

## Odporność na korozję siarczanową wysokowartościowego fibrobetonu z dodatkiem żużla

## Resistant to sulphate attack of high performance fibre concrete with the addition of slag

### 1. Wstęp

Są różne naturalne minerały złożone ze związków siarczanowych, na przykład siarczan wapnia: gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anhydryt  $\text{CaSO}_4$ , lub siarczan sodu (mirabilit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Znane są również siarczan magnezu pochodzenia przemysłowego (kizeryt  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i epsomit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (1). Siarczany te występują w glebach, wodach gruntowych, ściekach, wodach morskich, kwaśnych deszczach spowodowanych przemysłowymi zanieczyszczeniami powietrza. Stanowią one często zewnętrzne środowisko dla konstrukcji betonowych.

Korozja siarczanowa może w stosunkowo krótkim czasie (10 - 15 lat) uszkodzić konstrukcję betonową w znacznym stopniu. Dobrze znane są dwa chemiczne mechanizmy takiej destrukcji, mianowicie ekspansja spowodowana powstawaniem ettringitu oraz utrata właściwości wiążących przez fazę C-S-H, w wyniku jej przekształcenia w thaumasyt (2-4).

Jony siarczanowe szybko reagują z jonami wapnia i glinu. Efektem tych reakcji jest powodująca znaczne zniszczenia ekspansja, związana z powstawaniem ettringitu. Niezależnie od ettringitu (1, 2) powstaje również ekspansywny gips (3-5). Oba procesy powodują wzrost naprężeń i w konsekwencji spękanie betonu. Spękania ułatwiają penetrację agresywnych roztworów i przyspieszają korozję betonu, prowadząc do depasywacji stali zbrojeniowej w betonie, a następnie do ich korozji i powstawania rdzy (2, 7, 8).

Występować mogą następujące reakcje jonów siarczanowych:

1 – z bezwodnym, niezhydratyzowanym  $\text{C}_3\text{A}$

$\text{C}_3\text{A} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  – trójsiarczan lub ettringit,

2 – z heksagonalnymi uwodnionymi glinianami wapnia

$\text{C}_4\text{AH}_{13} + 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 19\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

3 – z wodorotlenkiem wapnia

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$

### 1. Introduction

The different sulphates are known in nature, for example calcium sulphate: gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anhydrite  $\text{CaSO}_4$  and sodium sulphate (mirabilite  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), as well as of industrial origin : magnesium sulphate (kiserite  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and epsomite  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (1). These sulphates come from soil, groundwater, wastewater, seawater, acid rain caused by industrial air pollution and are frequently an environment of concrete constructions.

The sulphate attack can significantly damage the concrete in a relatively short time (10-15 years), and are well known two chemical mechanisms of this destruction namely the expansion caused by ettringite formation and loss of the binding properties of C-S-H phase by its transformation to thaumasite (2-4).

Sulphate ions are quickly reacting with calcium and aluminate ions with the expansive ettringite formation, which causes considerable damage. Apart from ettringite (1, 2) also expansive gypsum (3-5) is formed, both processes linked with pressure and consequent cracking of concrete. Cracks facilitate the penetration of aggressive solutions and accelerate the degradation of concrete, leading to the depassivation of steel fibers in concrete and then their corrosion with transformation to rust (2, 7, 8).

The following reactions can appear:

1 - with non-hydrated, residual  $\text{C}_3\text{A}$

$\text{C}_3\text{A} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  trisulphate or ettringite,

2 – with hexagonal calcium aluminate hydrate

$\text{C}_4\text{AH}_{13} + 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 19\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

3 – with calcium hydroxide:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$

Thanks to their mechanical properties and durability, high-performance fibre concretes are increasingly used in construction. They are increasing productivity and reduce construction time on site. They provide substantial gain of mass, due to the possibility to build

Dzięki swoim mechanicznym właściwościom, wysokowartościowe fibrobetony są coraz częściej stosowane w różnych konstrukcjach. Równocześnie zwiększają one wydajność oraz skracają czas budowy. Umożliwiają znaczną oszczędność materiałów związaną ze zmniejszeniem szalunków, ilości dostarczanego betonu i ram w stosunku do normalnego betonu. Właściwości te zostały wykazane dla betonów BWW i BBWW (oszczędność od 25 do 40%) (7, 8).

Produkcja betonów BWW wymaga użycia cementu średnio w ilości 450 kg/m<sup>3</sup>. Biorąc pod uwagę program ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> cement będzie coraz droższy. Dotyczy to szczególnie cementu portlandzkiego, nie zawierającego dodatków. Biorąc pod uwagę ten fakt, zastępowanie cementu przez żużel w BWW pozwala ograniczać efekt cieplarniany, zagospodarowywać odpady i oszczędzać klinkier. Ponadto w procesie hydratacji żużla wiązany jest wodorotlenek wapnia, który powstaje podczas hydrolizy krzemianów wapnia, w czasie hydratacji cementu (7). Granulowany żużel wielkopiecowy zwiększa odporność betonu na korozję siarczanową poprzez obniżenie jego przepuszczalności spowodowanej zmianą struktury porów, zmniejszeniem objętości porów i zawartości wodorotlenku wapnia w wyniku reakcji pucolanowej (1, 10).

Prezentowane badania zostały przeprowadzone w Laboratorium Budownictwa i Inżynierii Materiałowej INSA w Rennes, we Francji. Miały na celu określenie trwałości betonów wysokowartościowych wzmocnionych stalowymi włóknami, o spoiwie w którym 15% cementu zostało zastąpione przez granulowany żużel wielkopiecowy. Celem badań było sprawdzenie właściwości, głównie przepuszczalności, mikrostruktury betonu oraz zachowania się stalowych włókien. Korzystną zawartość żużla ustalono na podstawie poprzednich badań. Ilość ta zapewnia dużą wytrzymałość betonu po 28 dniach twardnienia (11). W badaniach tych stworzyliśmy surowe warunki, to jest beton twardniał zanurzony w wodnym roztworze gipsu.

## 2. Materiały i metody

W badaniach stosowano cement portlandzki bez dodatków mineralnych CEM I 52,5N, wyprodukowany przez Lafarge'a w cementowni Teil, we Francji. Skład chemiczny i fazowy pokazano w tablicy 1.

### Właściwości fizyczne:

Początek wiązania	2h 55 min
Skurcz po 28 dniach	560 µm/m
Gęstość	3,16 g/cm <sup>3</sup>

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY (BOGUE) CEMENTU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL AND PHASE (BOGUE) COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT

Tlenki / Oxides	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	IR	Loi	CaOf
%	66.60	22.40	2.96	2.33	0.95	0.15	0.10	2.13	0.20	1.59	0.50
C3S = 65 %			C2S = 19 %		C3A = 4 %		C4AF = 7%				

IR: pozostałość nierozpuszczalna/insoluble residue, Loi: strata prażenia/loss on ignition

with less formwork, less concrete to placing and less frames than in the case of ordinary concrete. This has been shown for HPC and VHPC (gains of 25 to 40%) (7, 8).

The production of HPC requires the average cement content of 450 kg/m<sup>3</sup>, however, considering the program of CO<sub>2</sub> emission decrease, cement will be more and more expensive, particularly CEM I, without additions. In this condition the replacement of cement by slag in HPC, permits to limit the greenhouse effect, to valorize the waste and to save clinker. Also, during hydration slag is reacting with calcium hydroxide, from the hydrolysis of calcium silicates, with C-S-H formation (7). The blastfurnace granulated slag improves the resistance of concrete to sulphates by decreasing its permeability by changing the pores structure with the reduction of the pores volume as well as calcium hydroxide content by pozzolanic reaction, as aforementioned (1, 10).

The presented work was conducted in the laboratory of civil engineering, mechanical engineering (materials) of INSA Rennes-France. It had as an object the survey of the durability of high performance concrete, reinforced with steel fibres and of the binder in which 15% of cement was replaced by blastfurnace granulated slag. The goal of the tests was to check its properties, chiefly permeability, microstructure and the behaviour of the steel fibers. The dosage of slag optimized in previous studies was 15%, as cement replacement. This content is assuring high strength after 28 days of concrete hardening (11). For this study we adopted the sever conditions, that is the concrete was cured in the saturated gypsum water solution.

## 2. Materials and methods

In this study Portland cement without mineral additives CEM I 52.5 PM ES CP2 of Lafarge France, from Teil plant was used. The chemical and phase composition are shown in Table 1.

### Physical properties:

Initial setting time	2h 55 min
Shrinkage at 28 days	560 µm/m
Specific gravity	3.16 g/cm <sup>3</sup>
Soundness	0.5 mm
Specific surface area	360 m <sup>2</sup> / kg

The blastfurnace granulated slag from the plant in El-Hajar-Annaba, Algeria, is ground to the specific surface area, higher than that of cement. Its chemical composition is reported in Table 2.

Zmiana objętości 0,5 mm  
Powierzchnia właściwa 360 m<sup>2</sup> / kg

Granulowany żużel wielkopiecowy, pochodzący z elektrowni El-Hajar-Annaba w Algierii, został zmieszany do powierzchni właściwej wyższej niż cement. Jego skład chemiczny podano w tablicy 2.

### Właściwości fizyczne żużla:

Gęstość 2,99 g/cm<sup>3</sup>  
Powierzchnia właściwa 850 m<sup>2</sup> / kg

Skład ziarnowy cementu i żużla, zmierzony metodą laserową przy użyciu urządzenia Cilas 1180 pokazano na rysunku 1. Uziarnienie żużla jest mniejsze niż cementu CEM I. Wyniki te korespondują ze zmierzoną wcześniej powierzchnią właściwą tych materiałów.

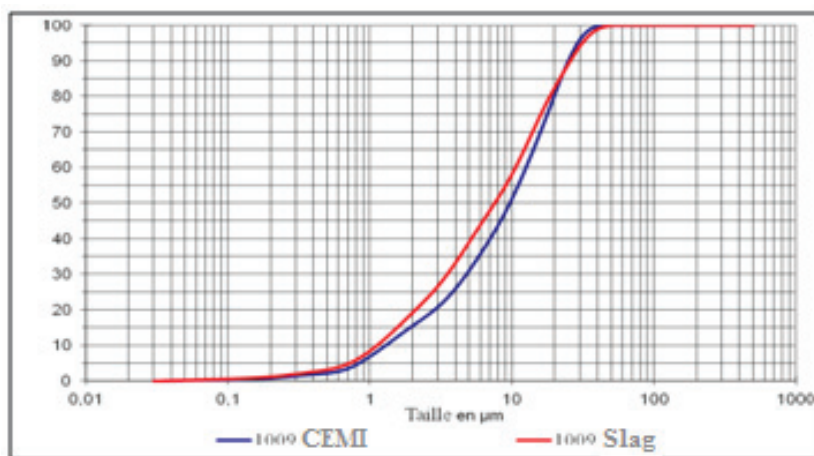


Fig. 1. Particle size distribution of cement and slag

Rys.1. Krzywe ziarnowe cementu i żużla

Tablica 2 / Table 2

### SKŁAD CHEMICZNY ŻUŻLA

#### CHEMICAL COMPOSITION OF SLAG

Oxides Tlenki	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	IR	Loi
%	39.77	41.69	7.05	1.41	5.49	0.44	0.10	0.15	0.12	0.11

Do wykonania betonu wykorzystano piasek kwarcowy 0/2 oraz dwa kruszywa o uziarnieniach 2/6 oraz 6/12.

W celu uzyskania właściwej konsystencji mieszanki betonowej stosowano superplastyfikator ViscoCrete TEMPO 9 firmy Sika.

Do betonu dodawano również mieszaninę krótkich i haczykowatych włókien stalowych (Dramix RC-80/50BN), pokazanych na rysunku 2. Zawartość włókien w betonie była stała, równa 0,35% objętości.

Skład badanych betonów został ustalony doświadczalnie za pomocą metody Dreux-Gorisse. Zawartość poszczególnych składników wyrażona w kg/m<sup>3</sup> była następująca:

- cement 446
- żużel 66,9
- kruszywo 6/12 (G1) 891,9
- kruszywo 2/6 (G2) 85,2
- piasek 0/2 738,3
- woda 155,6
- domieszki 0,34% masy cementu.

Przygotowano dwie serie próbek betonowych, z dodatkiem oraz bez dodatku stalowych włókien. Po wyjęciu próbek z form dojrzewały one w wodzie wodociągowej lub w nasyconym wodnym roztworze gipsu. W tablicy 3 zaprezentowano oznaczenia próbek betonu oraz odpowiednie warunki przechowywania.

Po 6 i 24 miesiącach twardnienia, betonowe próbki suszono w komorze klimatycznej, w atmosferze o 50% wilgotności względnej i w temperaturze 20°C. Próbki przeznaczone do pomiarów poro-



Fig. 2. Hooked fibers

Rys. 2. Zakrzywione włókna

### Physical properties of slag:

Specific gravity 2.99 g/cm<sup>3</sup>,  
Specific surface area. 850 m<sup>2</sup> / kg.

The particle size distribution of cement and slag, measured by laser Cilas 1180, is shown in Fig 1. The particle size of slag is lower than that of cement CEM I. This confirms the previously measured specific surface area of both materials.

Quartz sand 0/2 and two fractions of gravel: 2/6 and 6/12 were used for concrete production.

A Sika superplasticizer ViscoCrete TEMPO 9 was added for proper consistency of concrete mix.

Tablica 3 / Table 3

OZNACZENIE PRÓBEK BETONOWYCH ORAZ WARUNKI PRZECHOWYWANIA

THE DESIGNATION OF CONCRETE SAMPLE AND CURING CONDITION

Próbki betonowe i warunki twardnienia Concrete samples and curing condition	Oznaczenia Designation
Beton bez włókien twardniejący w wodzie wodociągowej Concrete without fibres, cured in tap water	CSDW
Beton bez włókien twardniejący w roztworze gipsu Concrete without fibres, cured in gypsum water	CSGW
Beton z włóknami twardniejący w wodzie wodociągowej Fibre concrete cured in tap water	FRCDW
Beton z włóknami twardniejący w roztworze gipsu Fibre concrete cured in gypsum water	FRCGW

watości i gęstości pozornej wysuszono w temperaturze 100°C do uzyskania stałej masy (zmiana masy w dwóch kolejnych pomiarach mniejsza od 0,1% podczas 24 godzin) i przechowywano w eksykatorze w stałej temperaturze.

### 3. Wyniki

#### 3.1. Wpływ wodnego roztworu gipsu na właściwości betonu

We wszystkich próbkach w pierwszej kolejności oznaczono dostępne dla wody pory w betonie, określane w niniejszym artykule jako „porowatość otwarta” oraz oznaczono gęstość pozorną. Jak wiadomo, przepuszczalność betonu jest bezpośrednio związana z porowatością otwartą, a więc również z trwałością betonu (10). Wykorzystano metodę pomiaru rekomendowaną przez AFREM dotyczącą określenia gęstości pozornej i zawartości porów dostępnych dla wody (13). Wyniki pomiarów pokazano na rysunku 3.

Wyniki badań pokazują niewielką różnicę porowatości otwartej pomiędzy betonami przechowywanymi w wodzie i roztworze gipsu, co dowodzi dobrej odporności betonu na działanie tego agresywnego środowiska. Należy podkreślić, że w przypadku betonu z dodatkiem włókien przechowywanego w roztworze gipsu (FRCGW) porowatość niemal nie zmieniła się w okresie od 6 miesięcy do 2 lat.

Porowatość betonów zawierających stalowe włókna jest większa niż betonów bez włókien. Powszechnie uważa się, że dodatek włókien do BWW dowodzi zmniejszenia zgęszczenia mieszanki betonowej, spowodowane pogorszeniem właściwości reologicznych mieszanki (12).

Niezależnie od warunków przechowywania, wraz ze zmniejszeniem porowatości dostępnej dla wody wzrasta gęstość pozorną. Fakt ten został stwierdzony dla obu rodzajów badanych betonów.

As fibres the mixture of short and hooked fibers (Dramix RC-80/50BN), shown in Fig. 2 was used. The addition of fibres were constant, equal to 0.35% by volume of concrete.

The composition of tested concrete was establish experimentally; the method of Dreux-Gorisse was applied. This composition in kg/m<sup>3</sup> was as follows:

- cement	446
- slag	66.9
- gravel 6/12 (G1)	891.9
- gravel 2/6 (G2)	85.2
- sand 0/2	738.3
- water	1 55.6
- admixture	0.34% by mass of cement.

Two series of concrete specimens, namely without and with fibres, were produced and after demoulding were immersed in tap water, or in saturated water solution of gypsum. In Table 3 the designation of the concrete samples and kind of curing are given.

After 6 and 24 months of curing, the concrete specimens were dried in an air-conditioned room, at the relative humidity of 50% and at temperature of 20°C. The samples destined to porosity and apparent density measurements were dried in an oven at 100°C up to constant mass (mass change of two consecutive measurements during 24 hours less than 0.1%) and stored at the ambient temperature, in desiccator.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Effect gypsum water solution on the properties of concrete

The accessible to water capillaries in concrete, called in this paper “open porosity” and apparent density were measured firstly in all samples. As it is known the permeability of concrete is directly linked to open porosity, thus also with the durability of concrete (10).

The method used for these measurements was the AFREM recommendation, concerning the determination of apparent density and pores content, accessible to water (13). The results of these measurements are shown in Fig. 3.

The results of tests are showing that there is a very low difference of concretes open porosity stored in tap water or in gypsum water, which proves the good performance of concrete in this aggressive environment. It should be underlined that in the case of fibre concrete stored in gypsum water (FRCGW) the porosity did not nearly changed between 6 months and 2 years.

The porosity of steel fibre concretes is higher than those of concrete without fibres. It is a common view that the addition of fibres to HPC led to a decline of compactness, caused by the worsening of the rheological properties of the concrete mix (12).

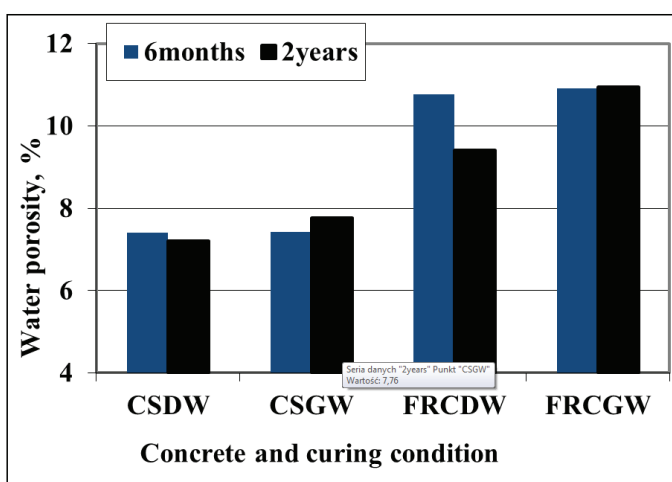
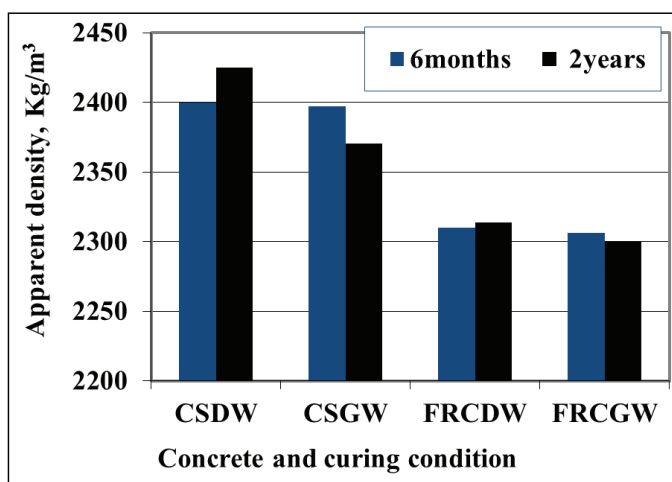


Fig. 3. Open porosity and apparent density of concrete, cured in water and gypsum solution

Rys. 3. Pory przelotowe i gęstość pozorna betonu, dojrzewającego w wodzie i w roztworze gipsu

W próbkach przechowywanych w roztworze gipsu przez 18 miesięcy oznaczono ubytek masy. Wszystkie badane próbki wysuszono w komorze klimatycznej, w wilgotności względnej 50% i w temperaturze 20°C. Na rysunku 4 przedstawiono ubytek masy próbek betonowych w funkcji czasu. Uzyskane wyniki wskazują na niewielką różnicę pomiędzy ubytkiem masy próbek przechowywanych w roztworze gipsu oraz wodzie.

### 3.1.1. Absorbcja wody

Badanie absorpcji wody przez próbki betonowe, spowodowanej podciąganiem kapilarnym, według EN 772-11 polega na zanurzeniu powierzchni próbek na głębokość 5 mm w wodzie i obserwacji wzrostu ich masy w funkcji czasu. Na rysunku 5 pokazano tę zmianę w czasie absorpcji wody w próbkach betonowych.

Wyniki pomiarów po 6 miesiącach i 2 latach zanurzenia wykazują, że różnice współczynnika absorpcji kapilarnej, w przypadku betonów bez włókien, w dwóch rodzajach cieczy [w wodzie i roztworze gipsu] oraz próbek betonowych z dodatkiem włókien, a zanurzonych w wodzie są nieznaczne. Te ostatnie zanurzone

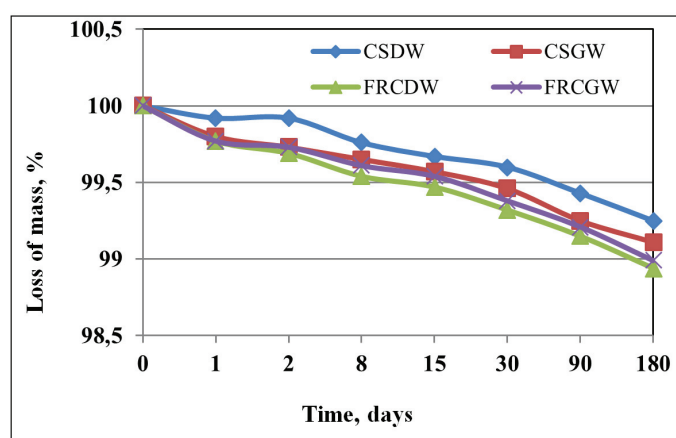


Fig. 4. Loss of mass of samples dried in the air-conditioned room

Rys. 4. Ubytek masy próbek suszonych w komorze w stałej temperaturze i wilgotności

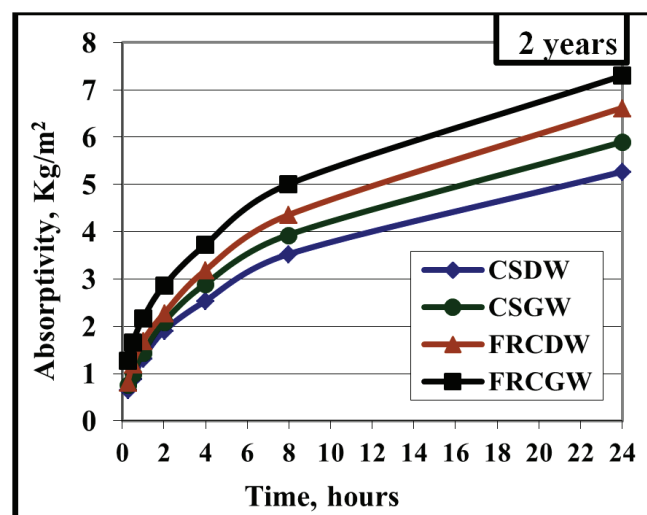
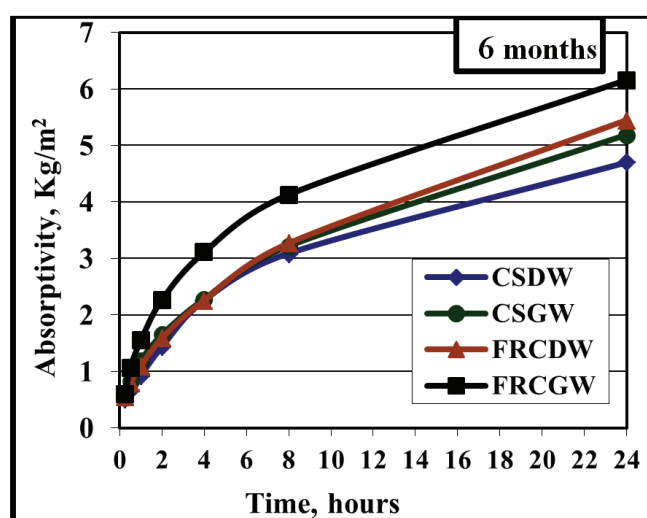


Fig. 5. Coefficients of capillaries absorption of the different concretes

Rys. 5. Nasiąkliwość wodą próbek różnych betonów

Independently of the curing condition, the apparent density increase with the reduction of the porosity accessible to water; it was verified for the two concretes types.

w wodnym roztworze gipsu wykazują natomiast nieco większą absorpcję wody.

Współczynnik absorpcji kapilarnej dwóch rodzajów betonów po 2 latach przechowywania w dwóch rodzajach cieczy, jest nieco większy w porównaniu do próbek przechowywanych przez okres 6 miesięcy.

### 3.2. Wpływ wodnego roztworu gipsu na wytrzymałości na zginanie i ściskanie próbek betonowych

Na rysunku 6 pokazano zmianę wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu próbek betonowych, przechowywanych w roztworze wodnym gipsu i wodzie. Zmierzono również wytrzymałość na ściskanie próbek w celu oszacowania wpływu roztworu gipsu na właściwości mechaniczne betonu.

Wyniki badań pokazują, że zarówno po okresie 6 jak i 24 miesięcy, różnica wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu próbek betonowych przechowywanych w wodzie i w roztworze gipsu jest bardzo mała lub wręcz nieistotna. Badane betony są przypuszczalnie stosunkowo odporne na siarczany, ponieważ jak wiadomo, w wyniku reakcji chemicznych oraz zmian mikrostrukturalnych spowodowanych agresją siarczanową może pojawić się spadek wytrzymałości (4).

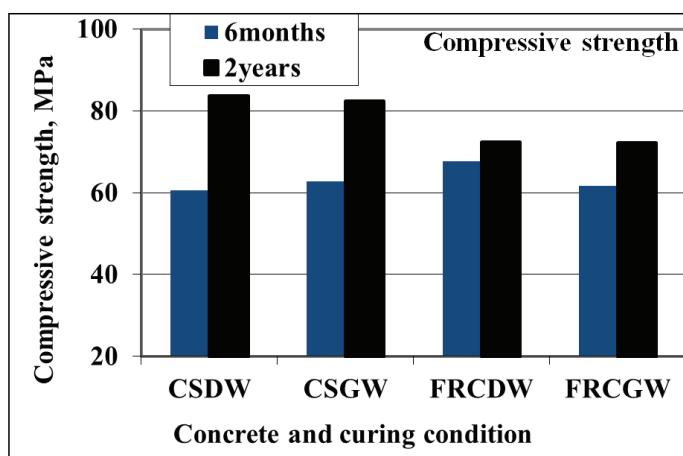
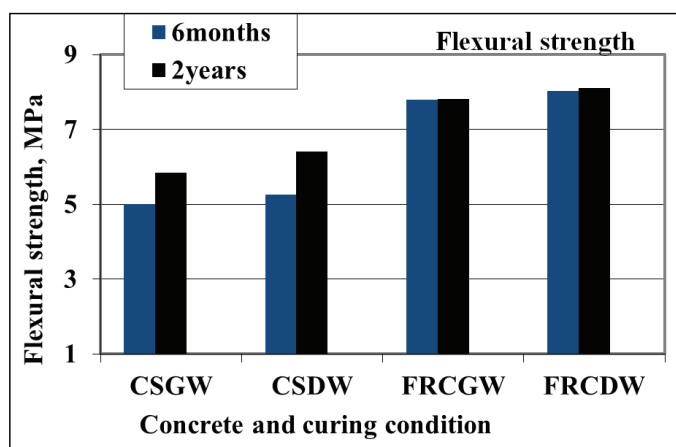


Fig. 6. Variation of the splitting tensile and compressive strength of concrete samples

Rys. 6. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i na ściskanie próbek betonu

After 18 months of concrete samples curing in water and gypsum solution the loss of mass was determined. All tested specimens were dried in the air-conditioned room at the relative humidity of 50% and at temperature of 20°C. In Fig. 4 the loss of mass of the concrete samples as a function of time is shown. The obtained results show a very low difference of mass loss between the concrete samples stored in gypsum water and in tap water.

#### 3.1.1. Water absorption

The test of water absorption of concrete due to capillary action, according to EN 772-11, involves the immersion of a surface of concrete specimen in 5 mm of water and to follow the increase of its mass as a function of time. Fig. 5 shows the evolution of water absorption of concrete samples with time.

The results of measurements, after 6 months and 2 years of immersion, show that the difference of the coefficient of capillary absorption of concretes without fibres for the two conditions of curing [in water or in gypsum solution] and the fibre concrete samples immersed in tap water, is negligible. However, the concrete samples immersed in the gypsum solution present slightly higher water absorption.

The capillaries absorption coefficient after 2 years of immersion in two kinds of liquids and for the two concrete types is slightly higher, compared to samples after 6 months of immersion.

### 3.2. Effect of gypsum water solution on the flexural and compressive strength of concrete samples

In Fig. 6 the evolution of splitting tensile strength of concrete specimens, cured in gypsum water and tap water, is shown. Compressive strength of samples was also measured, to assess the effect of gypsum solution on the mechanical properties of concrete.

The results of tests are showing that after a period of 6 or 24 months, the difference of concrete samples splitting tensile strength immersed in tap water and those cured in gypsum water are very low or negligible. Presumably tested concretes are relatively resistant to sulphates because, as it is known as the result of chemical reactions and microstructural changes caused by sulphate attack, the decrease of concrete strength can appear (4).

However, the compressive strength of fibre concrete samples was lower, but contrary the splitting tensile strength were higher, as it should be expected. The time of curing in gypsum water does not have an effect on splitting tensile strength, but it causes an increase of compressive strength. It can be the beginning of corrosion, i.e. the tightening of microstructure by ettringite, as a product of reaction with sulphate ions.

### 3.3. Microstructure of concrete specimens examined by SEM

Fig. 7 shows the micrographs of mortars microstructure after 6 months of immersion in gypsum solution and in tap water. Specimens were taken near the surface of mortar samples. Samples

Aczkolwiek wytrzymałość na ściskanie fibrobetonu była mniejsza, jednak przeciwnie wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu była większa, jak można było oczekiwać. Długość przechowywania w roztworze gipsowym nie miała wpływu na wytrzymałość na rozciąganie, lecz spowodowała wzrost wytrzymałości na ściskanie. Może to oznaczać rozpoczęcie procesu korozji, to znaczy wzmocnienie betonu przez ettringit, będący produktem reakcji jonów siarczanowych.

### 3.3. Mikrostruktura próbek betonowych badana metodą elektronowej mikroskopii skaningowej

Na rysunku 7 przedstawiono obrazy mikrostruktury zapraw betonowych po 6 miesiącach przechowywania próbek w roztworze gipsu oraz w wodzie. Fragmenty próbek do badań mikroskopowych pobrane zostały w pobliżu ich powierzchni. W próbkach przechowywanych w wodzie (CSDW) stwierdzono obecność portlandytu i ettringitu. W betonach przechowywanych w roztworze gipsu (CSGW) stwierdzono spore kryształy gipsu oraz igły ettringitu, o takiej samej morfologii jak w przypadku betonów przechowywanych w wodzie. Obecność gipsu jest dowodem na powstanie strefy o dużym stężeniu jonów siarczanowych, cechującej się mniejszym pH. Strefa taka stwierdzona została przez Goloba i Taylora (14), a występowały w niej również mikrospękania.

Mikrostruktura tych dwóch próbek betonowych (rysunek 8) po 2 latach twardnienia w tych samych warunkach (tzn. w wodzie i nasyconym roztworze gipsu) nie wykazała żadnych widocznych zmian, nawet po przechowywaniu w roztworze gipsu.

Obserwacje mikrostruktury betonu po dwóch latach zanurzenia w roztworze gipsu (rysunek 8), pokazały występowanie typowych kryształów portlandytu oraz bardzo drobne igły ettringitu (A). Fotografia wykonana przy mniejszym powiększeniu pokazuje bardzo zwartą mikrostrukturę BWW (B).

### 3.4. Badania stalowych włókien

Wystarczająca grubość otuliny włókien stalowych matrycą cementową oraz wysokie pH roztworu w porach zapobiega ich korozji. Szybkość reakcji wywołanej oddziaływaniem różnych agresywnych roztworów jest bezpośrednio związana z przepuszczalnością betonu oraz ulega przyspieszeniu w przypadku powstania spękań. Korozja włókien stalowych jest procesem elektrochemicznym związanym z obecnością elektrolitu i tlenu. Proces ten jest bezpośrednio związany ze spadkiem pH, co powoduje zniszczenie warstewki pasywacyjnej złożonej z  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5, 13). Korozja rozpoczyna się przy spadku pH do wartości mniejszych od 11,5 [15, 16].

Obserwacje wykonane za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (rysunek 9) wykazały, że powierzchnia włókien jest

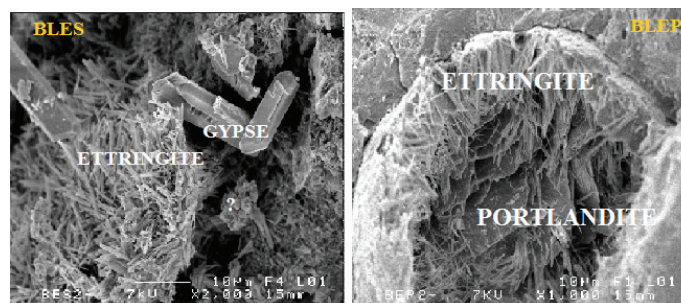


Fig. 7. Micrographs of the microstructure of HPC after 6 months of curing

Rys. 7. Mikrostruktura betonu po 6 miesiącach przechowywania w wodzie i roztworze gipsu

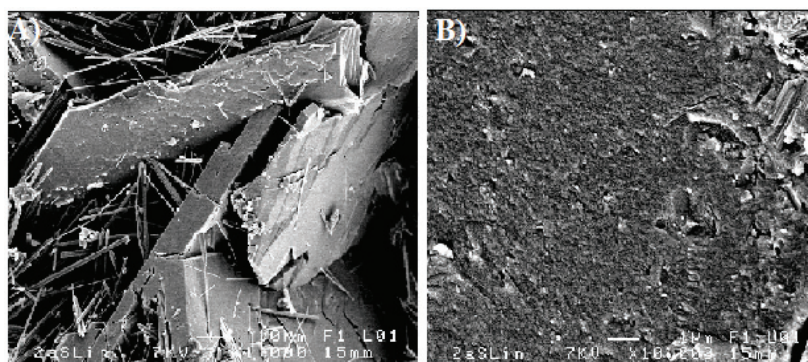


Fig. 8. CSGW microstructure after 2 years of curing in gypsum water

Rys. 8. Mikrostruktura próbek betonu bez włókien dojrzewających 2 lata w wodzie gipsowej

stored in tap water (CSDW) show the presence of portlandite and ettringite. In samples cured in gypsum water (CSGW), gypsum crystals of a pseudo-hexagonal shape and fine needles of ettringite, with the same morphology as that formed in tap water, were found. The presence of gypsum is a proof that there is a zone of high sulphate ions concentration and of low pH. Such zone was found by Golob and Taylor (14) and in this zone the microcracks were also present.

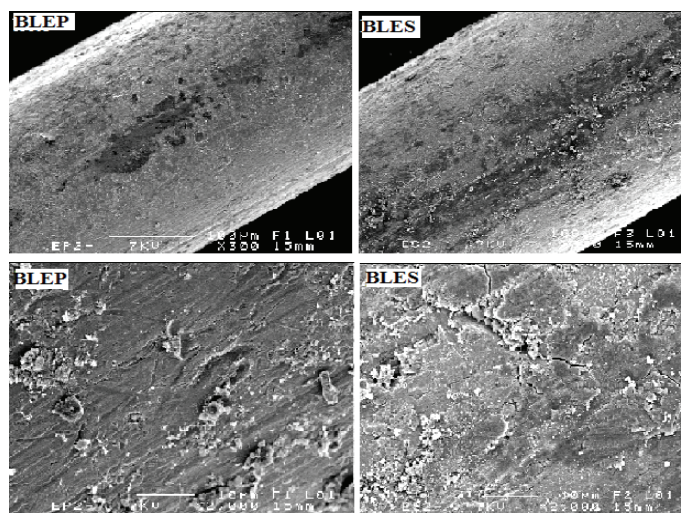


Fig. 9. SEM micrograph of the surface fibres for two kinds of curing

Rys. 9. Powierzchnia włókien stalowych z próbek betonu dojrzewającego w dwóch warunkach

niemal identyczna dla obu warunków przechowywania. Można zatem stwierdzić, że włókna nie uległy przemianom, co dowodzi, że nasycony roztwór gipsu nie wpłynął w znaczący sposób na badane betony. Tłumaczy to opisane poprzednio wyniki badań właściwości mechanicznych, porowatości i gęstości pozornej betonów.

#### 4. Wnioski

Wyniki opisanych doświadczeń pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Wyniki badań właściwości fizycznych nie wykazują znaczących zmian w betonach przechowywanych w nasyconym wodnym roztworze gipsu, nawet po okresie 2 lat zanurzenia. Podobnie, powierzchnia stalowych włókien nie wykazuje objawów korozji, co oznacza, że uległa ona pasywacji.
- Mikrostruktura matrycy cementowej w betonie nie wykazała wzrostu porowatości spowodowanej powstawaniem mikropęknięć, jednak jako początek przekształcenia mikrostruktury i jej destrukcji można uznać kryształki gipsu występujące w próbkach betonu po 2 latach przechowywania w wodnym roztworze gipsu.

#### Podziękowanie

Autorzy składają podziękowania panu Francis Gouttefangeas inżynierowi w CMEBA za wykonanie analiz i obserwacji mikroskopowych.

#### References / Literatura

1. Technical and scientific newsletter on the materials, sulfur, LERM INFOS n°19.
2. GCI- 714, Civil Engineering Course "durability and concrete repair", University of Sherbrooke, Canada, Internet, (2008).
3. J. Bensted, Cement Wapno Beton, **74**, 5, 248 (2007).
4. R. S. Gollob, H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., **24**, 735 (1994).
3. N. Petrov, M. Thibault, A. Tagnit-Hamou, "External and internal attacks by sulphates, similarities and differences," 1st International Conference on Technology and durability of concrete, USTHB, Algiers, Algeria, 24-26 May (2004).
4. M. R. Khelifa, Effect of external sulphate attack on the durability of self-compacting concrete, PhD thesis, (2009).
5. P-C. Aïtcin, High Performance Concrete, Eyrolles (2001).
6. G. Escadeillas, The éco-materials in the construction: stakes and perspectives, seventh edition of the scientific Days of the French-speaking Regrouping for research and the formation on the concrete (RF) 2B (2006).
7. Y. Maltais, Survey of the evolution of the degree of hydration of cements and the development of the mechanical resistances of mortars and concretes submitted to different temperatures of mûrissement, Memory of mastery, University Laval, Quebec, Canada, p. 188, (1996).
8. L. Divet, How to protect of the reactions sulfatique in the concretes. Bulletin of the laboratories of the bridges and pavements. 240. September 2002, réf. 4447, p. 87 (2002).

Microstructure of these two concretes surface samples [Fig. 8] after 2 year of curing in the same conditions, i.e. in tap water and saturated gypsum solution, did not show any visible changes, even after immersion in gypsum water.

The SEM observations of concrete microstructure, after two years of immersion in gypsum water (Fig. 8) is showing typical portlandite crystals and a very fine needles of ettringite (A). The micrograph with lower magnification is showing a highly compact microstructure of HPC (B).

#### 3.4. The fibers examination

Corrosion of steel fibres is avoided by coating with cement matrix and the high pH of pore solution. The rate of various aggressive solutions attack is directly related to the permeability of concrete, accelerated due to the cracks formation. Reinforcement corrosion by sulfate ions is an electrochemical process, related to the presence of electrolyte and oxygen. This process is directly linked with pH decrease, which causes the destruction of passivation layer composed of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5, 13). Corrosion starts when pH is decreasing under 11.5 (15, 16).

SEM observations (Fig. 9), show that the surface of fibres is nearly identical for two curing conditions. Thus it can be concluded that fibres are not altered, it proves that concretes are not affected in a meaningful way by the saturated gypsum water solution. This explains the results of concrete mechanical properties, porosity and apparent density, discussed previously.

#### 4. Conclusions

Results of experiments permit to draw the following conclusions:

- Results of physical and mechanical tests show no significant alteration of concrete stored in saturated gypsum water solution, even after 2 years of immersion. Similarly, the steel fibres surface do not show the corrosion i.e. they are passivated.
- The micrographs of cement matrix microstructure in concrete do not show the porosity increase due to microcracks formation, however, as a beginning of microstructure transformation and destruction are the gypsum crystals formed after 2 years of immersion in gypsum water.

#### Acknowledgements

We would like to acknowledge Francis Gouttefangeas engineer CMEBA for his contribution in the analysis and electron microscopy observations.



9. R. Chaid, Formulation, characterization and durability of the BHP to the additions local cementitious, thesis of doctorate, polytechnic national School, Algiers 2006.
10. A. Bessa, Study the contribution of mineral additions to the physical, mechanical and durability of mortars, PhD, University of Cergy- Pontoise, France 2004.
11. Recommendation AFREM" Concretes. Determination of the apparent density and the porosity accessible to the water ". GranDuBé, under the direction of **Ginette** ARLIGUIE and Hugues HORMAIN (2007).
12. W. Ladaoui, Experimental Survey of the long-term behavior of the BHP destined to the works of storage of the radioactive garbage, Thesis of doctorate, University of Toulouse III-Paul Sabatier, 2 (2010).
13. R. Duval, Durability reinforcement and concrete cover, in: The durability of concrete by Baron J. Olivier and J -P, press the ENPC, Paris 1992.
14. R. S. Gollob, H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., **24**, 735 (1994).
15. A. Bukowiecki, Schweizerische Bauzeitung, **66**, 856 (1968).
16. K. K. Sagoe-Crentsil, F. P. Glasser, "Corrosion of Reinforcement in Concrete" [Ed. C.L. Page, K.W. Treadaway, P. B. Bamforth] p. 74, Elsevier Science Publ., London 1990.