

## Zmiany mikrostruktury zapraw napowietrzonych, a następnie poddanych zamrażaniu i rozmrażaniu oraz korozji siarczanowej

## Microstructural changes in air-entrained mortars and then subjected to freeze-thaw cycles and sulphate attack

**Słowa kluczowe:** zaprawa napowietrzona, agresja siarczanowa, ettringit, zamrażanie/rozmrażanie, pory powietrzne

**Key words:** air-entrained mortar, sulphate attack, ettringite, freezing/thawing, air voids.

### 1. Wprowadzenie

Przebieg korozji siarczanowej i spowodowane zmiany mikrostruktury zaczynów z cementu portlandzkiego lub hutniczego szczegółowo opisali Gollop i Taylor (1- 3). W przypadku zewnętrznej korozji siarczanowej zaczynu cementowego reakcje chemiczne postępują sukcesywnie od powierzchni do jego głębszych warstw. Z roztworu występującego w porach kapilarnych zaczynu pierwszy krystalizuje gips, co łączy się z ekspansją. Jony siarczanowe reagują także z monosiarczanem z utworzeniem ettringitu, co jest również reakcją ekspansywną (4). Gollop i Taylor (1) zwracają uwagę, że sukcesywne powstawanie tych faz powoduje wyczerpanie wodorotlenku wapnia w warstwie powierzchniowej zaczynu i dalszy postęp korozji będzie powodował stopniowe odwapnienie fazy C-S-H. Zniszczenie tej fazy, decydującej o wytrzymałości zaczynu, będzie prowadziło do jego rozpadu.

Scherer (5) wykazał, że główną przyczyną ekspansji jest ciśnienie krystalizacji ettringitu w małych porach, o średnicy mniejszej od 0,1  $\mu\text{m}$  (6, 7). Natomiast Kunther i Scrivener (8) zwracają uwagę, że ettringit krystalizujący w dużych porach kapilarnych nie wywołuje ekspansji.

Napowietrzenie mieszanki betonowej za pomocą specjalnej domieszki powoduje zmiany właściwości fizycznych zapraw i betonów, przede wszystkim zmniejszeniu ulega ich wytrzymałość. Zmienia się także mikrostruktura matrycy cementowej. Rashed i Williamson (9) zwrócili uwagę, że pory powietrzne oddziela od zaczynu wyraźna otoczka, a Corr i Monteiro (10) stwierdzili, że oprócz otoczki powstaje wokół porów strefa przejściowa. Autorzy ci (10) podają także szerokość otoczki, która wynosi 1-5  $\mu\text{m}$ . Natomiast według Wonga i in. (11) szerokość strefy przejściowej por powietrzny-zaczyn wynosi 15-30  $\mu\text{m}$  i w strefie tej występuje znacznie mniej portlandytu. Wong (11) i Ley (12) podają, że otoczka jest zbudowana głównie z fazy C-S-H o stosunku CaO/SiO<sub>2</sub> około

### 1. Introduction

Detailed discussion of sulphate attack and subsequent changes in the microstructure of pastes made of Portland and blastfurnace slag cements are described by Gollop and Taylor (1 – 3). During external sulphate attack, the chemical reactions proceed from the surface of the paste into its deeper layers. In the pore solution of cement paste, gypsum is crystallizing first, which is linked with expansion. The sulphate ions react with monosulphate to form ettringite, which is also causing expansion (4). According to Gollop and Taylor (1), the successive formation of these phases leads to a gradual reduction in calcium ions thereby causing the C-S-H phase decalcification. Destruction of this phase, crucial for the paste strength, will lead to its decomposition.

Scherer (5) has shown that the main cause of expansion is the ettringite crystallisation pressure in fine pores of the diameter lower than 0,1  $\mu\text{m}$  (6, 7). Whereas, Kunther and Scrivener (8) are remaining that ettringite crystallizing in large capillary pores did not produce expansion.

Air entrainment of the concrete mixture with air entraining agent changes the physical properties of mortars and concretes, most of all, decreasing their strength. The microstructure of cement matrix is also changing. Rashed and Williamson (9) are stating that the presence of an apparent shell is separating air voids from the paste. In addition to this shell 1-5  $\mu\text{m}$  wide, Corr and Monteiro (10) found the transition zone around the pores. According to Wong et al. (11) the width of this transition zone is 15-30  $\mu\text{m}$  and there is much less portlandite in this zone. Wong (11) and Ley (12) are reporting that the shell is mostly consisting of C-S-H phase with a CaO/SiO<sub>2</sub> ratio of around 1.1, and have more compact microstructure than the overall mass of the cement paste, and its inner surface is covered with small ettringite crystallites. The porosity of the transition zone near air void surface is typically two times as

1,1 i ma bardziej zwartą mikrostrukturę niż ogólna masa zaczynu cementowego, a na wewnętrznej powierzchni otoczki występują małe kryształy ettringitu. Blisko powierzchni porów strefa przejściowa ma przeważnie dwa razy większą porowatość niż matryca cementowa, co jest typowe dla tej strefy, podobnie jak stwierdzona przez Wonga (11) mniejsza zawartość nieprzereagowanych ziaren cementu. Strefa przejściowa ma dużą porowatość, więc zaczyn będzie miał dużą przepuszczalność, co będzie ułatwiało transport jonów w betonie napowietrzonym. Na tej podstawie Wong (11) wysuwa konieczność badania trwałości betonów napowietrzonych, w środowiskach chemicznie agresywnych.

Z tych względów artykuł poświęcony jest badaniom korozji betonów napowietrzonych w roztworze siarczanu sodu. Autorzy zwiększyli ilość czynników mających wpływ na trwałość betonu wprowadzając dodatkowo, w przypadku jednej serii próbek z zapraw napowietrzonych, ich cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, przed ich poddaniem korozji siarczanowej.

## 2. Metody badań i materiały

Celem badań było określenie zmian mikrostruktury zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych, spowodowanych przez korozję siarczanową, po wcześniejszym krótkim cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu. Po 28 dniach dojrzewania w wodzie, połowa próbek została zanurzona w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu 5%, natomiast drugą połowę poddano 40 cyklom zamrażania i rozmrażania, po których próbki umieszczono w roztworze siarczanu sodu. Badania mrozoodporności przeprowadzono metodą opisaną w normie PN-88/B-06250.

Badania przeprowadzono na zaprawach z przemysłowych cementów: portlandzkiego CEM I 32,5 R i hutniczego CEM III/A 32,5 N. Stosunek w/c był stały i wynosił 0,50. Połowa próbek z obydwóch cementów została napowietrzona. Zawartość powietrza w świeżych zaprawach zbadano za pomocą metody ciśnieniowej, a wyniki podano w tablicy 1. Po 28 dniach dojrzewania nasiąkliwość wagowa zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych nie różniła się znacznie [tablica 1]. Jak można było oczekiwać zaprawy napowietrzane miały mniejszą wytrzymałość niż zaprawy nienapowietrzane.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 28 DNIACH DOJRZEWANIA

PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENT MORTARS AFTER 28 DAYS OF CURING

Właściwości / Properties of mortars	CEM I		CEM III/A	
	np*	nnp**	np*	nnp**
Zawartość powietrza w świeżej zaprawie / Air content in fresh mortar, %	9,4	4,6	9,3	3,8
Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa	28,2	35,1	17,8	22,7
Wytrzymałość na zginanie / Flexural strength, MPa	5,4	5,6	4,3	4,7
Nasiąkliwość wagowa / Water absorption, %	9,1	9,0	9,1	9,1

Przypisy: \*np – napowietrzane, nnp – nienapowietrzane

Remarks: \*np – air-entrained, nnp – non-air-entrained

high as that of the cement matrix, and the content of unreacted cement particles in this zone is lower (11). The high porosity of that zone will make the paste highly permeable, which will contribute to facilitated transport of ions in the air entrained concrete. In this zone the content of non-hydrated cement particles are much lower. As was suggesting by Wong (11), research is needed to evaluate the durability of air entrained concrete, exposed to chemically aggressive environments.

Taking this suggestion in mind, the paper of the authors is devoted to investigation of the resistance of air entrained concrete to sulphate attack. The number of factors affecting durability of concrete under sulphate attack was extended to include in one series of freezing and thawing of air entrained and non-air-entrained mortar specimens, prior to subject them to sulphate attack.

## 2. Methods and materials

The studies aimed at determining the sulphate corrosion-related microstructural changes that occurred after earlier short cycles of freezing and thawing of air entrained and non-air-entrained mortars. At 28 days of curing in water, half of the specimens were immersed in a 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, whereas the other half were subjected to 40 cycles of freezing and thawing, after which they were placed in the sodium sulphate solution. Freeze-thaw cycles were tested according to PN-88/B-06250.

The tests were carried out on mortars produced of industrial Portland cement CEM I 32.5 R and blastfurnace slag cement CEM III/A 32.5 N. The w/c ratio was constant, equal to 0.50. Half of the samples made from each cement were air entrained. The air content in the fresh mortars was determined with the use of the pressure method and the results are shown in Table 1. After 28 days of curing, no significant differences in weight water absorption of the air entrained and non-air-entrained mortars were found [Table 1]. As it should be expected, the air entrained mortars had lower strength relative to that of the non-air-entrained mortars.

All the tests were performed on 40×40×160 mm specimens. A Graf-Kaufman extensometer was used to systematically study linear strains in the mortars stored in the 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution and during the freezing and thawing cycles. The mortar microstructure

We wszystkich badaniach zapraw stosowano próbki o wymiarach 40×40×160 mm. Za pomocą aparatu Graf-Kaufmana badano odkształcenia liniowe zapraw przechowywanych w pięcioprocentowym roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz podczas cyklicznego zamrażania i rozmrażania. Mikrostrukturę zapraw badano pod elektronowym mikroskopem skaningowym, z rentgenowskim analizatorem obrazu, a jakościowy skład fazowy próbek określano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej.

### 3. Wyniki badań

Napowietrzona i nienapowietrzona zaprawa z cementu hutniczego poddana działaniu roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nie wykazały odkształceń, a napowietrzona i nienapowietrzona zaprawa z cementu portlandzkiego zaczęły się nieznacznie odkształcać po 27 miesiącach [rysunek 1a].

Nienapowietrzona zaprawa z cementu hutniczego po 40 cyklach zamrażania i rozmrażania wykazały znaczne odkształcenia liniowe, wynoszące 10‰ [rysunek 1b], a na powierzchni próbek powstały mikrorysy. Zmian takich można było oczekiwać, bowiem zaprawa oraz betony z tego cementu trzeba napowietrzać, w celu zwiększenia ich odporności na mróz (13, 14). Natomiast po poddaniu tych próbek działaniu roztworu siarczanu sodu odkształcenia tych próbek uległy nieznacznemu powiększeniu, tylko o 2‰. To małe wydłużenie próbek było prawdopodobnie spowodowane przez powstałe mikrospękania, w których mogły powstawać produkty korozji siarczanowej, nie wywołując naprężeń. Dalsze przechowywanie w roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spowodowałoby prawdopodobnie ich zniszczenie.

Zaprawa nienapowietrzona z cementu portlandzkiego poddana 40 cyklom zamrażania i rozmrażania wykazała niewielkie wydłużenie (3,8 ‰); po umieszczeniu próbek w roztworze siarczanu sodu odkształcenie to zaczęło wzrastać po około 7 miesiącach, aby po osiągnięciu 13 ‰ spowodować ich zniszczenie. Natomiast próbki z napowietrzoną zaprawą z cementu CEM III/A, które początkowo poddano 40 cyklom zamrażania i rozmrażania, a następnie zanurzono w roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nie uległy odkształceniom. Próbki napowietrzoną zaprawą z cementu portlandzkiego po tej samej

was examined by scanning electron microscopy with EDS analysis. The qualitative phase composition was determined applying X-ray diffraction.

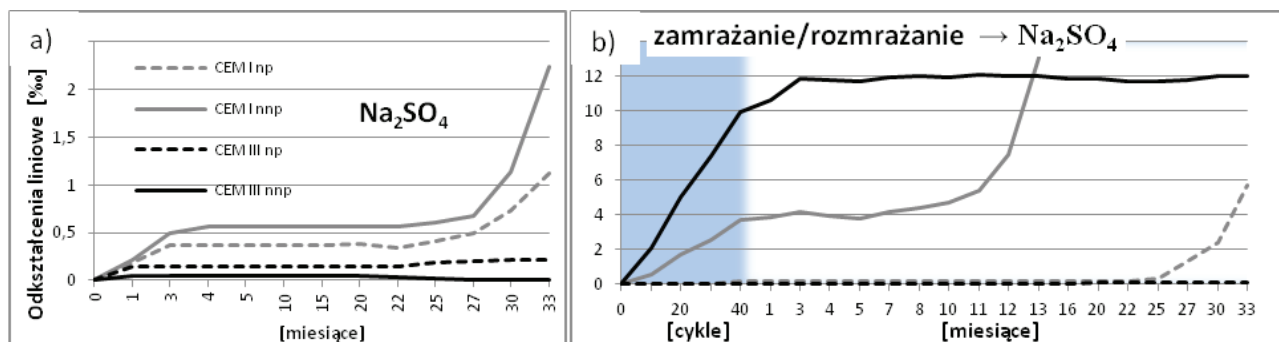
### 3. Results of experiments

The air-entrained and non-air-entrained mortars from slag cement under Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution attack showed no deformations, whereas the air-entrained and non-air-entrained Portland cement mortars presented slight deformation which beginning, after 27 months [Fig. 1a].

The non-air-entrained cement mortars showed significant linear strain (10‰) after 40 freeze-thaw cycles [Fig. 1b] and micro-cracks appeared on the specimen surfaces. These changes should be expected as the mortars and concretes produced from this cement have to be air-entrained in order to increase their resistance to freezing and thawing cycles (13, 14). These specimens, after the sulphate solution attack, presented the strains increase of only 2‰. This low elongation of specimens resulted probably from micro-cracks formed, in which sulphate corrosion products could be crystallized, causing no stress. Further immersion in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution would probably cause their destruction.

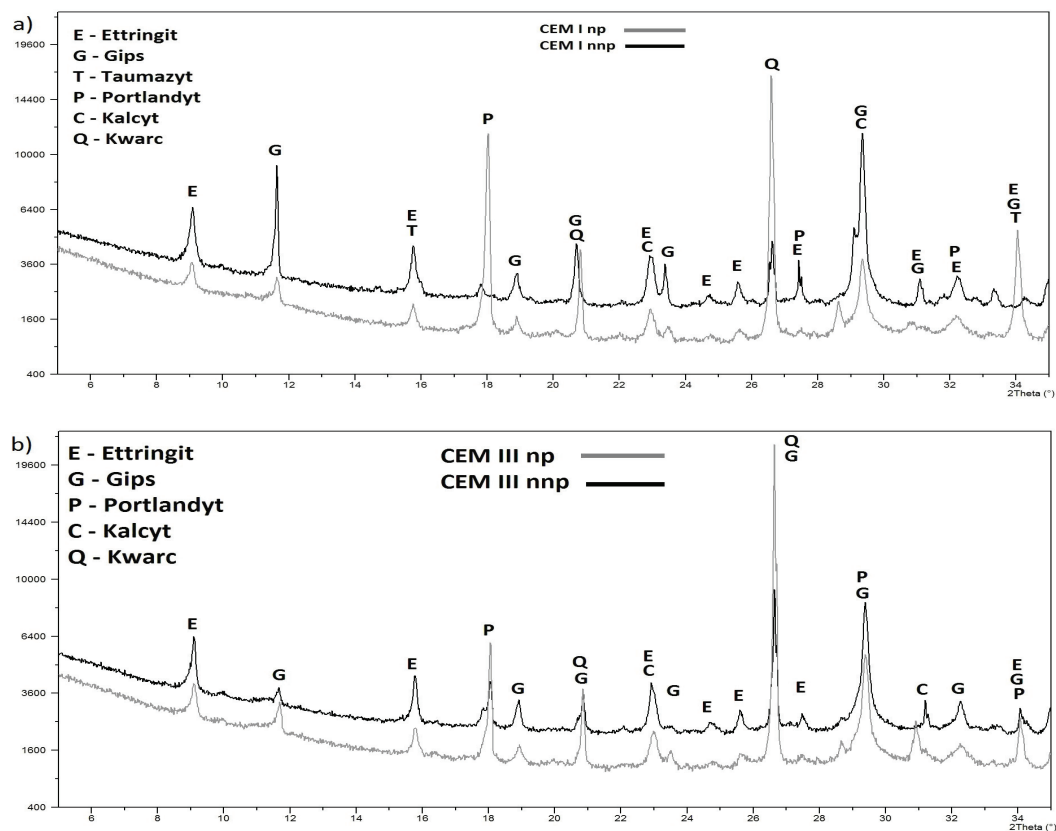
The non-air-entrained OPC mortar showed a low elongation (3.8 ‰) after 40 freezing and thawing cycles; after placing these specimens in the sulphate solution, the strain started to increase at about seven months and after reaching 13‰ caused the deterioration of specimens. Whereas, the specimens of the air-entrained mortar of cement CEM III/A, first subjected to 40 freezing and thawing cycles and then immersed in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, were showing no strain. The air-entrained OPC mortar specimens subjected to the same treatment, only after 27 months have showing slight strain which was exceeding of 5‰ after 33 months.

After 40 freezing and thawing cycles and 12 months of sodium sulphate solution attack, in all mortars two phases: ettringite and gypsum as sulphate attack products [Fig. 2] were formed. The comparison of the gypsum and ettringite content according to the peak intensities in the XRD patterns was showing clearly that the



Rys. 1. Odkształcenia liniowe napowietrzonych (np) i nienapowietrzonych (nnp) zapraw z cementów CEM I i CEM III/A: a) w roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) po 40 cyklach zamrażania/rozmrażania, a następnie zanurzonych w roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. 1. Linear strains of AE (np) and nAE (nnp) mortars made from CEM I and CEM III/A: a) immersed in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, b) subjected to 40 freeze-thaw cycles and then immersed in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution



Rys. 2. Dyfraktogramy napowietrzonych (np) i nienapowietrzonych (nnp) próbek zapraw z cementu a) portlandzkiego, b) hutniczego, po wcześniejszym zamrażaniu i rozmrażaniu oraz po 12 miesiącach korozji siarczanowej

Fig. 2. The XRD patterns of AE and nAE mortar specimens from a) Portland cement, b) blast furnace slag cement exposed to freezing and thawing cycles and 12 months of sulphate attack

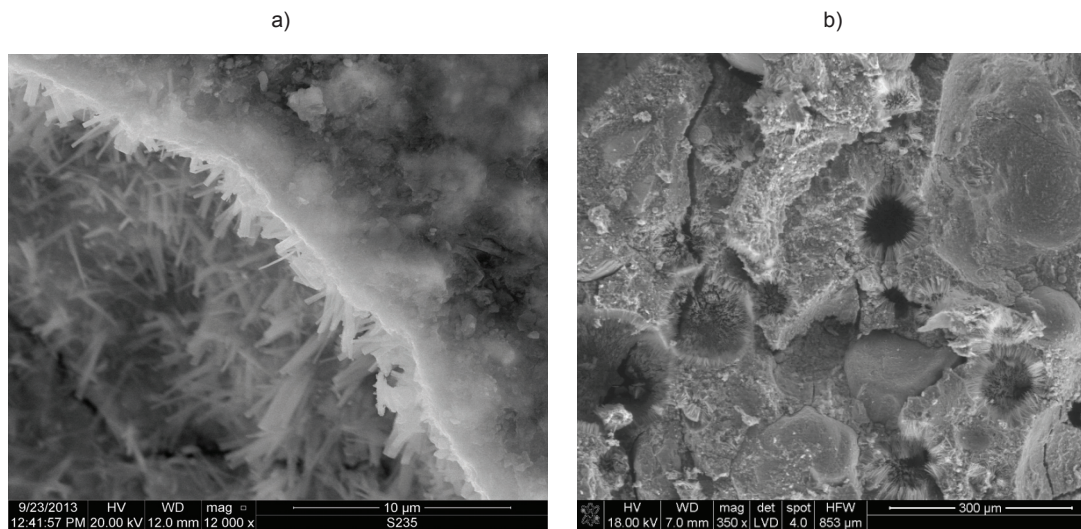
obróbce, dopiero po 27 miesiącach zaczęły ulegać nieznacznemu wydłużeniu, które przekroczyło po 33 miesiącach 5%.

Po 40 cyklach zamrażania/rozmrażania i po 12 miesiącach oddziaływania korozyjnego roztworu siarczanu sodu we wszystkich zaprawach powstały dwie fazy: ettringit i gips [rysunek 2], stanowiące produkty korozji siarczanowej. Porównanie zawartości gipsu i ettringitu na podstawie intensywności refleksów tych faz na dyfraktogramach wyraźnie pokazuje, że jest ona większa w próbkach zapraw nienapowietrzonych [rysunek 2]. W próbkach zaprawy nienapowietrzonych z cementu portlandzkiego brak refleksów portlandytu [rysunek 2a], przypuszczalnie jego kosztem powstał gips i ettringit. Świadczy to o większym postępie korozji siarczanowej, uzasadniającym większą ekspansję zaprawy nienapowietrzonych. Gollop i Taylor (1) podkreślają, że monosiarzan tworzy w zaczynie nanometryczną mieszaninę z fazą C-S-H. Powstawanie ettringitu z AFm może powodować także częściowe lokalne odwapnianie fazy C-S-H, w przypadku braku jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Natomiast duża intensywność refleksów portlandytu i mała gipsu w zaprawach napowietrzonych [rysunek 2a] potwierdza niewielką korozję tych próbek w roztworze siarczanowym, w ciągu 12 miesięcy.

W próbkach napowietrzonych zaprawy z cementu portlandzkiego po 28 dniach dojrzewania w wodzie [rysunek 3a], w porach powietrznych wykrył ettringit tworząc drobne (1 do 2  $\mu\text{m}$ ) kryształy, o typowym pokroju. Wong (11) i Ley (12) stwierdzili także występo-

content of these phases is higher in the specimens of non-air-entrained mortars [Fig. 2]. Absence of portlandite peaks in the XRD patterns of the non-air-entrained OPC mortar specimens [Fig. 2a] is a result of the formation of gypsum and ettringite, probably at the expense of calcium hydroxide. This indicates the higher progress of sulphate corrosion causing more significant expansion of the non-air-entrained mortar. Gollop and Taylor (1) are stating that the monosulphate a nanometric mixture with the C-S-H phase is formed in the paste. The ettringite formation from AFm phase may locally lead to partial decalcification of the C-S-H phase in the case of  $\text{Ca}^{2+}$  ions shortage. However, high intensity of portlandite peaks and low of gypsum in the air-entrained mortars [Fig. 2a] low corrosion of these mortar specimens in the sulphate solution, within 12 months is confirming.

In air-entrained OPC mortar specimens after water curing for 28 days [Fig. 3a], small (1 to 2  $\mu\text{m}$ ) ettringite crystals in the air voids were formed. Wong (11) and Ley (12) found also fine ettringite crystals in the air-voids in the air-entrained concrete. However, Wong (11) did not found any ettringite crystals in the air-voids formed accidentally in the concrete mixture, during its mechanical mixing. It seems very probable that the crystallization of ettringite being formed due to sulphate attack will proceed in the air voids. In the air-entrained Portland cement mortar, subjected to freezing prior to sulphate attack, ettringite crystals were formed almost exclusively in the air voids [Fig. 3b]. Figure 3b shows the microstructure of



Rys. 3. Mikrostruktura napowietrzanej zaprawy z cementu portlandzkiego a) otoczka pora powietrznego w zaprawie po 28 dniach dojrzewania w wodzie, b) ogólny widok mikrostruktury napowietrzanej zaprawy poddanej 40 cyklom zamrażania i rozmrażania, a następnie zanurzonych 33 miesiące w pięcioprocentowym roztworze siarczanu sodu

Fig. 3. Microstructure of air-entrained mortar of Portland cement a) microstructure of the paste air void at 28 days of curing in water, b) general view of the microstructure of the air-entrained mortar subjected to 40 freeze-thaw cycles and then immersed in a 5% sodium sulphate solution for 33 months

wanie bardzo drobnych kryształów ettringitu w porach powietrznych w betonie, wprowadzonych przez napowietrzenie. Wong (11) nie znalazł natomiast tych kryształów w porach powietrznych, powstałych przypadkowo w mieszance, w trakcie mieszania. Wydaje się bardzo prawdopodobne, że ettringit powstający w wyniku korozji siarczanowej będzie krystalizował w porach powietrznych. W napowietrzanej zaprawie z cementu portlandzkiego, poddanej zamrażaniu przed korozją siarczanową, kryształy ettringitu występowały niemal wyłącznie w porach powietrznych. Na rysunku 3b pokazano przykładowo mikrostrukturę jednego z wielu obszarów zaczynu, pomiędzy porami powietrznymi.

W napowietrzanej zaprawie z cementu portlandzkiego pory powietrzne są częściowo wypełnione kryształami ettringitu [rysunki 4a i 4b]. Na rysunku 4c pokazano mikroanalizę skupienia kryształów ettringitu w punkcie A.

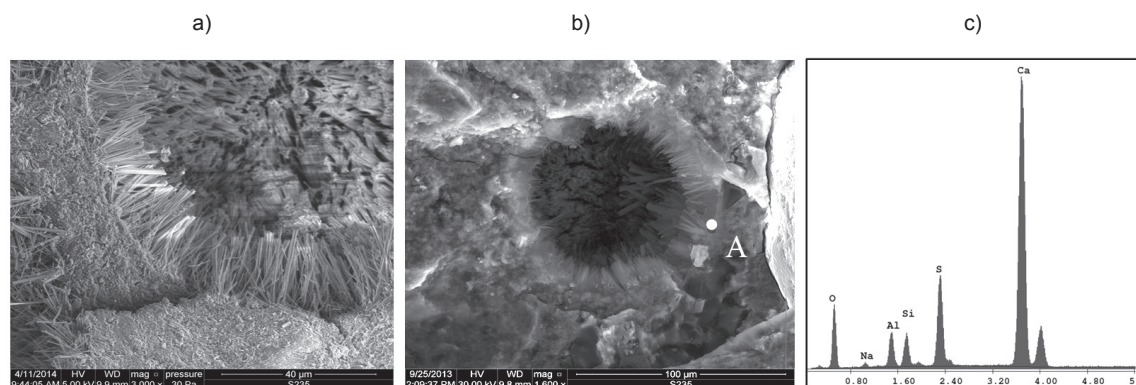
Próbki nienapowietrzanej zaprawy z cementu portlandzkiego, której mikrostrukturę zbadano po jej zniszczeniu, to znaczy po 40

one of many paste regions between the air voids.

The air voids of the air-entrained OPC mortars were partially filled with ettringite crystals [Figs. 4a and 4b]. Figure 4c shows the EDS of ettringite crystals aggregation at point A.

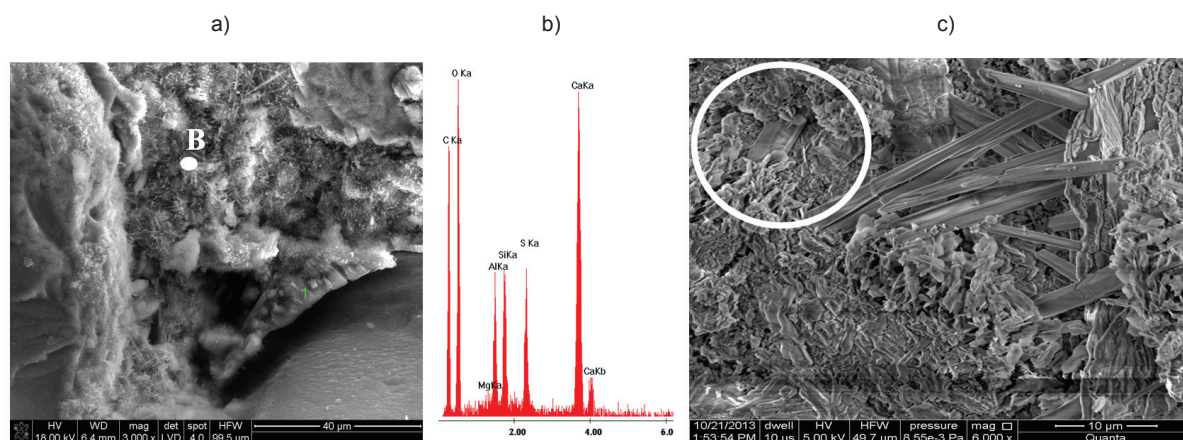
A high amount of ettringite was found [Fig. 5a] in the non-air-entrained OPC mortar specimens studied after destruction, that is, after 40 freezing and thawing cycles and after 13 months of storage in the sulphate solution. The ettringite crystals occurred in the compact matrix of the C-S-H phase. In Fig. 5c the ettringite crystals at higher magnification are shown and also surrounded by the compact C-S-H phase, marked with a circle in the top left corner of the image.

To sum up the studies of Portland cement mortars, it has to be noted that deterioration affected the non-air-entrained mortars noticeably earlier. In these mortars ettringite was crystallizing in the compact C-S-H phase, but was also formed massive shells



Rys. 4. Mikrostruktura napowietrzanej zaprawy z cementu portlandzkiego po 40 cyklach zamrażania/rozmrażania i korozji siarczanowej a), b) widoczny ettringit w porach powietrznych; c) mikroanaliza w punkcie A

Fig. 4. Microstructure of OPC mortar subjected to 40 freeze-thaw cycles and sulphate attack a), b) visible shells around of air voids c) microanalysis at point A



Rys. 5. Mikrostruktura nienapowietrzanej zaprawy z cementu portlandzkiego poddanej 40 cyklom zamrażania/rozmarzania i zanurzonej przez 13 miesięcy w roztworze siarczanu sodu a) ogólny widok mikrostruktury, widoczne masywne kryształy ettringitu otaczające ziarno piasku, b) faza C-S-H o zwiększonej zawartości siarki i glinu w punkcie B c) duże kryształy ettringitu w fazie C-S-H

Fig. 5. Microstructure of the non-air-entrained mortar of Portland cement subjected to 40 freeze-thaw cycles and immersed in a sodium sulphate solution for 13 months a) general view of the microstructure, visible massive crystals of ettringite surrounding the grain of sand; b) microanalysis at point B; c) ettringite crystals embedded in the C-S-H

cyklach zamrażania i rozmrażania oraz po 13 miesiącach korozji w roztworze siarczanu sodu, zawierały dużo ettringitu [rysunek 5a]. Kryształy ettringitu występowały w zwartej matrycy złożonej z fazy C-S-H. Na rysunku 5c pokazano te kryształy przy większym powiększeniu oraz otoczone zwartą fazą C-S-H, co zaznaczono okręgiem, u góry po lewej stronie obrazu.

Podsumowując badania zapraw z cementu portlandzkiego należy podkreślić, że znacznie wcześniej zniszczeniu uległy zaprawy nienapowietrzane. W zaprawach tych ettringit krystalizował w zwartej fazie C-S-H, a także tworzył masywne otoczki wokół ziaren piasku [rysunek 5a]. Jak to pokazano na rysunkach 3 i 4 w próbkach zaprawy napowietrzanej ettringit krystalizuje głównie w porach powietrznych i z oczywistych względów nie może powodować ekspansji zaprawy.

W zaprawie napowietrzanej z cementu hutniczego ettringit także krystalizuje głównie w porach powietrznych [rysunki 6a i 6b] i także nie może powodować ekspansji. Widoczna na rysunku 6a mikrostruktura zaprawy z cementu hutniczego jest znacznie bardziej zwarta i najprawdopodobniej bardziej szczelna niż zaprawa z cementu portlandzkiego. Nie znaleziono ettringitu w matrycy cementowej [rysunki 6a i 6b]. W napowietrzanej zaprawie z cementu hutniczego po 40 cyklach zamrażania i 33 miesiącach zanurzenia w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nie występują rysy, a ettringit, jak to już zaznaczono krystalizuje głównie w porach powietrznych. Mikrostruktura potwierdza także dużą trwałość tej zaprawy, zarówno po 40 cyklach zamrażania i rozmrażania jak i po niemal trzyletniej korozji siarczanowej.

Analiza mikrostruktury zapraw z cementu hutniczego [rysunek 7] wskazuje na szczelne upakowanie produktów hydratacji, co utrudnia wnikanie i migrację agresywnych roztworów. W nienapowietrzanej zaprawie występowało wiele rys [rysunek 7a], spowodowanych prawdopodobnie przez cykle zamrażania i rozmrażania. Jednak pomimo obecności rys, po niemal trzech latach korozji w roztworze

around the sand grains [Fig. 5a]. As shown in Figs. 3 and 4, in the specimens of air-entrained mortars ettringite was crystallizing mostly in the air-voids and thus cannot cause expansion.

Also in the air-entrained slag cement mortar, ettringite was principally crystallizing in the air voids [Figs. 6a, 6b] and also cannot cause expansion. The microstructure of slag cement mortar, shown in Fig. 6a, is more compact and, most likely, tighter than that of the Portland cement mortar. No ettringite crystals were detected in the cement matrix [Figs. 6a, 7b]. No cracks appeared in the air-entrained mortar of slag cement after 40 freezing and thawing cycles and 33 months immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, and the ettringite, as mentioned earlier, was crystallizing mostly in the air voids. Microstructural observations also confirm the high durability of this mortar both, after 40 freeze-thaw cycles and after sulphate corrosion, lasting nearly three years.

Analysis of the slag cement mortars microstructure [Fig. 7] indicates tight packing of hydration products, which hampers the penetration and migration of aggressive solutions. In the non-air-entrained mortar numerous cracks were formed [Fig. 7a], caused most probably by the cycles of freezing and thawing. Despite the cracks, the content of small ettringite crystals, observed after nearly three years of sulphate attack, were low. Ettringite usually did not occur in the cracks [Fig. 7a]. However, the microstructure of the air entrained slag cement mortar [Fig. 7b] no symptoms of the sulphate corrosion was appearing – no cracks or sulphate corrosion products were present, ettringite crystals can be seen very rarely.

Microstructure of both slag cement mortars [Fig. 7] show their compact network, ensuring low permeability of the specimens.

#### 4. Conclusion

Portland cement mortars are showing fast sulphate corrosion in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, especially those non-air-entrained. Air-entra-

siarczanowym bardzo drobne pojedyncze kryształy ettringitu były tylko nieliczne. Ettringit zwykle nie występował w rysach [rysunek 7a]. Natomiast mikrostruktura napowietrzonej zaprawy z cementu hutniczego [rysunek 7b] nie wykazywała objawów korozji – nie występowały w niej rysy ani produkty korozji, bardzo drobne pojedyncze kryształy ettringitu były nieliczne.

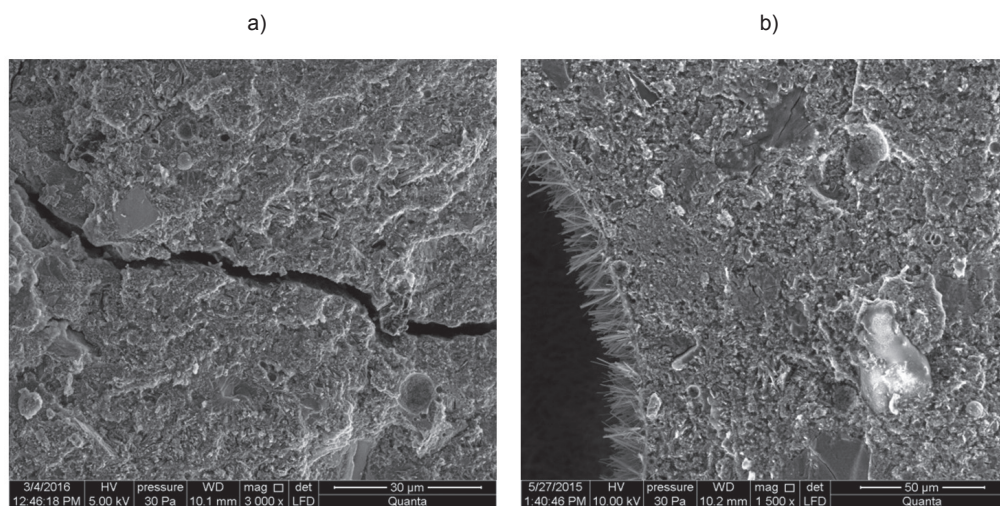
Mikrostruktura obu zapraw z cementu hutniczego [rysunek 7] pokazuje zwartą budowę, co zapewnia małą przepuszczalność tych próbek.

#### 4. Podsumowanie

Zaprawy z cementu portlandzkiego ulegają szybkiej korozji w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , szczególnie nienapowietrzone. Ich napowietrzenie znacznie poprawia odporność na cykliczne zamrażanie; także odporność na korozję siarczanową jest lepsza, jednak ekspansja zaczyna szybko wzrastać po 25 tygodniach agresji w siarczanie sodu. Jest to zrozumiałe, bowiem stosowany cement portlandzki nie był odporny na siarczany.

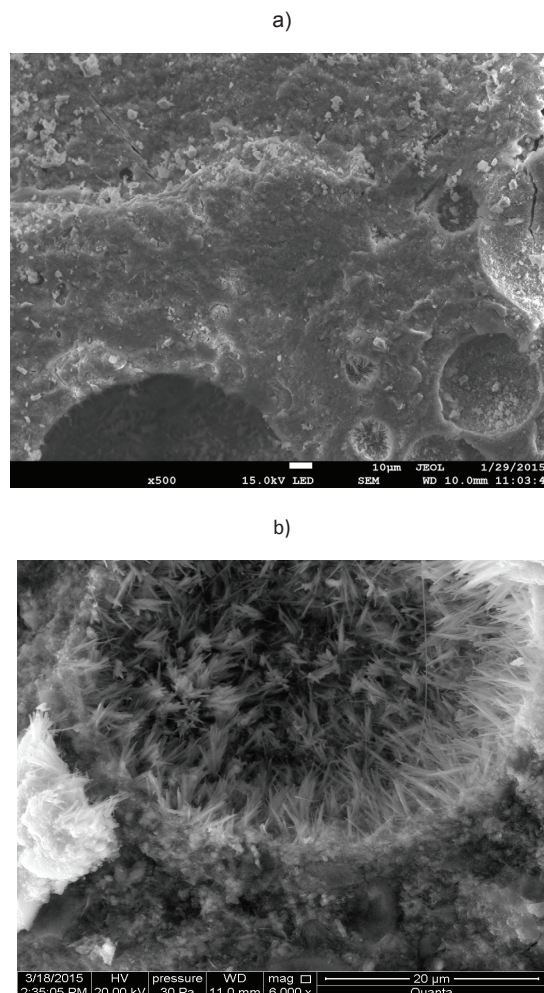
Napowietrzona i nienapowietrzona zaprawa z cementu hutniczego wykazują bardzo dobrą odporność na korozję siarczanową, czego można było oczekiwać. Natomiast, jak także można było oczekiwać, nienapowietrzona zaprawa z tego cementu nie są odporne na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Dlatego, zgodnie z zaleceniami podawanymi w literaturze w przypadku zapraw z cementu hutniczego należy stosować napowietrzenie, co zwiększa ich odporność na agresję w roztworze siarczanu sodu, poprzedzoną działaniem zmiennych temperatur.

Wstępne, obejmujące 40 cykli, zamrażanie i rozmrażanie nienapowietrzonych zapraw z cementu portlandzkiego znacznie przyspieszyło ich ekspansję w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Natomiast spowodowane przez zamrażanie i rozmrażanie duże wydłużenie nienapowietrzonych zapraw z cementu hutniczego nie przyspieszyło późniejszej korozji siarczanowej.



Rys. 7. Mikrostruktura próbek z zaprawy z cementu hutniczego poddanych 40 cyklom zamrażania i rozmrażania oraz trwającej 33 miesiące korozji siarczanowej: a) zaprawa nienapowietrzona, b) zaprawa napowietrzona, kryształy ettringitu w porze powietrznym

Fig. 7. Microstructure of slag cement mortars subjected to 40 freeze-thaw cycles and immersed in a 5% sodium sulphate solution for 33 months a) non-air-entrained mortar, b) air-entrained mortar; crystals of ettringite in air pore



Rys. 6. Mikrostruktura próbek z napowietrzonej zaprawy z cementu hutniczego: a) po 40 cyklach zamrażania i 33 miesiącach korozji siarczanowej, b) por powietrzny w tej próbce zawierający kryształy ettringitu

Fig. 6. Microstructure of air-entrained slag cement mortar specimens a) after 40 freezing and thawing cycles and 33 sulphate corrosion, b) air-void in this specimens containing ettringite crystals

Ettringit w zaprawach napowietrzonych gromadzi się głównie w porach powietrznych. Dzięki możliwości swobodnej krystalizacji w tych dużych porach nie powoduje on odkształceń zaprawy i z tego względu poprawia odporność na agresję siarczanową.

## Literatura / References

1. Gollop R.S., Taylor H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.* **22**, 1027-1038 (1992).
2. Gollop R.S., Taylor H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.* **26**, 1013-1028 (1996).
3. Gollop R.S., Taylor H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends. *Cem. Concr. Res.*, **26**, 1029-1044 (1996).
4. Grabowska E., Małolepszy J., Wpływ spoiwa zawierającego klinoptilolit na odporność zapraw na korozję siarczanową, *Cement Wapno Beton* **83**, 106-111 (2016).
5. Scherer G.W., Crystallization in pores. *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1347-1358 (1999).
6. Yu C., Scrivener K., Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.* **43**, 105-111 (2013).
7. Brown P.W., Taylor H.G.W., w *Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms*, p. 73, eds. J. Marchand and J.P. Skalny, The American Ceramic Society, Westerville 1998.
8. Kunther W., Scrivener K.L., Lothenbach B., On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.*, **43**, 23-29 (2013).
9. Rashed A.I., Williamson R.B., Microstructure of entrained air voids in concrete, Part I, *J. Mater. Res.*, **6**, (9) 2004-2012 (1991).
10. Corr D.J., Lebourgeois J., Monteiro P.J.M., Bastacky S.J., Air void morphology in fresh cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1025-1031 (2002).
11. Wong H.S., Pappas A.M., Zimmerman R.W., Buenfeld N.R., Effect of entrained air voids on the microstructure and mass transport properties of concrete. *Cem. Concr. Res.*, **41** 1067-1077 (2011).
12. Ley M. T., Chancey R., Juenger M., Folliard K. J., The physical and chemical characteristics of the shell of air-entrained bubbles in cement paste. *Cem. Concr. Res.*, **39**, 417-425 (2009).
13. Bilek V., Mec P., Zidek L., Moravec T., Concretes with ternary binders - thinking about frost resistance. *Cement Wapno Beton* **82**, 72-78 (2015).
14. Kulovaná T., Vejmelková E., Keppert M., Rovnaníková P., Ondráček M., Keršner Z., Černý R., Air-entrained concrete technology as an effective tool for increasing the limits of brick powder percentage in blended Portland cement binders. *Cement Wapno Beton* **82**, 11-24 (2015).

inent substantially improves their resistance to cyclic freezing and thawing. The resistance to sulphate attack is also improved, however, after 25 weeks of sodium sulphate corrosion, expansion starts to increase quickly. This is understandable as the Portland cement used was not sulphate resistant.

As it should be expected, both air-entrained and non-air-entrained slag cement mortars presented a very good resistance to sulphate attack. As should also be expected the non-air-entrained mortars of slag cement are not resistant to cyclic freezing and thawing. Therefore, according to the requirements given in the literature air-entraining of slag cement mortars is recommended in order to increase their resistance to sulphate attack, after freezing and thawing cycles.

The initial 40 freeze-thaw cycles, applied to non-air-entrained Portland cement mortars noticeably accelerated their expansion in the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The freeze-thaw cycles-induced elongation in the case of non-air-entrained slag cement mortars but did not caused the acceleration of sulphate corrosion.

In air-entrained mortars, ettringite is formed mainly in air voids. Large air voids are assuring the free place for ettringite crystallization and there is no mortar expansion, and it is the reason of the resistance to sulphate corrosion improvement.