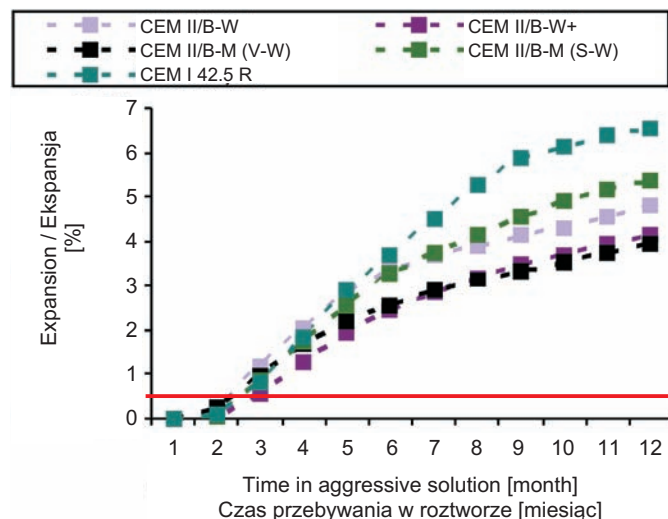


Fig. 10. Expansion of selected cements in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution according to PN-B-19707

Rys. 10. Ekspansja wybranych cementów w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ według PN-B-19707

Linear expansion depends on the type of cation associated with SO_4^{2-} ions. The highest linear expansion appeared in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution and decreased according to the following series: $\text{NH}_4^+ > (\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+) > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ >$ artificial seawater, which corresponds with the data from the literature [23, 31, 32]. In addition, for the samples made of cements containing ground limestone – CEM II/B-M (LL-W) and CEM IV/B-M (LL-W+) or clinker 2 – CEM II/B-W (WP) and CEM IV/B-W (WP), the most aggressive solution appeared to be the sodium sulphate solution Na_2SO_4 , in which the specimens were destroyed after 9 and 3 months respectively. For the same samples, in MgSO_4 solution the destruction occurred after 11 and 9 months respectively.

A different effect on corrosion resistance depending on a type of clinker was observed. Cements made of clinker 2 (C_3A content equal to 8.9%) – CEM II/B-W (WP) and CEM IV/B-W (WP) – were destroyed as first of all the samples, i.e. after 3 months in sodium sulphate solution and after 9 months in magnesium sulphate solution. Mehta [9] believes that improvement of the chemical resistance of cement composites containing fly ash depends on the content and polymorphs of aluminates present in clinker, as well as on the exposure time to the chemical aggression. Cements containing the regular variety of C_3A formed more secondary ettringite (responsible for the destruction of the composite) than the cements containing monoclinic or orthorhombic variety.

gdy Mehta [9] przypisuje główną rolę jonom magnezowym i chlorkowym.

Wzrost ilości popiołu lotnego wapiennego w składzie cementów pozwolił na ograniczenie ekspansji w każdym z roztworów agresywnych w stosunku do zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Cementy zawierające 50% popiołu lotnego wapiennego charakteryzowały się od dwu- do dziesięciokrotnie mniejszą ekspansją niż cementy z 30% udziałem tego popiołu. Domielenie popiołu lotnego wapiennego również wpłynęło korzystnie na ograniczenie ekspansji badanych próbek, co zgadza się z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [35, 36]. Zastąpienie w składzie cementu części popiołu lotnego wapiennego, granulowanym żużlem wielkopieczowym lub popiołem lotnym krzemionkowym pozwoliło zatem na zwiększenie odporności na korozję siarczanową. Najlepszą odporność na agresję chemiczną uzyskały próbki wykonane z zaprawy z cementu CEM IV/B (V-W), gdzie wprowadzono po 25% popiołu lotnego wapiennego i krzemionkowego. Według raportu American Concrete Institute [36], popioły lotne krzemionkowe (klasy F) w większym stopniu poprawiają odporność na korozję siarczanową niż popioły lotne wapienne (klasy C).

Po przeprowadzeniu badań mikrostrukturalnych stwierdzono, że głównymi produktami korozji były gips i ettringit (Rys. 11), a w próbkach poddanych działaniu siarczanu magnezu – brucyt $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Podobnie jak w pracach [16, 37], stwierdzono strefowe zmiany składu fazowego związane ze zmniejszającym się stężeniem jonów SO_4^{2-} . Przy powierzchni zewnętrznej obecny był gips, a dopiero głębiej znajdowała się strefa wzbogacona w ettringit. Nie występuje on w warstwach przypowierzchniowych, ponieważ szybko karbonatyzuje [33], o czym świadczy obecność kalcytu we wszystkich próbkach. Nie stwierdzono obecności portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w strefie przypowierzchniowej, ponieważ uległ on całkowitemu przereagowaniu jako najmniej odporny na korozję chemiczną i najszybciej reagujący z agresywnym medium.

Dla tych samych cementów przeprowadzono badanie odporności na agresję siarczanową według zmodyfikowanej procedury badawczej CEN/TC 51/WG12/TG1 [22]. W Tablicy 5 widoczne są spadki wytrzymałości, jakimi charakteryzowały się zaprawy po 3 i 6 miesiącach przebywania w agresywnych roztworach. Szybkość korozji w głównej mierze zależała od rodzaju roztworu. Wyniki dobrze korelują z ekspansją mierzoną według PN-B-17007, załącznik C.

The samples expansion in artificial seawater solution was significantly lower than the expansion in sulphate solutions. Due to the presence of chloride ions, sulphate corrosion weakened [32]. The seawater with the same concentration of SO_4^{2-} ions as MgSO_4 solution is less aggressive and it is caused by the higher solubility of gypsum and ettringite in the chloride solutions. Thus, the formed ettringite is not expansive but it can be leached by seawater [31, 33]. There is no consensus as to what constitutes the main cause of destruction of concrete exposed to seawater. Regourd [34] believes that the formation of expansive ettringite is crucial, while Mehta [9] assigns a major role to magnesium and chloride ions.

The increase of the amount of calcareous fly ash in the cement composition led to the limited expansion in each of the aggressive solutions in comparison to the mortar made of Portland cement CEM I 42.5 R. Cements containing 50% of calcareous fly ash were characterized by 2-fold to 10-fold lower expansion than cements with 30% of this ash. Additional grinding of calcareous fly ash also exerted a positive effect on reducing the expansion of the samples, which is in accordance with the results obtained by other authors [35, 36]. The usage of the granulated blast furnace slag or siliceous fly ash instead of calcareous fly ash as a cement constituent allowed increasing the sulphate corrosion resistance. The best resistance to chemical aggression had mortars obtained from cement CEM IV/B (V-W), which contained 25% of calcareous and 25% of siliceous fly ash. As the American Concrete Institute Report [36] states, siliceous fly ash (class F) enhances the resistance against sulphate corrosion to a greater extent than the calcareous fly ash (class C).

Microstructural tests proved that the main corrosion products were gypsum and ettringite (Fig. 11), and in mortar samples stored in magnesium sulphate solution – brucite. Similarly, as in [16, 37], the areas variations of the mineral composition were found. It was associated with the decreasing concentration of SO_4^{2-} ions. At the outer surface the gypsum was present, whereas only deeper area was enriched with the ettringite. In the subsurface a layer of ettringite was not present due to its fast carbonation [33], as it was shown by the presence of calcite in all samples. There was no presence of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the subsurface layer, as it was completely consumed by a quick reaction with the aggressive medium. It was caused by its smallest resistance to chemical corrosion.

For the same cements sulphate resistance was tested according to modified test procedure CEN/TC 51/WG12/TG1 [22]. Declines in strength for mortars

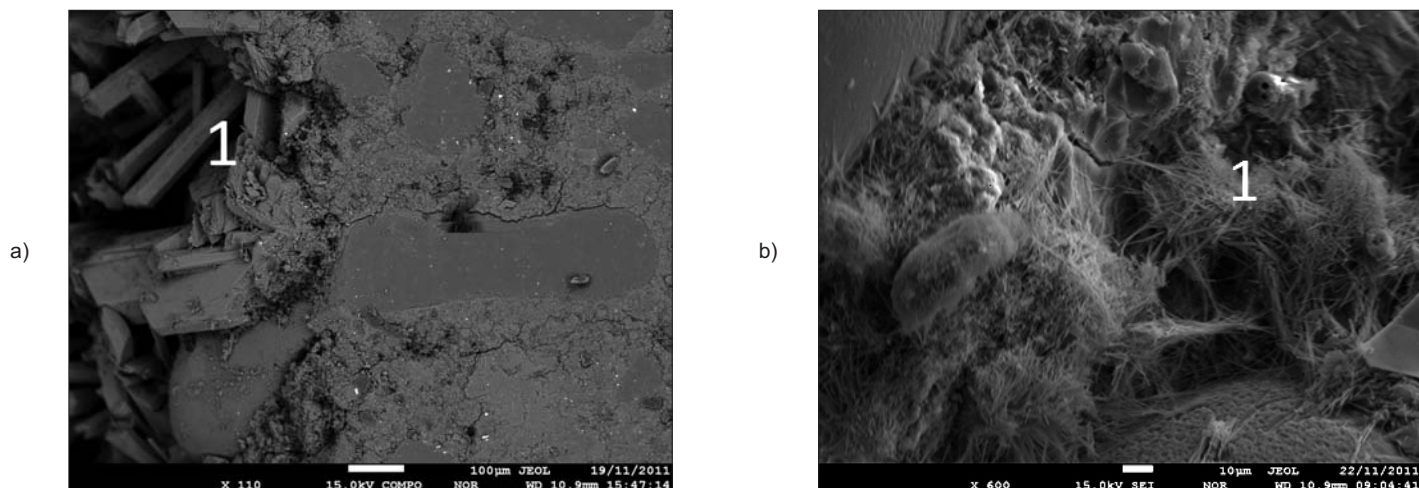


Fig. 11. Corrosion products: a) gypsum in cement mortar form CEM II/B-W+ after 3 months in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, b) ettringite in cement mortar form CEM II/B-W (WP) after 4 months in Na_2SO_4

Rys. 11. Produkty korozji: a) gips w zaprawie z cementu CEM II/B-W+ po 3 miesiącach w $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, b) ettringit w zaprawie z cementu CEM II/B-W (WP) po 4 miesiącach w Na_2SO_4

W początkowym okresie przebywania próbek w roztworach korozyjnych zaobserwowano wzrost ich wytrzymałości, zwłaszcza na zginanie. Było to związane z doszczelnieniem mikrostruktury przez powstające produkty korozji. W późniejszym okresie ekspansywne produkty spowodowały powstanie naprężeń, co skutkowało gwałtownym spadkiem wytrzymałości, zwłaszcza w roztworze MgSO_4 (Tabl. 5). Koreluje to z wynikami uzyskanymi przez Liu [38]. Również tutaj najszybciej zniszczeniu uległy beleczki z cementu otrzymanego z klinkieru 2 – CEM II/B-W (WP). Największą odporność wykazały cementy zawierające, oprócz popiołu lotnego wapiennego, popiół lotny krzemionkowy lub granulowany żużel wielkopiecowy.

5. WNIOSKI

Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na trwałość kompozytów cementowych zależał od rodzaju korozji. Wprowadzenie do składu cementu tego popiołu zwiększyło podatność zapraw na karbonatyzację, zwłaszcza przy większych jego zawartościach. Wszystkie badane cementy zawierające popiół lotny wapienny wykazały większą głębokość karbonatyzacji niż zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Głębokość karbonatyzacji była najmniejsza dla cementów portlandzkich wieloskładnikowych, zawierających mieszaninę popiołu lotnego wapiennego i żużla wielkopiecowego. Największą głębokość

examinated after 3 and 6 months of storage in aggressive solutions can be observed in Table 5. Corrosion rate mainly depended on the type of solution. The results correlate well with the measured expansion in accordance with PN-B-17007, Annex C.

In the initial period of storage in corrosive solution the samples showed increase in strength, particularly the flexural one. It was related to denser microstructure in the formation of corrosion products. Thereafter, the expansive products caused a stress, resulting in a sudden drop in the strength, especially in the MgSO_4 solution (Table 5), which correlated with the results obtained by Liu [38]. Here as well the fastest destruction performed the cement samples obtained from clinker 2 – CEM II/B-W (WP). The highest resistance had cements containing, apart from calcareous fly ash, siliceous fly ash or granulated blast furnace slag.

5. CONCLUSIONS

The influence of calcareous fly ash addition on the durability of cement composites depends on a type of corrosion. The insertion of calcareous fly ash to the cement composition increased the susceptibility of mortars to carbonation, especially in case of its higher content. All the tested cements containing calcareous fly ash showed a greater carbonation depth than the reference mortar made of Portland cement CEM I 42.5 R. The carbonation depth was

karbonatyzacji stwierdzono w przypadku cementów portlandzkich wieloskładnikowych, zawierających mieszaninę popiołów lotnych: wapiennego i krzemionkowego.

the smallest for the Portland-composite cements containing mixture of calcareous fly ash and blast furnace slag. The greatest carbonation depth was observed in case of Portland-composite cements containing mixture of both fly ashes: calcareous and siliceous.

Table 5. Reduction in strength of samples tested according to CEN/TC 51/WG12/TG1

Tablica 5. Spadki wytrzymałości próbek badanych według CEN/TC 51/WG12/TG1

Type of cement Rodzaj cementu	Reduction in flexural strength / Spadek wytrzymałości na zginanie [%]					
	Na ₂ SO ₄		MgSO ₄		Artificial seawater / Sztuczna woda morska	
	3 months 3 miesiące	6 months 6 miesięcy	3 months 3 miesiące	6 months 6 miesięcy	3 months 3 miesiące	6 months 6 miesięcy
CEM I 42.5 R	-21	-20	-22	-4	-17	-41
CEM II/A-W	-14	-2	-8	-1	-3	-6
CEM II/B-W	-13	-14	-11	2	-16	-10
CEM IV/B-W	-1	-8	-8	10	-22	-14
CEM II/B-W+	-15	-15	-1	1	-18	-14
CEM II/B-M (V-W)	-15	-16	-15	-11	-18	-16
CEM IV/B (V-W)	-9	-22	-10	-12	-15	-31
CEM II/B-M (LL-W)	-17	10	-11	28	-14	-6
CEM II/B-M (LL-W+)	-10	10	1	14	-10	3
CEM II/B-M (S-W)	-19	-17	-14	0	-12	-6
CEM II/B-M (S-W+)	-10	-11	-6	-7	-14	-14
CEM II/B-W (WP)	-21	100	94	95	-27	37
CEM IV/B-W (WP)	2	-1	84	100	-1	81
CEM II/B-W SR (WP)	-26	13	-20	7	-20	-14
Type of cement Rodzaj cementu	Reduction in compressive strength / Spadek wytrzymałości na ściskanie [%]					
CEM I 42.5 R	-1	-2	-1	8	-2	5
CEM II/A-W	4	7	4	7	15	7
CEM II/B-W	-2	-1	5	-2	1	9
CEM IV/B-W	-1	-5	3	4	4	5
CEM II/B-W+	-1	-1	3	3	6	2
CEM II/B-M (V-W)	2	1	6	4	10	13
CEM IV/B (V-W)	-6	-2	6	-2	7	9
CEM II/B-M (LL-W)	-4	-1	1	3	6	7
CEM II/B-M (LL-W+)	-1	4	8	17	0	15
CEM II/B-M (S-W)	-8	-1	0	2	0	6
CEM II/B-M (S-W+)	-5	-11	2	-1	-2	5
CEM II/B-W (WP)	15	26	55	87	3	17
CEM IV/B-W (WP)	12	15	39	79	13	35
CEM II/B-W SR (WP)	-6	2	1	2	2	3

Dodatek popiołu lotnego wapiennego zwiększył odporność cementów na korozję chlorkową, zwłaszcza przy większych jego zawartościach w składzie cementu. Najniższą przenikalnością chlorków charakteryzowały się cementy, w których połowę popiołu lotnego wapiennego zastąpiono przez popiół lotny krzemionkowy.

Wpływ dodatku popiołu lotnego wapiennego na odporność na korozję siarczanową kompozytów cementowych nie jest jednoznaczny. Najwyższą odporność na agresję siarczanową wykazały zaprawy z cementów CEM II/B-M (V-W) i CEM IV/B-M (V-W). Głównymi produktami korozji siarczanowej były gips i ettringit oraz brucyt w przypadku próbek przetrzymywanych w roztworze $MgSO_4$.

Cementami, które posiadały największą odporność na wszystkie rodzaje korozji były CEM II/B-M (S-W) i CEM II/B-M (S-W+).

INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu POIG.01.01.02-24-005/09.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Giergiczyński Z.*: Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2006
- [2] *Papayianni I., Tsimas S., Moutsatsou A.*: Standardization aspects concerning high calcium fly ashes. Word of Coal Ash Conference, Lexington, 2009
- [3] Studium wykonalności dla Projektu PO IG nr POIG 01.01.02-24-005/09 Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego, www.smconcrete.polsl.pl
- [4] *Sisomphon K., Franke L.*: Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. Cement and Concrete Research, **37**, 12, 2007, 1647 - 1653
- [5] *Rostami V., Shao Y., Boyd A.J., He Z.*: Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. Cement and Concrete Research, **42**, 1, 2012, 186 - 193
- [6] *Stanish K.D., Hooton R.D., Thomas M.D.A.*: Testing the chloride penetration resistance of concrete: A literature review. FHWA Contract DTFH61-97-R-00022 "Prediction of Chloride Penetration in Concrete". Toronto, Ontario, 2000
- [7] *Broomfield J. P.*: Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair. Taylor & Francis, 2007
- [8] *Ann K.Y., Ahn J.H., Ryou J.S.*: The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures. Construction and Building Materials, **23**, 1, 2009, 239 - 245
- [9] *Mehta P.K.*: Sulfate attack in marine environment, in: Materials science of concrete: sulfate attack mechanisms, Marchand J. and Skalny J. (eds.). The American Ceramic Society, Westerville, 1999
- [10] *Lee S.T.*: Performance of mortars exposed to different sulfate concentrations. KSCE Journal of Civil Engineering, **16**, 4, 2012, 601 - 609
- [11] *Dehwah H.A.F.*: Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates. Construction and Building Materials, **21**, 1, 2007, 29 - 39
- [12] *Bakharev T.*: Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. Cement and Concrete Research, **35**, 2005, 1233 - 1246

Addition of calcareous fly ash increased the chloride corrosion resistance of cements, especially in case of its higher contents in the cement composition. The lowest chloride permeability characterised the cements, in which half of the calcareous fly ash was replaced by siliceous fly ash.

The influence of calcareous fly ash on the sulphate corrosion resistance of cement composites is not clear. The highest resistance to sulphate aggression showed mortars with the cements CEM II/B-M (V-W) and CEM IV/B-M (V-W). The main products of sulphate corrosion were gypsum and ettringite, as well as brucite for samples held in a solution of $MgSO_4$.

Cements which performed the highest resistance to all types of corrosion were CEM II/B-M (S-W) and CEM II/B-M (S-W+).

ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 "Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ash".

- [13] *Khunthogkeaw J., Tangtermsirikul S., Leelewat T.*: A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, **20**, 9, 2006, 744 - 753
- [14] *Chindaprasirt P., Chotithanorm C., Cao H.T., Sirivivatnanon V.*: Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete. *Construction and Building Materials*, **21**, 2, 2007, 356 - 361
- [15] *Naik T.R., Singh S.S., Hassain M.M.*: Permeability of concrete containing large amounts of fly ash. *Cement and Concrete Research*, **24**, 5, 1994, 913 - 922
- [16] *Chindaprasirt P., Kanchanda P., Sathonsaowaphak A., Cao H.T.*: Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice fly ash. *Construction and Building Materials*, **21**, 6, 2007, 1356 - 1361
- [17] *Sumer M.*: Compressive strength and sulfate resistance properties of concrete containing Class F and Class C fly ashes. *Construction and Building Materials*, **34**, 2012, 531 - 536
- [18] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [19] prEN 12390-12:2010 Testing hardened concrete – Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete. Accelerated carbonation method
- [20] ASTM C 1202-05 Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration (Rapid Chloride Permeability Test – RCPT)
- [21] PN-B-19707:2003 Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności. Załącznik C: Oznaczanie odporności cementu na agresję siarczanową
- [22] CEN/TC 51/WG12/TG1. Sulphate Resistance Testing – State of the Art, 2006
- [23] *Kurdowski W.*: Chemia cementu i betonu. PWN, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Warszawa-Kraków, 2010
- [24] *Burden D.*: The durability of concrete containing high levels of fly ash. Portland Cement Association, 2006
- [25] *Atiş C.D.*: Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, **17**, 3, 2003, 147 - 152
- [26] *Jackiewicz-Rek W., Woyciechowski P.*: Ocena podatności na karbonatyzację napowietrzonych betonów z dużą zawartością popiołu. *Cement Wapno Beton*, **78**, 5, 2011, 249 - 256
- [27] *Papadakis V.G., Tsimas S.*: Supplementary cementing materials in concrete. Part I: efficiency and design. *Cement and Concrete Research*, **32**, 10, 2002, 1525 - 1532
- [28] *Naik T.R., Singh S.S., Hossain M.M.*: Permeability of concrete incorporating large quantities of fly ash. CBU Report No. 180, Center for By-Product Utilization, University of Wisconsin-Milwaukee, A Progress Report for EPRI, Palo Alto, 1993
- [29] *Wang S., Llamazos E., Baxter L., Fonseca F.*: Durability of biomass fly ash concrete: Freezing and thawing and rapid chloride permeability tests. *Fuel*, **87**, 3, 2008, 359 - 364
- [30] *Naik T.R., Singh S.S.*: Use of high calcium fly ash in cement based construction materials. Proceedings of Fifth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee, 1995, 1 - 44
- [31] *Neville A.M.*: Właściwości betonu. Polski Cement, Kraków, 2000
- [32] *Deja J.*: Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych. *Polski Biuletyn Ceramiczny*, **83**, Kraków, 2004
- [33] *Duval R., Hornain H.*: La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives, in: La durabilité des bétons, J. Baron and J.P. Ollivier (eds.). Presses Ponts et Chaussées, Paris, 1992, 351 - 391
- [34] *Regourd M.*: Carbonation accélérée et résistance des ciments aux agressives, in: Proceeding of the RILEM International Symposium on Carbonation of Concrete. Cement and Concrete Association, Fulmer, 1976
- [35] *Chindaprasirt P., Homwuttivong S., Sirivivatnanon V.*: Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, **34**, 7, 2004, 1087 - 1092
- [36] ACI Committee 232 (232.2R-96). Use of fly ash in concrete. American Concrete Institute, Farmington Hill, 1996
- [37] *Taylor H.F.W., Gollob R.S.*: Microstructural and micro-analytical studies of sulfate attack II. Sulfate-resisting Portland cement: Ferrite composition and hydration chemistry. *Cement and Concrete Research*, **24**, 7, 1994, 1374 - 1358
- [38] *Liu S., Yan P., Feng J.*: Effect of limestone powder and fly ash on magnesium sulfate resistance of mortar. *Journal of Wuhan University of Technology*, **25**, 4, 2010, 700 - 703