

PAVEL REITERMAN¹⁾MARTIN KEPPERT²⁾

EFFECT OF VARIOUS DE-ICERS CONTAINING CHLORIDE IONS ON SCALING RESISTANCE AND CHLORIDE PENETRATION DEPTH OF HIGHWAY CONCRETE

WPŁYW RÓŻNYCH ŚRODKÓW ODLADZAJĄCYCH ZAWIERAJĄCYCH JONY CHLORKÓW NA ODPORNOŚĆ BETONU DROGOWEGO NA WYKRUSZANIE I NA GŁĘBOKOŚĆ ICH WNIKANIA

STRESZCZENIE. Użycie środków odladzających zawierających chlorki należy do najpopularniejszych zabiegów utrzymaniowych mających na celu zapewnienie bezpieczeństwa ruchu w zimie. Środki zawierające chlorki stanowią najczęściej stosowaną grupę środków odladzających na świecie. Podstawowym problemem związanym z użyciem takich środków jest ich negatywny wpływ na beton, inne elementy infrastruktury drogowej oraz pojazdy. W niniejszym artykule przedstawiono wpływ różnych soli chlorkowych na beton; badania poświęcone były ocenie najpopularniejszych środków odladzających zawierających chlorki w zakresie ich niszczącego wpływu na beton napowietrzony stosowany w nawierzchniach drogowych. Zbadano trzy sole – NaCl, CaCl₂, MgCl₂ – oraz jedną mieszankę (NaCl + CaCl₂). Ich wpływ na beton analizowany był poprzez badanie łuszczenia powierzchniowego po cyklach zamrażania i rozmrażania, zmiany wytrzymałości próbek oraz głębokości wnikania jonów chlorkowych. Najsilniejszy niszczący wpływ na badany beton wykazał chlorek wapnia.

SŁOWA KLUCZOWE: cykle nasączania-suszenia, cykle zamrażania-rozmrażania, środki odladzające zawierające chlorki, wnikanie chlorków, względna zmiana wytrzymałości.

ABSTRACT. The use of chloride-based de-icers belongs to the most common road winter maintenance measures applied to prevent dangerous driving conditions. Chloride-based de-icers are the most frequently used worldwide. The essential difficulty with de-icers is their detrimental effect on concrete, other components of the road infrastructure and on vehicles. The interaction of various individual chloride salts with concrete is described in the paper; the experimental programme was focused on evaluation of the most frequently applied chloride-based de-icers in terms of damage to the air-entrained concrete used for highway construction. Three individual salts – NaCl, CaCl₂, MgCl₂ – and one blend (NaCl + CaCl₂) were used. Their effect on concrete was investigated in terms of surface scaling during freezing-thawing cycles, residual mechanical properties and final ingress of chloride ions. Calcium chloride exhibited the most detrimental effect on the studied concrete.

KEYWORDS: chloride-based de-icers, chloride ingress, freezing-thawing, residual mechanical properties, wetting-drying cycles.

DOI: 10.7409/rabdim.020.003

¹⁾ Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thakurova 7, 166 29, Prague, Czech Republic; pavel.reiterman@fsv.cvut.cz (✉)

²⁾ Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thakurova 7, 166 29, Prague, Czech Republic; martin.keppert@fsv.cvut.cz

1. WPROWADZENIE

Beton stosowany w nawierzchniach drogowych narażony jest w zimie na oddziaływanie niszczących czynników związanych z użyciem w ramach działań utrzymaniowych środków odladzających zawierających chlorki. Takie odladzanie nawierzchni powoduje niszczenie betonu: łuszczenie powierzchniowe, spękania oraz jego stopniowy rozpad [1-3]. Ponadto chlorki wnikające w głąb betonu wchodzą w reakcje z produktami hydratacji zawartymi w stwardniałym zaczynie cementowym, powodując utratę trwałości i przyspieszoną korozję [4, 5]. Procesy te prowadzą do korozji stali [6, 7] oraz skrócenia okresu eksploatacji nawierzchni betonowej, przy równoczesnym podniesieniu kosztów utrzymania [8]. Ponadto stosowane środki odladzające wywierają negatywny wpływ na metalowe elementy infrastruktury i pojazdów [3, 9].

Uszkodzenia betonowych nawierzchni drogowych rozpoczynają się w sąsiedztwie szczelin jak również na powierzchniach o zwiększonej wilgotności, gdzie dochodzi do korozji powodowanej mrozem [10-12]. Stopień potencjalnego nasycenia wodą odzwierciedlają klasy ekspozycji według normy EN 206. Chociaż zagadnienia zamrażania-rozmrażania i łuszczenia betonu zostały już gruntownie zbadane w przeszłości [13-15], niszczący wpływ stosowanych środków odladzających wciąż nie został w pełni przeanalizowany. Jedno z możliwych wyjaśnień, oparte na mechanizmie powstawania podciśnienia w strukturze betonu w temperaturach ujemnych, zostało zbadane przez Liu i Hansena [5]. Zjawisko to może być powodowane przez złożony mechanizm wtórnej krystalizacji stwardniałego zaczynu cementowego albo przez powstawanie nowych kryształów z chlorków wnikających w głąb betonu oraz z produktów hydratacji cementu portlandzkiego [7, 16, 17]. O negatywnym wpływie jonów chlorkowych w znacznym stopniu stanowi ich postać.

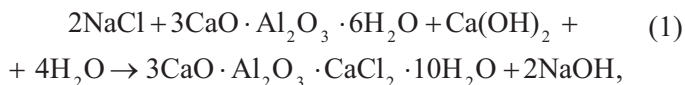
Ze względu na efektywność i niski koszt jednym z najczęściej stosowanych środków odladzających jest chlorek sodu NaCl. Umiarkowane oddziaływanie NaCl na beton związane jest z dwoma głównymi czynnikami. Po pierwsze, wartość pH cieczy porowej pozostaje stosunkowo wysoka, co zapobiega korozji stali. Po drugie, powstawanie soli Friedla ma działanie zabezpieczające ze względu na wiązanie jonów chlorkowych i ograniczanie ich przemieszczania w strukturze betonu [16, 18]. Niemniej jednak, zwiększona zawartość sodu w cieczy porowej stymuluje postęp reakcji alkalia-krzemionka (ASR) [19, 20]. Wnikanie NaCl wydaje się mniej niszczące, ponieważ nie dochodzi do obniżenia pH (1). W obecności wody oraz ciepłego środowiska jonów chlorkowych może dojść do powstawania soli Friedla zgodnie z (2) [6]:

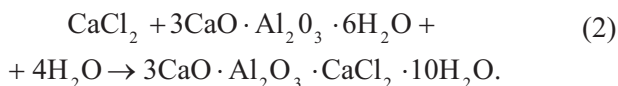
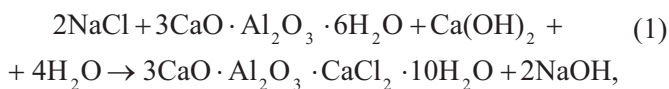
1. INTRODUCTION

Concrete elements of road infrastructure are exposed during winter maintenance to severe conditions due to the application of chloride-based de-icers to ensure traffic safety. This surface treatment causes deterioration of the concrete through surface scaling, cracking and gradual concrete disintegration [1-3]. Moreover, ingress of chlorides into the concrete mass causes reactions with hydrates in the hardened cement paste, resulting in the loss of durability and acceleration of corrosion [4, 5]. These processes lead to subsequent steel corrosion [6, 7] and reduction of the service life of the concrete pavement, as well as a parallel increase in maintenance costs [8]. In addition, the employed de-icers have a detrimental effect on the metal parts of the infrastructure and vehicles [3, 9].

Deterioration of concrete road structures begins near joints and areas with increased water saturation and thus corrosion begins due to frost action [10-12]. Potential water saturation is reflected in single exposure classes acc. to EN 206. The effect of freezing-thawing and scaling has been thoroughly studied in the past [13-15]. However, the detrimental effect of the employed de-icers has not yet been fully understood. One possible explanation – through cryogenic suction – was studied by Liu and Hansen [5]. This phenomenon may be caused by complicated secondary crystallization in the hardened cement paste or may be due to the formation of new crystal compounds from the penetrating chlorides and the products of Portland cement hydration [7, 16, 17]. The detrimental effect of chloride ions is greatly dependent on their form.

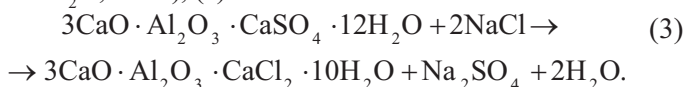
Sodium chloride NaCl is one of the most frequently used bases for de-icers, because of its effectiveness and low price. The moderate effect of NaCl is caused by two predominant factors. Firstly, the pH value of the pore water remains relatively high, protecting steel against corrosion. Secondly, the formation of Friedel's salt is preventive because of chloride binding and the decrease in chloride ion transport [16, 18]. Nevertheless, the increased amount of sodium in the pore water stimulates the progress of the alkali-silica-reaction (ASR) [19, 20]. The ingress of NaCl seems to be less detrimental because the pH is not reduced (1). In the presence of moisture and a soluble chloride source, Friedel's salt could be alternatively formed acc. to (2) [6]:



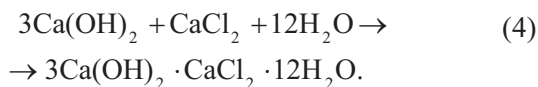


Jak widać, sól Friedla powstaje z uwodnionych glinianów wapnia. Obecność jonów chlorkowych powoduje jednak również powstawanie soli Kuzla z faz glinianu i żelazianu zawartych w zaczynie cementowym po hydratacji [21, 22]. Mechanizm reakcji jest bardzo podobny do (1) i (2). W literaturze pojawiają się doniesienia o wzroście objętości towarzyszącym powstawaniu soli Friedla, który skutkuje wystąpieniem spękań [23]. Opisane powyżej mechanizmy stanowią jeden z powodów, dla których potrzebne są regulacje dotyczące zawartości glinianów trójwapniowych C_3A w cementach drogowych. Kolejnym argumentem przemawiającym za kontrolą ich zawartości jest ryzyko wystąpienia korozji siarczanowej [24].

Cement portlandzki bogaty w C_3A może wykazać natomiast inny mechanizm powstania soli Friedla – z uwodnionego siarczanoglinianu wapniowego [25] ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, AFm), (3):

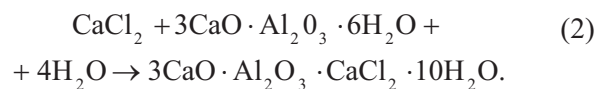


Chlorek wapnia jest bardziej niebezpieczną solą niż NaCl, ponieważ wchodzi w reakcję z portlandytem, tworząc tlenochlorek wapnia zgodnie z (4) [1, 7, 17]. Powstały związek może być alternatywnie przedstawiony jako $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [11]:



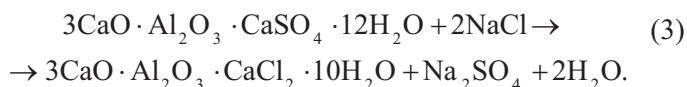
Pod wpływem kontaktu z CaCl_2 zachodzi silne wylugowywanie portlandytu oraz spadek pH prowadzący do korozji stali [6, 7]. Proces ten jest jednak w znacznym stopniu zależny od temperatury [6]. Niszczący wpływ tlenochloru wapnia wynika z szerokiego zakresu warunków, w jakich związek ten może występować.

Chlorek magnezu MgCl_2 jest stosowany jako środek odładzający ze względu na większą wydajność oraz ewidentne zalety ekonomiczne; ma jednak znaczący wpływ na obniżenie trwałości betonu [16, 26]. Niszczące działanie MgCl_2 wynika z powstawania licznych produktów ubocznych takich jak brucyt, sól Friedla, uwodnione krzemiany magnezu M-S-H, tlenochlorek magnezu i tlenochlorek wapnia. W związku z powyższym wpływowi MgCl_2 towarzyszą pękanie i pogorszenie właściwości mechanicznych, spowodowane znacznymi zmianami w mikrostrukturze betonu. Według (5) jako

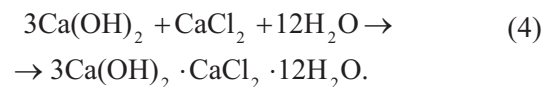


It is obvious that Friedel's salt is formed from hydrated calcium aluminates. However, the presence of chloride ions causes the formation of Kuzel's salt from the aluminate and ferrite phases of the hydrated cement paste [21, 22]. The reaction mechanism is very similar to (1) and (2). It was reported that the formation of Friedel's salt is accompanied by expansion, resulting in cracks [23]. The mechanisms described above belong to the reasons for regulation of the tri-calcium aluminate C_3A content in road cements. Another argument for the regulation of C_3A content is the risk of sulphate corrosion [24].

However, Portland cement rich in C_3A could exhibit a different path of Friedel's salt formation – from hydrated mono-sulfo-aluminate [25] ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, AFm), (3):



Calcium chloride is a more dangerous chloride-based salt in comparison with NaCl, because it reacts with portlandite to form calcium oxychloride, corresponding to (4) [1, 7, 17]. Oxychloride could be alternatively formulated as $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [11]:



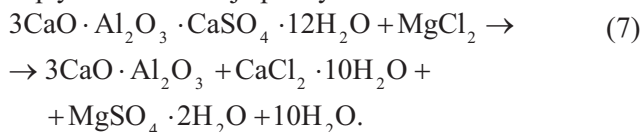
Consumption of portlandite during the action of CaCl_2 is accompanied by massive leaching and pH decay resulting in steel corrosion [6, 7]. Nevertheless, this process is greatly dependent on the temperature [6]. The detrimental effect of calcium oxy-chloride is a result of its wide range of existence.

While magnesium chloride MgCl_2 is used as a de-icer because of its greater efficiency and for obvious economic reasons, it has significant negative impact on concrete durability [16, 26]. The detrimental effect of the action of MgCl_2 is determined by the formation of a wide range of secondary products, such as brucite, Friedel's salt, magnesium silicate hydrate M-S-H, magnesium oxy-chloride and calcium oxy-chloride. Hence, the action of MgCl_2 is accompanied by cracking and loss of mechanical properties due to massive changes in the concrete microstructure. Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is probably formed first according to (5). In addition to the reaction with portlandite, MgCl_2 causes decomposition of hydrated calcium silicates C-S-H, where magnesium replaces calcium M-S-H. This

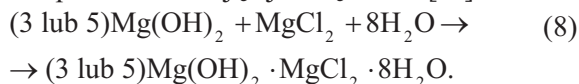
pierwszy powstaje najprawdopodobniej brucyt $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Chlorek magnezu nie tylko wchodzi w reakcję z portlandytem, ale również powoduje zamianę uwodnionych krzemianów wapnia C-S-H na uwodnione krzemiany magnezu M-S-H. Ten proces, przedstawiony w (6), postępuje wprawdzie bardzo powoli, ale jest główną przyczyną uszkodzeń betonu [16, 27].



MgCl_2 przyczynia się również do powstawania soli Friedla, wchodząc w reakcję z uwodnionym siarczanoglinianem wapniowym AFm. Prawdopodobny przebieg reakcji przedstawiony jest w (7); niemniej jednak, odnotowano [16], że powstawanie soli Friedla pod wpływem działania MgCl_2 jest zjawiskiem marginalnym w porównaniu z jej powstawaniem pod wpływem wcześniej opisanych soli.



Dalsze zwiększanie zawartości MgCl_2 prowadzi również do powstawania tlenochlorku wapnia (4) oraz tlenochlorku magnezu (8). Ten ostatni może występować w dwóch postaciach zawierających 3 lub 5 cząsteczek $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Postać 3-cząsteczkowa jest bardziej stabilna niż 5-cząsteczkowa, ponieważ postać 5-cząsteczkowa może przejść w 3-cząsteczkową. Jednak podwyższona zawartość uwodnionych glinianów sprzyja powstawaniu postaci zawierającej 5 cząsteczek [16]:

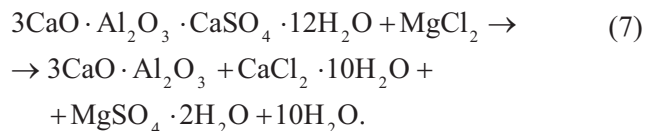


Agresywne właściwości różnych soli chlorkowych powodują niszczący wpływ na stwardniały beton ze względu na powstawanie nowych produktów, rozpad pierwotnych hydratów oraz zaburzenie jednorodności jego struktury. Łuszczenie powierzchniowe oraz wylugowywanie stanowią fizyczne, rozpoznawalne wizualnie efekty wnikania soli. Według literatury powstawanie tlenochlorku wapnia, M-S-H oraz tlenochlorku magnezu to najbardziej niekorzystne czynniki chemiczne. Krystalizacji tych związków towarzyszy spadek pH oraz stopniowe pogarszanie się właściwości mechanicznych. Najskuteczniejszym środkiem zapobiegawczym jest stosowanie różnych dodatków pucolanowych i hydraulicznych SCM [11, 28, 29]. Ich działanie ma charakter zarówno chemiczny, jak i fizyczny. Z jednej strony przyczyniają się do zmniejszenia przepuszczalności betonu, co znacznie ogranicza całkowite wnikanie chlorków; z drugiej strony – zwiększają zawartość trudniej rozpuszczalnych hydratów i redukują zawartość portlandytu. Fakt ten należy wziąć uwzględnić, gdy rozważana

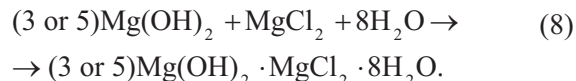
process, described by (6), is very slow, but is the main cause of damage to concrete [16, 27]:



MgCl_2 also contributes to the formation of Friedel's salt by reaction with AFm. A possible reaction mechanism is outlined in (7). However, it has been reported [16] that the formation of Friedel's salts during the action of MgCl_2 is marginal in comparison with the chloride-based de-icers described above.



Further addition of MgCl_2 leads to the formation of secondary calcium oxy-chloride (4) and secondary magnesium oxy-chloride (8). This can exist in two forms containing 3 or 5 molecules of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. The 3-form is more stable than the 5-form, because the 5-form could convert to the 3-form. Nevertheless, an increased content of hydrated aluminates favours the formation of the 5-form [16]:



Attack of various chloride-based salts on hardened concrete has a deteriorative effect due to the formation of new products and decomposition of the original hydrates, as well as loss of integrity. Surface scaling and leaching cause the visual physical results of ingress of salts. It was reported that the formation of calcium oxychloride, M-S-H and magnesium oxy-chloride are the most detrimental chemical impacts. Their crystallization is accompanied by a decrease in the pH and a gradual worsening of the mechanical properties. Application of various supplementary cementitious materials SCM is the most effective prevention [11, 28, 29]. Their effect is both chemical and physical. On the one hand, they contribute to reduction of concrete permeability, which significantly limits the total ingress of chlorides. On the other hand, they increase the amount of less soluble hydrates and reduce the content of portlandite. This fact should be taken into consideration for carbonated concrete. Álava et al. [11] reported gradual dissolution of carbonates due to formation of oxy-chlorides. The progress of carbonates decomposition is driven by the high pH caused by oxy-chlorides; concrete with high content of Portland cement inclines more to the formation of oxy-chlorides. However, it is also necessary to

jest podatność betonu na karbonatyzację. Álava i in. [11] stwierdzili stopniowe zanikanie węglanów związane z powstawaniem tlenochlorków. Ich rozpad jest przyspieszony przez podwyższone pH wynikające z obecności tlenochlorków; betony o wysokich zawartościach cementu portlandzkiego wykazują większą tendencję do powstawania tlenochlorków. Należy jednak wziąć pod uwagę również wpływ niskich wartości temperatury oraz wynikającą z tego stabilność produktów korozji [30].

2. PROGRAM BADAŃ

2.1. UWAGI OGÓLNE

Badania poświęcone były ocenie wpływu różnych środków odladzających na beton w testach przeprowadzonych metodami przyspieszonymi. Podstawowa część badań związana była z charakterem uszkodzeń typowym dla oddziaływania środków odladzających – łuszczeniem powierzchniowym. Badaniom poddano beton stosowany przy budowie nawierzchni drogowych. Beton ten (Tabl. 1) spełnia wymagania klasy C35/45 XF4. Przy budowie nawierzchni betonowych wymagana jest wysoka jakość wszystkich składników mieszanki, dlatego zastosowano cement portlandzki do nawierzchni drogowych oraz granitowe kruszywo łamane. Zastosowany cement drogowy, w Czechach oznaczany skrótem „sc”, to cement portlandzki CEM I 42,5 przeznaczony głównie do nawierzchni drogowych, a więc odznaczający się obniżoną zawartością C_3A i alkaliów, jak również niższą wartością powierzchni właściwej mierzonej aparatem Blaine’a (zwykle około $310 \text{ m}^2/\text{kg}$). Wcześniejsze doświadczenie praktyczne potwierdziło kompatybilność użytego plastyfikatora na bazie lignosulfonianów oraz środka napowietrzającego, niezbędnego do spełnienia wymogów dotyczących mrozoodporności dla właściwej klasy ekspozycji (XF4) wg normy EN 206 [31]. Przygotowano standardowe sześciennie próbki o wymiarach $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}$, które następnie poddano kondycjonowaniu w wodzie.

Do badań wybrano cztery środki chemiczne przedstawione w Tabl. 2. Wybrane sole stanowią związki najczęściej stosowane w środkach odladzających. W badaniach używano rozтворów odpowiednich związków o stężeniu 3%.

take into consideration the low temperatures and consequent stability of the corrosion products [30].

2. EXPERIMENTAL PROGRAMME

2.1. GENERAL REMARKS

The performed experimental programme was focused on evaluation of the effect of various de-icers on concrete in a set of accelerated tests. The main part of the testing was related to the character of the destruction due to the action of de-icers – surface scaling. Testing procedures were conducted on concrete that was used for production of concrete highway pavement. This concrete (Table 1) fulfils the requirements of the C35/45 XF4 class. Good quality of individual components is required for the production of concrete pavement and thus Portland cement for road structures and crushed granite aggregate were used. The used road cement, abbreviated in the Czech Republic as “sc”, is a Portland cement CEM I 42.5, which is primarily intended for road structures, hence it contains lower amount of C_3A and alkalis as well as exhibits lower values of Blaine specific surface (usually about $310 \text{ m}^2/\text{kg}$). Previous practical experience confirmed compatibility of the lingo-sulfonate-based plasticizer and air-entraining agent, which is necessary to fulfil freeze-thaw resistance requirements prescribed by the relevant exposure class (XF4) in accordance with EN 206 [31]. Standard $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}$ cubic specimens were produced and then cured in water.

A set of four de-icing chemicals was selected for the proposed programme and are listed in Table 2. These agents represent the most frequently used basis for de-icers. 3% solutions of the relevant chemicals were employed in the procedures conducted within the experimental programme.

Table 1. Composition of the used concrete [% vol.]
Tablica 1. Skład zastosowanego betonu [% obj.]

CEM I 42.5 R-sc	Water Woda	Sand Piasek 0-4 mm	Crushed aggregate Kruszywo łamane 4-8 mm	Plasticizer Plastyfikator “Stacheplast”	Air-entraining admixture Domieszka napowietrzająca “Poralan STA”	Air content Zawartość powietrza
13.61	16.5	21.73	41.42	0.16	0.08	6.5

2.2. ODPORNOŚĆ NA ŁUSZCZENIE

Przyspieszone badania odporności na łuszczenie zostały przeprowadzone zgodnie z normą CSN 731326 [32]. Jako

2.2. RESISTANCE TO SCALING

Accelerated testing to determine the scaling resistance of the concrete surface was conducted in accordance with

pierwszy etap zalecane jest tradycyjne, oparte na analizie wagowej badanie adsorpcji wody po 15 minutach. Następnie próbki są częściowo nasączone roztworem 3% soli i poddane cyklicznym zmianom temperatury od -18°C do 20°C . Ekstremalne wartości temperatury utrzymywane są po 15 minut; jest to zatem bardzo szybki cykl obciążeń zmianami temperatury. Co 25 cykli próbki są wyjmowane z komory klimatycznej, złuszczone fragmenty powierzchni są suszone, a roztwór jest wymieniany. Pierwotnie w normatywnej procedurze przewidziano użycie roztworu NaCl; w tym badaniu był on jednak kolejno zastępowany pozostałymi roztworami (Tabl. 2). Stwierdzone łuszczenie jest wyrażone w gramach na metr kwadratowy.

CSN 731326 [32]. The traditional gravimetric test of surface water adsorption after 15 minutes is prescribed as the first step. Then the specimens are partially wetted in a 3% solution and cyclically loaded with temperature changes to -18°C and 20°C . These extreme temperatures are maintained for 15 minutes; this is a very rapid loading cycle. Every 25 cycles the specimens are taken out of the climatic chamber, the separated scales are dried and the solution is changed. Originally, a solution of NaCl was prescribed in the standard procedure; however, this was successively replaced by the other solutions (Table 2). The resulting scaling is then expressed in grams per square meter.

Table 2. Deicing chemicals and their properties
Tablica 2. Chemiczne środki odladzające i ich właściwości

Formuła Wzór	Notes Uwagi	Eutectic point Temperatura eutektyczna (przemiany fazowej)	Freezing point of 3% solution Temperatura zamarzania roztworu 3%
NaCl	Currently used de-icer Obecnie stosowany środek odladzający	-21°C	-1.8°C
CaCl ₂	Non-aqueous CaCl ₂ Bezwodny CaCl ₂	-51°C	-1.8°C
80% NaCl + 20% CaCl ₂	Currently used de-icer Obecnie stosowany środek odladzający	-45°C	-5.0°C
MgCl ₂		-35°C	-2.0°C

2.3. PARAMETRY MECHANICZNE

Właściwości mechaniczne betonu były określone za pomocą badania wytrzymałości na ściskanie oraz na rozciąganie przy rozłupywaniu, odpowiednio według CSN EN 12390-3 [33] oraz CSN EN 12390-6 [34]. Wytrzymałość na ściskanie posłużyła do weryfikacji założonej klasy betonu, natomiast wytrzymałości przy rozłupywaniu użyto do określenia względnej zmiany wytrzymałości próbek poddanych cyklicznym zmianom temperatury w obecności badanych środków.

2.4. WNIKANIE CHLORKÓW W BETON

Do określenia stopnia wnikania chlorków w beton zastosowano pomiary potencjometryczne. Wykorzystano w tym celu fragmenty rozłupanych próbek pozostałe po badaniach zmiany wytrzymałości. Probki sproszkowanego materiału do dalszej analizy pobierano stopniowo przez szlifowanie na czterech różnych głębokościach, od powierzchni do 40 mm w głąb.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1. UWAGI OGÓLNE

Przeprowadzone badania poświęcone były porównaniu wpływu na beton różnych środków odladzających zawiera-

2.3. MECHANICAL PERFORMANCE

The mechanical properties of the concrete were determined in terms of compressive and splitting strength acc. to CSN EN 12390-3 [33] and CSN EN 12390-6 [34], respectively. While the compressive strength was used to verify the required concrete class, the splitting strength was also used to determine the residual properties of the specimens exposed to cyclic loading and ingress of the studied salts to quantify the damage.

2.4. CHLORIDE INGRESS INTO CONCRETE

Determination of chloride ingress into the concrete mass was conducted using potentiometric measurements. Fragments left after the residual splitting strength test were used for this purpose. Specimens for the analysis were extracted by grinding at four different levels, from the surface down to 40 mm in depth. Powder specimens were gradually obtained at different locations on the employed specimens.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. GENERAL REMARKS

The performed experimental programme was focused on comparison of the impact of various chloride-based

jących chlorki. Badaniom poddano NaCl, CaCl₂, mieszaninę NaCl (80%) z CaCl₂ (20%), oraz MgCl₂. Po 28 dniach kondycjonowania w warunkach wysokiej wilgotności zastosowany beton napowietrzony wykazywał wytrzymałość na ściskanie 51,4 MPa; wartość ta spełnia wymagania przewidziane dla właściwej klasy betonu. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu wynosiła 4,5 MPa.

3.2. ŁUSZCZENIE POWIERZCHNIOWE

Uzyskane wyniki adsorpcji wody pokazano na Rys. 1. Stwierdzony niski poziom adsorpcji wody wskazuje na wysoką wyjściową trwałość betonu. Liu i in. [35] podczas badań selektywnie przepuszczalnych okładzin do szalunków (CPF) uzyskali podobne wyniki adsorpcji wody; stwierdzona redukcja przepuszczalności badanego betonu oparta była na wynikach porozymetrii rtęciowej oraz mikroskopii skaningowej. Uzyskana adsorpcja wody może zostać uznana za wartość typową na podstawie prac badawczych poświęconych trwałości betonu oraz właściwości jego struktury przy powierzchni [36, 37]. Liu i Hansen [5] stwierdzili, że łuszczenie powierzchniowe jest zależne od adsorpcji wody. Jednak Spragg i in. [10] uważają, iż wstępne kondycjonowanie w roztworze soli znacznie obniża uzyskane później wyniki adsorpcji wody w związku ze zmianą lepkości, co stanowi aspekt szczególnie istotny w badaniach polowych.

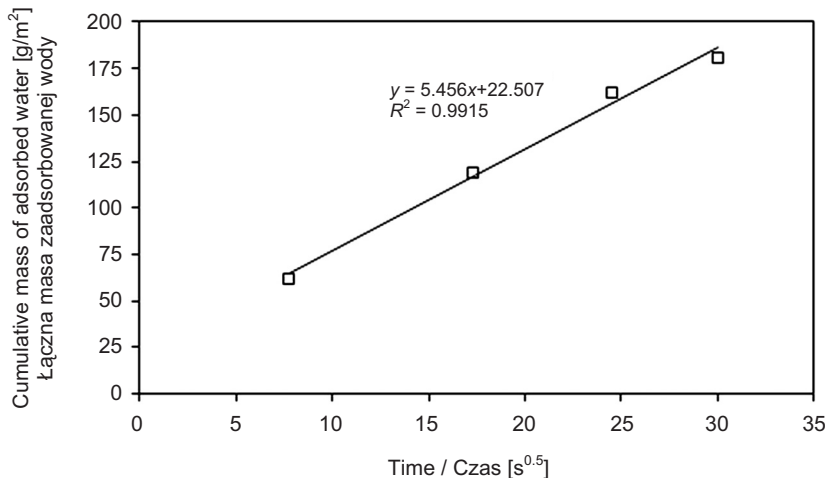


Fig. 1. Surface water adsorption of the used concrete specimens

Rys. 1. Adsorpcja wody przez użyte w badaniach próbki betonu

Wyniki łuszczenia powierzchniowego otrzymane w badaniach przyspieszonych przedstawiono w Tabl. 3. Jak widać, wykorzystany w badaniach beton napowietrzony wykazał bardzo wysoką odporność; obowiązujące wymaganie dla tej procedury przy klasie ekspozycji XF4 to złuszczenie poniżej 1000 g/m² po 100 cyklach. Podobny niski poziom łuszczenia powierzchniowego stwierdzono w [11]. Najbardziej niszczący wpływ na beton wykazał chlorek sodu. Łuszczenie próbek badanych w kontakcie z CaCl₂ po 400 cyklach było

de-icers on concrete. NaCl, CaCl₂, a mixture of NaCl (80%) and CaCl₂ (20%), and MgCl₂ were studied. After 28 days of curing under humid conditions, the employed air-entrained concrete exhibited a compressive strength of 51.4 MPa; this value meets the requirements on the prescribed concrete class. The splitting strength equalled 4.5 MPa.

3.2. SURFACE SCALING

The determined surface water absorption is shown in Fig. 1. The obtained low level of water adsorption indicates high primary durability of the concrete. Liu et al. [35] studied the controlled permeable formwork (CPF) and obtained similar results for the water surface adsorption; the declared reduced permeability of the studied concrete was based on the results of mercury intrusion porosimetry (MIP) and SEM analysis. The obtained water adsorption could be classified as average on the basis of experimental work focused on durability and near-surface properties of concrete [36, 37]. Liu and Hansen [5] reported that surface scaling of concrete is controlled by water adsorption; however, Spragg et al. [10] point out that previous preconditioning by a salt solution significantly reduces the results of water adsorption due to a change in viscosity, which is a critical aspect in field inspections.

The results obtained for surface scaling during accelerated testing are given in Table 3. It is evident that the employed air-entrained concrete exhibited very high resistance; the valid requirement according to the procedure used for exposure class XF4 prescribes scaling below 1000 g/m² after 100 cycles. A similar low level of surface scaling was reported in [11]. However, calcium chloride had the most detrimental effect on the concrete. The resultant scaling of specimens exposed to CaCl₂ after 400 loading cycles was

większe o odpowiednio 2,900%, 2,066% oraz 2,760% niż dla NaCl, NaCl + CaCl₂ oraz MgCl₂. Pozostałe środki odladzające dały zbliżone wyniki, przy ogólnie wysokiej odporności betonu wykorzystanego w badaniach. Bardzo negatywny wpływ CaCl₂ na przyrost łuszczenia powierzchniowego odnotowano również w [1, 3]. Uszkodzenie wynikało z przemian chemicznych oraz znacznego wylugowywania portlandytu. Lee i in. z kolei stwierdzili, że uszkodzenie spowodowane przez CaCl₂ było minimalne.

higher by 2.900%, 2.066%, and 2.760% comparing with NaCl, NaCl + CaCl₂ and MgCl₂, respectively. The other studied de-icers exhibited similar results for the generally high resistance of the employed concrete. A very detrimental effect of CaCl₂ in terms of surface scaling was also reported by [1, 3]. The resulting damage was due to chemical transformations and massive leaching of portlandite. In contrast, Lee et al. reported that damage caused by CaCl₂ was minimal.

Table 3. Surface scaling of concrete specimens after the given freeze-thaw cycles

Tablica 3. Łączne łuszczenie powierzchniowe próbek betonu po przeprowadzonej liczbie cykli zamrażania-rozmrażania

De-icer Środek odladzający	Surface scaling / Łuszczenie powierzchniowe [g/m ²]																Total Łącznie
	Cycles / Liczba Cykli																
	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400	
NaCl	0.0	13.7	13.7	13.7	15.2	17.4	17.4	17.4	17.4	19.1	19.1	19.9	21.2	21.2	22.3	24.0	24.0
CaCl ₂	0.0	9.7	36.8	48.4	48.4	61.7	74.6	84.7	109.7	181.2	229.8	289.4	380.1	490.4	603.9	698.3	698.3
NaCl + CaCl ₂	0.0	5.0	8.9	8.9	10.6	10.6	15.0	15.0	15.0	20.1	20.1	22.1	27.4	27.4	31.6	33.8	33.8
MgCl ₂	0.0	2.4	2.4	4.1	4.1	6.1	6.1	8.4	8.4	8.4	11.2	11.2	16.6	16.6	23.1	25.3	25.3

3.3. WZGLĘDNA ZMIANA WYTRZYMAŁOŚCI

Próbki sześciennie pozostałe po badaniach przyspieszonych wykorzystano do określenia względnej zmiany wytrzymałości przy rozłupywaniu. Uzyskane wartości w stosunku do wyjściowej wytrzymałości przedstawiono na Rys. 2. Wyniosły one 96%, 93%, 95% i 102% odpowiednio dla NaCl, CaCl₂, NaCl + CaCl₂ oraz MgCl₂. Największy spadek wytrzymałości zaobserwowano dla próbek poddanych oddziaływaniu roztworu CaCl₂; wyniki nie były jednak proporcjonalne do stwierdzonego łuszczenia. Próbki po kontakcie z roztworem MgCl₂ wykazywały z kolei nieznaczny wzrost wytrzymałości. Uzyskane wyniki zmiany wytrzymałości są zgodne z obserwacjami Ghazy'ego i Bassouni'ego [38], którzy badali wpływ różnych soli odladzających na dynamiczny moduł sprężystości próbek zanurzonych w roztworach soli oraz próbek poddanych cyklem nasączenia i suszenia. Wyższe stężenie badanych soli (około 20%) pozwoliło na monitorowanie spadku dynamicznego modułu sprężystości przy obu schematach oddziaływania. Utratę integralności strukturalnej osiągnięto po 80 dniach ciągłego zanurzenia w roztworze oraz po 9 cyklach nasączenia-suszenia. Uszkodzenia takie stwierdzono w przypadku cementu Portlandzkiego bez żadnych dodatków mineralnych. Propagacja spękań wywołana była powstawaniem tlenochlorku i rozpadem fazy C-S-H. Podobne wnioski opublikowali Lee i in. [3]. Szczegółowe badanie wpływu CaCl₂, które przeprowadzili Qiao, Suraneni i Weiss [22], potwierdziło, że utrata wytrzymałości na zginanie jest uzależniona głównie od stężenia roztworu, w mniejszym stopniu zaś od wpływu niskiej temperatury.

3.3. RESIDUAL MECHANICAL PROPERTIES

Cubic specimens left after the accelerated testing were subjected to determination of the residual splitting strength. The obtained relative values are depicted in Fig. 2. The obtained splitting strength, as compared to the original strength, was at the level of 96%, 93%, 95%, and 102% for NaCl, CaCl₂, NaCl + CaCl₂, and MgCl₂ respectively. The greatest decay occurred on specimens exposed to a solution of CaCl₂; however, the obtained results did not correspond to the obtained scaling. On the other hand, specimens exposed to the MgCl₂ solution exhibited a slight improvement of splitting strength. The obtained residual mechanical properties correspond to the results of Ghazy and Bassouni [38], who investigated the aggressiveness of various de-icing salts in terms of dynamic modulus of elasticity for specimens immersed in salt solutions and specimens exposed to wetting-drying cycles. Higher concentration of the studied salts (about 20%) allowed to monitor decay of dynamic modulus of elasticity for both exposures. Loss of structural integrity was achieved after 80 days for continuous immersion, and after 9 cycles for wetting/drying exposure. Such damage was obtained in case of Portland cement without any mineral additives. Crack propagation was caused by the formation of oxychloride and decomposition of the C-S-H phases. Similar conclusions were reported by Lee et al. [3]. A thorough study of the influence of CaCl₂ conducted by Qiao, Suraneni and Weiss [22] confirmed that decay of the flexural strength is mostly controlled by the solution concentration and the effect of low temperature is minor.

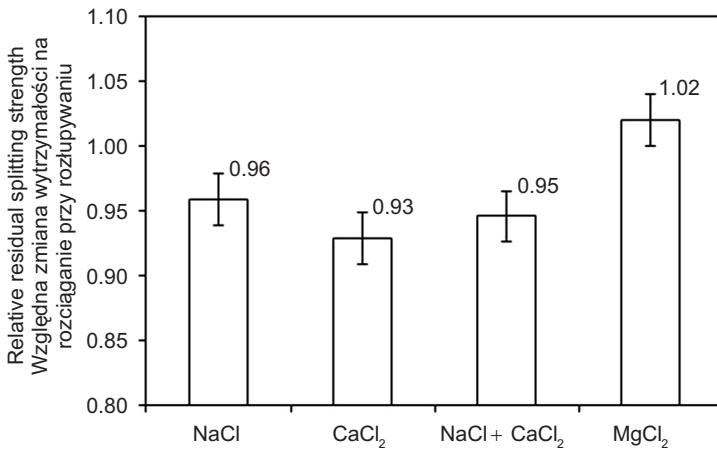


Fig. 2. Relative residual splitting strength of concrete specimens subjected to determination of the scaling resistance

Rys. 2. Względna zmiana wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek betonu poddanych wcześniej badaniom odporności na łuszczenie

3.4. PROFILE STĘŻENIA CHLORKÓW

Stężenie chlorków w próbkach stopniowo maleje wraz ze wzrostem głębokości, co widać wyraźnie na Rys. 3. Najwyższe stężenie jonów chlorkowych w strefie przy powierzchni wykazały próbki poddane oddziaływaniu CaCl_2 ; natomiast w kolejnej warstwie, 10-20 mm pod powierzchnią, stężenie wyniosło zaledwie 23,8% stężenia z warstwy pierwszej, a stosunek ten był najniższy spośród wszystkich badanych soli. Znaczne różnice w stężeniu chlorków w strefie przypowierzchniowej odnotowali również Álava, De Belie i Schutter [11] w badaniach poświęconych wpływowi dodatku żużlu wielkopieczowego. Mieszanki zawierające ten dodatek wykazywały wyższe stężenie w strefie przypowierzchniowej w porównaniu do mieszanki kontrolnej; niemniej jednak stężenie chlorków w obrębie próbki malało znacząco wraz ze wzrostem głębokości. Było to spowodowane wiązaniem jonów chlorkowych oraz niższymi wartościami pH. Akumulacja jonów chlorkowych w strefie przypowierzchniowej jest uzależniona od charakteru i krętości systemu porów; potwierdziły to symulacje Bernala i in. [39]. Próbki po kontakcie z NaCl , mieszaniną $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ oraz MgCl_2 wykazywały w drugiej warstwie stężenia odpowiednio 36%, 41,5% oraz 24,4% w porównaniu z warstwą pierwszą. Wyniki te potwierdzają wnioski z badań Petersona i in. [27], poświęconych wnikaniu jonów chlorkowych w głąb betonu i ostatecznym profilom ich stężeń. Autorzy uznali, że wytrącanie tlenochlorku wapnia w strefie przypowierzchniowej zamykało strukturę betonu i ograniczało dalsze rozprzestrzenianie się tych związków. Według Ghazy'ego i Bassouni'ego [38] odporność betonu na agresję chemiczną uzależniona jest od zawartości portlandytu; ich wnioski potwierdziły znaczną agresję CaCl_2 , MgCl_2 oraz $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Najmniej niszczący wpływ na badany beton wykazała natomiast sól NaCl . Najmniejsze wnikanie jonów chlorkowych wykazała mieszanka $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$, co pokrywa się z zaleceniami Suraneni'ego i in. [40].

3.4. CHLORIDE PROFILES

The concentration of chlorides gradually decreases with increasing depth, which is clearly visible in Fig. 3. The highest concentration of chloride ions in the near-surface area was exhibited by specimens exposed to CaCl_2 ; however the next layer, 10-20 mm in depth, corresponded to only 23.8% of the value for the first layer; this is the lowest value compared to the other tested chloride-based salts. Significant differences in chloride concentration in the near-surface region were reported by Álava, De Belie and Schutter [11], who studied the influence of blast-furnace slag. Mixtures incorporating this additive exhibited a higher concentration in the near-surface area compared to the control mixture; however, chloride concentration significantly decreased with increasing depth in the specimen. This was caused by binding of the chloride ion and the lower pH values. Chloride ion accumulation in the near-surface region is controlled by the nature and tortuosity of the pore system; this was confirmed by simulations conducted by Bernal et al. [39]. NaCl , the combined salt $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$, and MgCl_2 exhibited concentrations of only 36%, 41.5%, and 24.4%, respectively, in the second layer. These results confirmed the conclusion of Peterson et al. [27], who studied the ingress of chloride ions into concrete in terms of the final profiles. They concluded that precipitation of calcium oxychloride in the near-surface region tied up the concrete structure and limited subsequent diffusion of these compounds. According to Ghazy and Bassouni [38], the chemical resistance of concrete is controlled by the portlandite content; their conclusions confirmed the substantial aggressiveness of CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. On the other hand, NaCl exhibited the least detrimental effect on the studied concrete. The lowest ingress of chloride ions was exhibited by the blend of $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$, corresponding to the recommendations of Suraneni et al. [40].

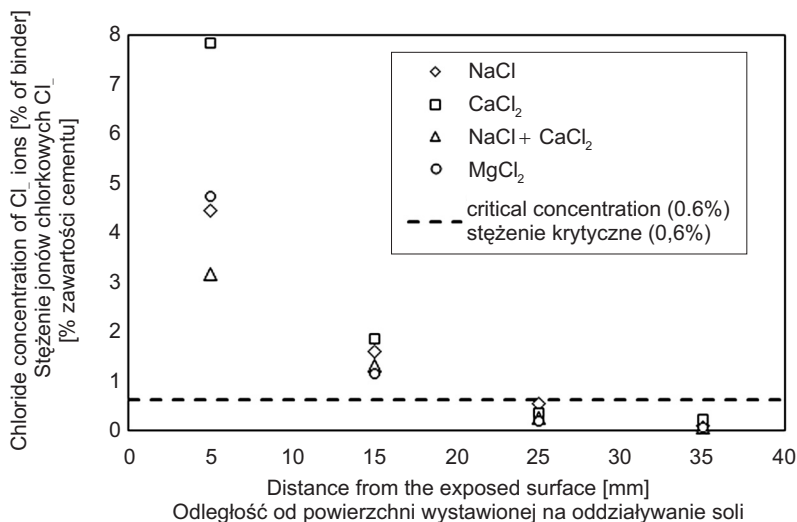


Fig. 3. Profiles of chloride ingress obtained on specimens subjected to determination of the scaling resistance
Rys. 3. Profile wnikania chlorków uzyskane dla próbek poddanych wcześniej badaniu odporności na łuszczenie w kontakcie z solą

Niemniej jednak, istotne jest rozpatrywanie wnikania chlorków w beton również pod kątem korozji stali [41–43]. Stalowe pręty zbrojeniowe są chronione przed korozją przez warstwę pasywną; jej stabilność zależy od stężenia jonów chlorkowych. Graniczna wartość stężenia chlorków wystarczająca do zainicjowania korozji stali, wyrażona w odniesieniu do zawartości cementu, nazywana jest krytycznym stężeniem chlorków C_{cr} . Wartość ta różni się w zależności od ekspozycji danej konstrukcji; zazwyczaj przyjmuje się ją na poziomie 0,4%–0,7% dla stref pływów i rozbryzgów wody. Dla konstrukcji stale zanurzonych można przyjmować wyższe wartości [42, 43]; jednakże, jak stwierdzono w pomiarach in-situ [44, 45], obecność spękań może zasadniczo zredukować tę naturalną ochronę. W celu lepszej oceny uzyskanych wyników (Rys. 3), założono powszechnie przyjmowaną wartość $C_{cr} = 0,6$. Z punktu widzenia korozji zbrojenia uzyskane wyniki są w pewnym stopniu odwrotne do wcześniejszych, ponieważ w badaniach łuszczenia oraz zmiany wytrzymałości najmniej niszczący wpływ wykazał środek z $MgCl_2$. Tymczasem wartość krytyczna stężenia została osiągnięta dla roztworów $NaCl$, $CaCl_2$, $NaCl + CaCl_2$ oraz $MgCl_2$ na głębokościach odpowiednio 24 mm, 21 mm, 21 mm oraz 18 mm. Uzyskane wyniki dobrze obrazują złożoność badanego problemu, ponieważ korozji stali towarzyszy propagacja spękań, z którą związane jest bardzo nagłe skrócenie okresu eksploatacji konstrukcji betonowych. Zagadnienie to zbadali szczegółowo Hájková i in. [42].

3.5. DZIAŁANIA ZAPOBIEGAWCZE

Wnikanie jonów chlorkowych w strukturę betonu zależne jest od przepuszczalności betonu oraz jego odporności na agresję chemiczną, determinowanych przez skład fazowy. Kluczowa jest zawartość portlandytu, który bardzo łatwo przechodzi w nowe, szkodliwe produkty. Stąd zastosowanie

It is however necessary to study the ingress of chloride into concrete with respect to steel corrosion [41–43]. Embedded steel rebar is protected against corrosion by a passivation film; its stability is dependent on the actual concentration of chloride ions. The chloride concentration threshold value which initiates the corrosion process is designated as the critical chloride concentration C_{cr} with respect to the binder content. This value differs according to exposure of the given structure; usually 0.4%–0.7% is employed for tidal and splash zones. A higher value can be used for submerged structures [42, 43]; however, the presence of cracks could fundamentally reduce the natural protection, as noted during in-situ measurements [44, 45]. The commonly used value of $C_{cr} = 0.6$ was employed for better evaluation of the obtained results (Fig. 3). From this point of view, the obtained results are partially inverse because, in terms of the residual mechanical properties and surface scaling, the employed $MgCl_2$ had the smallest detrimental impact. This threshold value was obtained for the solutions of $NaCl$, $CaCl_2$, $NaCl + CaCl_2$, and $MgCl_2$, at a depth of 24 mm, 21 mm, 21 mm, and 18 mm, respectively. These results illustrate the complexity of the studied problem well, because steel corrosion is accompanied by propagation of cracks, which rapidly decrease the service life of concrete structures. This aspect was thoroughly studied by Hájková et al. [42].

3.5. PREVENTIVE ACTIONS

Ingress of chloride ions into a concrete structure is controlled by the permeability of the concrete and its chemical resistance, which are determined by the phase composition. The content of portlandite is crucial, as it is easily transformed to new, harmful products. Thus the incorporation of various supplementary cementitious materials is

różnych dodatków stanowi bardzo efektywną metodę minimalizacji wpływu jonów chlorkowych [11, 17, 28, 29, 38, 46].

Wcześniejsze badania [47] wykazały, że zastąpienie 7,5% cementu metakaolinem obniża współczynnik migracji chlorków o 50%. Ghazy i Bassuoni [38] potwierdzili, że zastosowanie 30% popiołu lotnego może zredukować wnikanie chlorków o około 80%; dodatkową poprawę można osiągnąć, stosując nanokrzemionkę. Betony zawierające cementy dwuskładnikowe oraz trójskładnikowe pod względem wnikania chlorków różniły się od mieszanki kontrolnej odpowiednio o 57,4% oraz 23,9%. Zastosowanie cementów trójskładnikowych zmienia charakter systemu porów i może przyczynić się do poprawy odporności na zamrażanie i rozmrażanie [47, 48]; to z kolei zredukowałoby propagację spękań i dalszy transport chlorków. Kluczowymi parametrami są zawartość wody w betonie [49] oraz zawartość związanej chemicznie wody w stwardniałym zaczynie cementowym [50, 51], ulegające znacznej zmianie przy zastosowaniu dodatków pucolanowych i hydraulicznych. Do podobnych wniosków doszli Qiao, Suraneni i Weiss [17], którzy zbadali różne roztwory NaCl i ich wpływ na mieszanki z dodatkiem popiołów lotnych w zakresie obniżenia wytrzymałości na zginanie. Dodatek popiołu lotnego przyczyniał się do pogorszenia właściwości mechanicznych; natomiast podwyższanie stopnia zastąpienia cementu tym dodatkiem prowadziło do wzmożonego powstawania soli Friedla w związku z podwyższoną zawartością w zaczynie cementowym Al_2O_3 , który prawdopodobnie odpowiada za jej powstawanie. Wnioski te zostały potwierdzone przez wyniki pomiarów zmian objętości towarzyszących powstawaniu soli Friedla. Bernal i in. [39] symulowali rzeczywiste warunki zewnętrzne z zastosowaniem roztworów NaCl i stwierdzili, że jony chlorkowe mogą być efektywnie wymywane w okresach bez utrzymania zimowego; kumulują się one jednak w strefach przypowierzchniowych przez stopniowe wiązanie. Zjawisko to obserwowano zwłaszcza w mieszankach z żużlem wielkopieczowym i pyłem krzemionkowym. Większe zastąpienie cementu nie wystarczy, by zapobiec przyspieszonej karbonatyzacji tych mieszanek, co opisali Álava, De Belie i Schutter [11]; potwierdzili oni, że roztwory pojawiające się w porach są agresywne wobec węglanów podczas zamrażania-rozmrażania i prowadzą do ich rozpuszczania. Ten aspekt akcentowali również Ye i in. [52]. Z drugiej strony, Farnam i in. [53], dokonawszy porównania wpływu NaCl i $MgCl_2$ na beton zawierający zwykły cement portlandzki oraz skarbonatyzowany system cementowy z krzemianem wapnia, nie stwierdzili istotnego niszczenia węglanów. Innym rozwiązaniem technicznym zabezpieczającym przed agresją chemiczną może być pokrycie powierzchni stwardniałego betonu preparatami ochronnymi [2, 46]. Podczas zimowych

a very effective way to minimize the effect of chloride ions [11, 17, 28, 29, 38, 46].

Previous research [47] documented that a 7.5% cement replacement by metakaolin reduced the chloride migration coefficient by 50%. Ghazy and Bassuoni [38] confirmed that incorporation of 30% fly ash could reduce the chloride ingress by approximately 80%; additional improvement could be attained by the use of nanosilica. The binary and ternary system and the employed control mixture differed in the chloride-accelerated ingress by 57.4% and 23.9%, respectively. The use of ternary blends modifies the character of the porous system and this could contribute to improvement in the freezing-thawing resistance [47, 48]; this would reduce crack propagation and subsequent chloride transport. The key parameter is the water content in concrete [49] and chemically bound water in the hardened cement paste [50, 51], which is significantly modified in the presence of SCM. Similar findings were obtained by Qiao, Suraneni and Weiss [17], who studied various solutions of NaCl and their impact on mixtures with addition of fly ash in terms of the residual flexural strength. While fly ash contributed to a deterioration in the mechanical performance, a higher level of replacement led to increased formation of Friedel's salt due to the higher content of Al_2O_3 in the cement paste, which probably controls its formation. These conclusions were confirmed by the results of volume changes accompanying Friedel's salt formation. Bernal et al. [39] simulated real exterior conditions using solutions of NaCl and reported that chloride ions could be effectively washed out during periods without winter maintenance; nevertheless, chloride ions accumulate in the near-surface regions due to gradual binding. This effect was observed especially in mixes with blast furnace slag and silica fume. Greater cement replacement is not sufficient with respect to the accelerated carbonation of these mixes, which was clearly described by Álava, De Belie and Schutter [11], who confirmed that pore solutions are aggressive towards carbonates during freezing-thawing and lead to their dissolution. This aspect was accented by Ye et al. [52]. On the other hand, Farnam et al. [53] compared the impact of NaCl and $MgCl_2$ on concrete based on ordinary Portland cement and carbonated calcium silicate cement and no significant damage of carbonates was reported. Another technical arrangement for the protection consists in the use of secondary treatment of the concrete [2, 46]. For winter maintenance, the selection of salt blends rather than a single salt seems to be more suitable for chloride-based de-icers [40].

zabiegów utrzymaniowych z użyciem soli chlorkowych bardziej odpowiednim wyborem niż stosowanie wyłącznie jednej z nich może być stosowanie mieszanek tych soli [40].

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania poświęcone były ocenie niszczącego wpływu na beton najpopularniejszych środków odładzających zawierających sole chlorkowe. Uzyskane wyniki można podsumować następująco:

- najsilniejszy niszczący wpływ na badany beton wykazał chlorek wapnia CaCl_2 . Stwierdzono, że gromadzi się on intensywnie w strefie najbliższej powierzchni próbki, prowadząc do znacznego łuszczenia;
- zbadana mieszanka soli (20% CaCl_2 z 80% NaCl) dała obiecujące wyniki – próbki po badaniu łuszczenia wykazały najlepsze parametry mechaniczne;
- ocenę wpływu chlorków na konstrukcje betonowe należy prowadzić również z uwzględnieniem krytycznego stężenia chlorków C_{cr} i korozji stali. Chlorek magnezu MgCl_2 indukował najmniejsze uszkodzenia i wykazywał najmniejsze wnikanie w głąb betonu, chociaż jego ilość dla danych głębokości przekroczyła stężenia krytyczne.

Uzyskane wyniki dają obraz wpływu na beton różnych soli chlorkowych stosowanych w utrzymaniu zimowym. Wyniki te mogą być użyteczne przy doborze środków odładzających do zimowych zabiegów utrzymaniowych w celu zminimalizowania uszkodzeń strategicznych elementów infrastruktury. Wskazane jest jednak przeprowadzenie dalszych badań, w szczególności poświęconych betonowi skarbonatyzowanemu oraz zaawansowanym cementom wieloskładnikowym.

INFORMACJE DODATKOWE

Artykuł powstał przy wsparciu Fundacji Nauki Czeskiej (GA ČR) w ramach projektu nr 19-11027S.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] Wang K., Nelsen D.E., Nixon W.A.: Damaging effects of de-icing chemicals on concrete materials. *Cement and Concrete Composites*, **28**, 2, 2006, 173-188, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2005.07.006
- [2] Dang Y., Xie N., Kessel A., McVey E., Pace A., Shi X.: Accelerated laboratory evaluation of surface treatments for protecting concrete bridge decks from salt scaling. *Construction and Building Materials*, **55**, 2014, 128-135, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.014
- [3] Lee B.D., Choi Y.S., Kim Y.G., Kim I.S., Yang E.I.: A comparison study of performance and environmental impacts of chloride-based de-icers and eco-label certified de-icers in South Korea. *Cold Regions Science and Technology*, **143**, 2017, 43-51, DOI: 10.1016/j.coldregions.2017.08.010

4. CONCLUSIONS

The performed experimental programme focused on evaluation of damages caused by the most frequently used chloride-based de-icers. The obtained results could be summarized as follows:

- calcium chloride CaCl_2 exhibited the greatest detrimental effect on the studied concrete. It was confirmed that it accumulated intensely in the near-surface area, which led to massive scaling;
- the studied salt blend (20% CaCl_2 and 80% NaCl) yielded encouraging results – specimens exhibited the highest residual properties;
- evaluation of the impact of chloride on concrete structures must also be conducted in terms of the critical chloride concentration C_{cr} and steel corrosion. While magnesium chloride MgCl_2 induced the lowest damage and exhibited the lowest ingress into concrete mass, its amount exceeded the critical concentration for specific depths.

The obtained results illustrate the effect of various chloride-based de-icers on concrete. These results could be useful in selection of de-icers for winter maintenance to minimize damages to strategic infrastructure. However, further research should be performed, especially focusing on carbonated concrete and advanced binder systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Czech Science Foundation under project No. 19-11027S.

- [4] Shi X., Fay L., Peterson M.M., Berry M., Mooney M.: A FESEM/EDX investigation into how continuous de-icer exposure affects the chemistry of Portland cement concrete. *Construction and Building Materials*, **25**, 2, 2011, 957-966, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.086
- [5] Liu Z., Hansen W.: Freezing characteristics of air-entrained concrete in the presence of de-icing salt. *Cement and Concrete Research*, **74**, 2015, 10-18, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.03.015
- [6] Pruckner F., Gjorv O.: Effect of CaCl_2 and NaCl additions on concrete corrosivity. *Cement and Concrete Research*, **34**, 7, 2004, 1209-1217, DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.12.015
- [7] Xu J., Jiang L., Wang W., Jiang Y.: Influence of CaCl_2 and NaCl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete. *Construction and Building Materials*, **25**, 2, 2011, 663-669, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.023

- [8] Shi X., Fortune K., Fay L., Smithlin R., Cross D., Yang Z., Wu J.: Longevity of corrosion inhibitors and performance of anti-icing products after pavement application: A case study. *Cold Regions Science and Technology*, **83-84**, 2012, 89-97, DOI: 10.1016/j.coldregions.2012.06.009
- [9] Shi X., Fay L., Yang Z., Nguyen T.A., Liu Y.: Corrosion of De-icers to Metals in Transportation Infrastructure: Introduction and Recent Developments. *Corrosion Reviews*, **27**, 1-2, 2009, 23-52, DOI: 10.1515/CORRREV.2009.27.1-2.23
- [10] Spragg R.P., Castro J., Li W., Pour-Ghaz M., Huang P.T., Weiss J.: Wetting and drying of concrete using aqueous solutions containing de-icing salts. *Cement and Concrete Composites*, **33**, 5, 2011, 535-542, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.02.009
- [11] Egüez Álava H., De Belie N., De Schutter G.: Proposed mechanism for the formation of oxychloride crystals during sodium chloride application as a de-icer salt in carbonated concrete. *Construction and Building Materials*, **109**, 2016, 188-197, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.047
- [12] Tian W., Han N.: Pore characteristics (>0.1 mm) of non-air entrained concrete destroyed by freeze-thaw cycles based on CT scanning and 3D printing. *Cold Regions Science and Technology*, **151**, 2018, 314-322, DOI: 10.1016/j.coldregions.2018.03.027
- [13] Suprenant B.A.: Freezing concrete as a construction practice. *Cold Regions Science and Technology*, **11**, 2, 1985, 195-197, DOI: 10.1016/0165-232X(85)90018-7
- [14] Bager D.H., Sellevold E.J.: Ice formation in hardened cement paste, Part II - drying and resaturation on room temperature cured pastes. *Cement and Concrete Research*, **16**, 6, 1986, 835-844, DOI: 10.1016/0008-8846(86)90006-2
- [15] Shang H., Song Y., Ou J.: Behaviour of air-entrained concrete after freeze-thaw cycles. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **22**, 3, 2009, 261-266, DOI: 10.1016/S0894-9166(09)60273-1
- [16] Farnam Y., Wiese A., Bentz D., Davis J., Weiss J.: Damage development in cementitious materials exposed to magnesium chloride de-icing salt. *Construction and Building Materials*, **93**, 2015, 384-392, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.004
- [17] Qiao C., Suraneni P., Weiss J.: Damage in cement pastes exposed to NaCl solutions. *Construction and Building Materials*, **171**, 2018, 120-127, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.123
- [18] Brown P., Bothe J., Jr.: The system CaO-Al₂O₃-CaCl₂-H₂O at 23±2 °C and the mechanisms of chloride binding in concrete. *Cement and Concrete Research*, **34**, 9, 2004, 1549-1553, DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.03.011
- [19] Józwiak-Niedźwiedzka D., Antolik A., Dziejcz K., Glinicki M.A., Gibas K.: Resistance of selected aggregates from igneous rocks to alkali-silica reaction: verification. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **18**, 1, 2019, 67-83, DOI: 10.7409/rabdim.019.005
- [20] Rajabipour F., Giannini E., Dunant C., Ideker J.H., Thomas M.D.D.: Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research*, **76**, 2015, 130-146, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.024
- [21] Cszimadia J., Balázs G., Tamás F.D.: Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. *Cement and Concrete Research*, **31**, 4, 2001, 577-588, DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00458-6
- [22] Qiao C., Suraneni P., Weiss J.: Flexural strength reduction of cement pastes exposed to CaCl₂ solutions. *Cement and Concrete Composites*, **86**, 2018, 297-305, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.11.021
- [23] Valenza J.J., Vitousek S., Scherer G.W.: Expansion of hardened cement paste in saline solutions, creep, shrinkage and durability mechanics of concrete and other quasi-brittle materials, London, 2005, 207-212.
- [24] Dąbrowska M., Giegiczny Z.: Chemical resistance of mortars made of cements with calcereous fly ash. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **12**, 2, 2013, 131-146, DOI: 10.7409/rabdim.013.010
- [25] Suryavanshi A.K., Narayan Swamy R.: Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. *Cement and Concrete Research*, **26**, 5, 1996, 729-741, DOI: 10.1016/S0008-8846(96)85010-1
- [26] Sutter L., Peterson K., Touton S., Van Dam T., Johnston D.: Petrographic evidence of calcium oxychloride formation in mortars exposed to magnesium chloride solution. *Cement and Concrete Research*, **36**, 8, 2006, 1533-1541, DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.05.022
- [27] Peterson K., Julio-Betancourt G., Sutter L., Hooton R.D., Johnston D.: Observations of chloride ingress and calcium oxychloride formation in laboratory concrete and mortar at 5°C. *Cement and Concrete Research*, **45**, 2013, 79-90, DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.01.001
- [28] Santagata M.C., Collepardi M.: The effect of CMA deicers on concrete properties. *Cement and Concrete Research*, **30**, 9, 2000, 1389-1394, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00334-3
- [29] Bassuoni M.T., Rahman M.M.: Response of concrete to accelerated physical salt attack exposure. *Cement and Concrete Research*, **79**, 2016, 395-408, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.006
- [30] Balonis M.: Thermodynamic modelling of temperature effects on the mineralogy of Portland cement systems containing chloride. *Cement and Concrete Research*, **120**, 2019, 66-76, DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.03.011
- [31] EN 206: Concrete, performance, production and conformity, The Czech Republic (2018)
- [32] CSN 731326: Resistance of cement concrete surface to water and defrosting chemicals, The Czech Republic (1984)

- [33] CSN EN 12390-3: Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens, The Czech Republic (2009)
- [34] CSN EN 12390-6: Testing hardened concrete - Part 6: Tensile splitting strength of test specimens, The Czech Republic (2009)
- [35] Liu J., Miao C., Chen C., Liu J., Cui G.: Effect and mechanism of controlled permeable formwork on concrete water adsorption. *Construction and Building Materials*, **39**, 2013, 129-133, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.05.005
- [36] Chan S.Y., Ji X.: Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes. *Cement and Concrete Composites*, **21**, 4, 1999, 293-300, DOI: 10.1016/s0958-9465(99)00010-4
- [37] Claisse P.A.: Surface tests to determine transport properties of concrete - I: the tests, in: *Transport Properties of Concrete*, Elsevier, 2014, 26-42, DOI: 10.1533/9781782423195.26
- [38] Ghazy A., Bassuoni M.T.: Resistance of concrete to different exposures with chloride-based salts. *Cement and Concrete Research*, **101**, 2017, 144-158, DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.09.001
- [39] Bernal J., Fenaux M., Moragues A., Reyes E., Gálvez J.C.: Study of chloride penetration in concretes exposed to high-mountain weather conditions with presence of deicing salts. *Construction and Building Materials*, **127**, 2016, 971-983, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.148
- [40] Suraneni P., Monical J., Unal E., Farnam Y., Weiss J.: Calcium Oxychloride Formation Potential in Cementitious Pastes Exposed to Blends of Deicing Salt. *ACI Materials Journal*, **114**, 4, 2017, DOI: 10.14359/51689607
- [41] Otieno M., Beushausen H., Alexander M.: Chloride-induced corrosion of steel in cracked concrete - Part I: Experimental studies under accelerated and natural marine environments. *Cement and Concrete Research*, **79**, 2016, 373-385, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.08.009
- [42] Hájková K., Šmilauer V., Jendele L., Červenka J.: Prediction of reinforcement corrosion due to chloride ingress and its effects on serviceability. *Engineering Structures*, **174**, 2018, 768-777, DOI: 10.1016/j.engstruct.2018.08.006
- [43] Gao Y., Zhang J., Zhang S., Zhang Y.: Probability distribution of convection zone depth of chloride in concrete in a marine tidal environment. *Construction and Building Materials*, **140**, 2017, 485-495, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.134
- [44] Kwon S.J., Na U.J., Park S.S., Jung S.H.: Service life prediction of concrete wharves with early-aged crack: Probabilistic approach for chloride diffusion. *Structural Safety*, **31**, 1, 2009, 75-83, DOI: 10.1016/j.strusafe.2008.03.004
- [45] Shi J., Ming J., Sun W., Zhang Y.: Corrosion performance of reinforcing steel in concrete under simultaneous flexural load and chlorides attack. *Construction and Building Materials*, **149**, 2017, 315-326, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.092
- [46] Reiterman P.: Influence of metakaolin additive and nanoparticle surface treatment on the durability of white cement based concrete. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2018, DOI: 10.1080/19648189.2018.1504235
- [47] Kurda R., de Brito J., Silvestre J.D.: Influence of recycled aggregates and high contents of fly ash on concrete fresh properties. *Cement and Concrete Composites*, **84**, 2017, 198-213, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.09.009
- [48] Shon C.S., Abdigaliyev A., Bagitova S., Chung C.W., Kim D.: Determination of air-void system and modified frost resistance number for freeze-thaw resistance evaluation of ternary blended concrete made of ordinary Portland cement/silica fume/class F fly ash. *Cold Regions Science and Technology*, **155**, 2018, 127-136, DOI: 10.1016/j.coldregions.2018.08.003
- [49] Glinicki M.A., Jaskulski R., Dąbrowski M.: Design principles and testing of internal frost resistance of concrete for road structures. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **15**, 1, 2016, 21-43, DOI: 10.7409/rabd.016.002
- [50] Reiterman P., Holčapek O., Zobal O., Keppert M.: Freeze-thaw resistance of cement screed with various supplementary cementitious materials. *Reviews on advanced materials science*, **58**, 1, 2019, 66-74, DOI: 10.1515/rams-2019-0006
- [51] Bilek V., Mec P., Zidek L., Moravec T.: Concretes with ternary binders - thinking about frost resistance. *Cement, Wapno, Beton*, **20**, 2015, 72-78
- [52] Ye H., Jin X., Fu C., Jin N., Xu Y., Huang T.: Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation. *Construction and Building Materials*, **112**, 2016, 457-463, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.194
- [53] Farnam Y., Villani C., Washington T., Spence M., Jain J., Weiss J.W.: Performance of carbonated calcium silicate based cement pastes and mortars exposed to NaCl and MgCl₂ de-icing salt. *Construction and Building Materials*, **111**, 2016, 63-71, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.098