

Wpływ chlorków na mikrostrukturę betonu w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania

Effect of chloride salt and freeze-thaw cycling on the microstructure of concrete

Słowa kluczowe: Beton; Mrozoodporność; Chlorki; Mikrostruktura

Keywords: Concrete; Freeze-thaw; Chloride salt; Microstructure

1. Wstęp

W krajach rozwijających się prowadzone są na szeroką skalę projekty związane z rozbudową infrastruktury. Autostrady, mosty czy lotniska w chłodnych strefach klimatycznych narażone są na spękania i złuszczenia powierzchni. Dlatego też pilnie potrzebne są badania nad mechanizmem zniszczenia betonów poddanych zmiennym cyklom zamrażania i rozmrażania (1). W wielu pracach skupiono się na utracie właściwości mechanicznych i na dodatkowych efektach związanych z działaniem roztworów soli w kontekście zmiany punktu krzepnięcia, ciśnienia towarzyszącego powstawaniu lodu czy ciśnienia osmotycznego (2-4). Jednakże nie wiele jest informacji dotyczących zmian mikrostruktury betonu poddanego działaniu soli chlorkowych w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania.

Powszechnie akceptowana jest teoria Powersa i in. (5-8) wyjaśniająca zjawiska towarzyszące zamrażaniu i rozmrażaniu betonu w oparciu o zmiany ciśnienia hydraulicznego oraz ciśnienia osmotycznego. Teoria opierająca się na działaniu ciśnienia hydraulicznego rozważa przepływ roztworu od porów, w których nastąpiło zamrażanie wody do porów „wolnych”. Teoria zakładająca działanie ciśnienia osmotycznego wskazuje na przepływ roztworu w odwrotnym kierunku: od porów, w których ciecz nie zamarzała do porów wypełnionych lodem. Powszechnie akceptuje się, że teoria opierająca się na działaniu ciśnienia hydraulicznego potwierdzona jest jedynie w odniesieniu do betonu nasyconego wodą. W 1970 roku Fagerlund (9) opublikował teorię zakładającą, że zawartość wody może wykazywać w materiale porowatym jedynie określony „stopień retencji” (wypełnienia). Materiał ulegnie zniszczeniu gdy stopień ten zostanie osiągnięty pod działaniem cyklicznego zamrażania i rozmrażania.

Badania strefy kontaktowej zaczyn-kruszywo w betonie przeprowadził Cwirzen (10) stosując niskonapięciową (tzw. środowisko-

1. Introduction

Large-scale infrastructure projects are conducted in developing countries presently. Highways, bridges and airport runways in cold areas are facing the challenge of serious surface scaling and cracking. Therefore, the study on the failure mechanism of concrete subjected to freezing-thawing cycling is very urgent (1). Many works have been focused on the mechanical property deterioration and the additional effects of salt solution on the damage from the freezing point, ice-formation pressure and osmosis pressure (2-4). However, little information has been done on the microstructure change of concrete subjected to the chloride salt and freeze-thaw cycling.

Hydraulic pressure and osmosis pressure theories raised by Powers et al. are widely accepted (5-8). The hydraulic pressure theory considered the water solution fluent from the frozen pores to the unfrozen pores. However, osmosis pressure theory thought that the water solution flows from unfrozen pores to frozen ones. It is generally accepted that the hydraulic pressure theory is reasonable valid only when the concrete is water saturated. In 1970, Fagerlund developed the relative water retention degree theory (9). He thought that is a relative water retention degree in a porous material. Materials might failure after one freeze-thaw cycling under the action of the relative water retention degree.

Andrzej Cwirzen (10) studied the properties of the aggregate–cement paste transition zone by Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), Back Scattered Electron (BSE), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and MIP. The results showed that the concretes with narrow transition zone had the good frost-deicing salt durability. This result promoted the failure mechanism study on the high performance concrete suffered the chloride salt and freeze-thaw cycling. Vesai Pentala (11) studied the internal and external damage of concrete with different water cement

wą) elektronową mikroskopię skaningową, spektroskopię elektrownów wstecznie rozproszonych, spektroskopię dyspersji promieniowania rentgenowskiego oraz porozymetrię rtęciową. Autor ten wykazał, że betony, w których strefa przejściowa była niewielka wykazywały dobrą odporność na działanie soli odladzających. Badania te stały się podstawą do opracowania studium dotyczącego mechanizmu niszczenia betonów wysokowartościowych podanych jednocześnie działaniu soli odladzających oraz zamrażaniu i rozmrzaniu. Zewnętrzne i wewnętrzne uszkodzenia betonów sporządzonych przy różnym stosunku wodno - cementowym, a następnie poddanych działaniu chlorków oraz zamrażaniu i rozmrzaniu były przedmiotem pracy Vesy i Penttali (11). Autorzy ustalili, że destrukcja wewnętrzna przeważa w materiale o w/c poniżej 0,42 podczas gdy złuszczenia są główną przyczyną zniszczenia betonu sporzązonego przy w/c większym od 0,42. Coussy i Monteiro (12) badali wpływ rozkładu porów na odległość między pęcherzykami powietrza i ciśnienie zamrażania w materiale porowatym, w oparciu o model ciała porowatego i elastycznego. Nili (13) badał wpływ dodatków mineralnych na odporność betonu na działanie soli odladzających. Wyniki tego autora wskazywały na pozytywny wpływ materiałów pucolanowych, które generalnie poprawiały upakowanie betonu; pył krzemionkowy zwiększał wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na działanie soli odladzających.

W prezentowanej pracy badano uszkodzenia mikrostruktury betonu poddanego działaniu soli odladzających w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrzania. Różnorodne mikrostruktury charakteryzowano z zastosowaniem metod ultradźwiękowych, mikroskopii skaningowej i porozymetrii rtęciowej.

2. Część doświadczalna

2.1 Materiały

W pracy zastosowano cement P·I 52,5 wyprodukowany w Chinach (HuaXin Cement CO., LTD). Właściwości fizyczne i skład chemiczny cementu przedstawiono w tablicach 1 i 2. Do sporządzenia zapraw użyto piasku rzecznego o module 2,5, zawartości mineralów ilastych 0,92% i innych zanieczyszczeń na poziomie 0,25%. Kruszywo węglanowe wykazywało uziarnienie o rozkładzie ciągłym w przedziale od 5 mm do 20 mm. Mieszanki betonowe sporządzano z udziałem domieszki superplastyfikatora JM-PCA(χ) dostarczonego przez firmę JiangSu Bote New Materials Co., LTD.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTU P·I52.5

PHYSICAL PROPERTIES OF P·I52.5 CEMENT

Powierzchnia właściwa Specific surface area, m ² /kg	Początek wiązania Initial setting time, min	Koniec wiązania Final setting time, min	Wytrzymałość na ściskanie po 3 dniach Compressive strength at 3d, MPa	Wytrzymałość na zginanie po 3 dniach Bending strength at 3d, MPa	Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach Compressive strength at 28d, MPa	Wytrzymałość na zginanie po 28 dniach Compressive strength at 28d, MPa
310	132	187	34.3	6.3	60.5	8.7

ratios suffered the chloride salt and freeze-thaw cycling. He put forwarded that the internal deterioration was the main reason when the water cement ratio was below 0.42 and the scaling was the main reason when the water cement ratio was above 0.42. Olivier Coussy and Paulo J.M. Monteiro (12) studied the effect of pore size distribution on the critical spacing factor and the freezing internal pressure in the porous material using Poroelastic model. Mahmoud Nili (13) investigated the effect of the mineral additions on deicer salt-scaling resistance of concrete. The results indicated that the pozzolans generally improved the consistency of the concrete and the silica fume improved the compressive strength and the salt-freezing resistance of concrete. In this work, the microstructure deterioration of the concrete subjected to the chloride salt and freeze-thaw cycling are studied. The varieties of microstructure were characterized with ultrasonic testing analysis, SEM and MIP.

2.Experimental

2.1 Materials

P·I 52.5 cement was produced by HuaXin Cement CO., LTD. The physical property and the chemical composition are given in the Tables 1 and 2, respectively. The fineness modulus of river sand is 2.5. The clay content of the river sand is 0.92 wt% and the gravel content is 0.25 wt%. Limestone has the continuous gradation from 5 mm to 20 mm. The clay content of the limestone is 0.35 wt%. Superplasticizer (JM-PCA(χ)) was provided by JiangSu Bote New Materials Co., LTD.

2.2. Preparation of concrete specimens

The concrete with the size of 70×70×280mm was used to measure dynamic modulus of elasticity and the mass loss. The concrete with the size of 100×100×100mm was used for microstructure analysis. The concrete specimens were prepared as the following mix proportion:

Cement:Water:Sand:Coarse aggregate =1:0.53:2.0:3.0

The specimens were cured in the curing room ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, 95%RH). The compressive strength of the concrete specimens at 28d is 30.1 MPa.

2.3. Salt freezing experiment

Salt freezing experiment was carried out according to 'Standard for test method of long-term properties and durability of ordinary

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU P-I52.5

CHEMICAL COMPOSITION OF P-I52.5 CEMENT

Składnik / Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOI	f-CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Inne Others
Zawartość, mas % / Content, wt%	21.35	4.67	3.31	62.60	3.08	2.25	0.95	0.58	0.54	0.21	0.46

Uwaga: LOI – strata prażenia

Note: LOI – means loss on ignition

2.2. Przygotowanie próbek betonu

Moduł sprężystości oraz ubytek masy badano na próbkach w kształcie belek o wymiarach 70×70×280 mm. Badania mikrostruktury przeprowadzono na kostkach betonu 100×100×100 mm. Mieszankę betonową sporządzono zachowując podane niżej proporcje składników:

Cement:Woda:Piasek:Kruszywo grube =1:0.53:2.0:3.0

Próbki były przechowywane w pomieszczeniu klimatyzowanym, z zachowaniem warunków standardowych (20±2°C, przy wilgotności względnej 95%). Wytrzymałość na ściskanie próbek betonu po 28 dniach dojrzewania wynosiła 30,1 MPa.

2.3. Badanie odporności na działanie środków odladzających

Badanie odporności na działanie środków odladzających przeprowadzono według przepisów normy chińskiej zatytułowanej „Metody badań właściwości i trwałości betonu zwykłego po długim czasie dojrzewania” (14) w komorze klimatycznej (NJW-HDK-9, Beijing HengNai Co., LTD) w warunkach szybkich zmian zamrażania i rozmrażania. Próbki dojrzewające wstępnie przez 28 dni kondycjonowano przed badaniem 4 dni w wodzie o temperaturze 20±2°C, a następnie umieszczano w roztworze chlorku o stężeniu 3,5%. Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie przeprowadzono zachowując następujące warunki;

- 1) pełny cykl zamrażania/rozmrążania trwał 2~4 h, przy czym rozmrążanie trwało dłużej niż czwartą część cyklu;
- 2) temperatura we wnętrzu próbek wynosiła -18±2°C po zamrożeniu i 5±2°C po rozmrózniu.

2.4. Charakterystyka mikrostruktury betonów poddawanych działaniu chlorków w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania

Degradację betonu oceniano na podstawie zmian wartości względnego dynamicznego modułu sprężystości. Moduł ten obliczano korzystając ze wzoru podanego w równaniu 1.

$$E_n = \frac{V_{rn}^2 \cdot W_{rn}}{V_{ro}^2 \cdot W_{ro}} \cdot 100\% \quad [1]$$

gdzie:

concrete' [14] with a low-temperature chamber (NJW-HDK-9, Beijing HengNai Co., LTD) for rapid freeze-thaw cycling. The specimens which have been cured for 28 days should be put in water of 20±2°C for 4 days before the freeze-thaw cycling. The concrete specimens are put in sodium chloride solution with the concentration of 3.5 wt%. The freeze-thaw cycling must follow the rules below:

- 1) The cycle of freezing and thawing should be completed in 2~4 hours, the time of thawing must be more than quarter of the whole cycle;
- 2) The core temperature of specimens should be -18±2°C after freezing and 5±2°C after thawing.

2.4. Characterization of the microstructure of concrete subjected to chloride salt and freeze-thaw cycling

The relative dynamic elastic modulus was used to characterize the microstructure degrading of the concretes. The relative dynamic elastic modulus was calculated from equation [1]:

$$E_n = \frac{V_{rn}^2 \cdot W_{rn}}{V_{ro}^2 \cdot W_{ro}} \cdot 100\% \quad [1]$$

where:

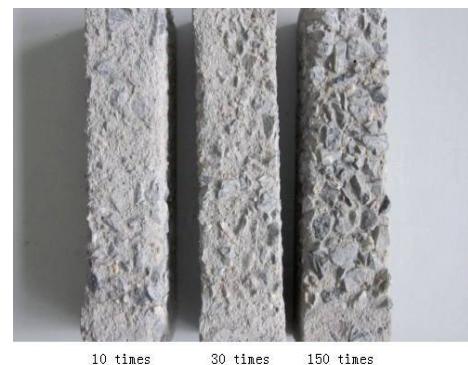
 V_{ro} is the initial ultrasonic wave velocity; V_m is the velocity of the ultrasonic wave velocity after n cycles; W_{ro} is the initial weight of concrete before freeze-thaw; W_m is the weight of concrete after n cycles.

The morphology of concrete was observed using SEM method. The pore structure change of the concrete was studied with MIP method.

3. Results and discussion**3.1. Macro-morphology of concrete after salt freezing**

The photographs of the concrete after the salt freezing experiment are presented in Fig. 1. It can be seen that cement mortar in the surface of concrete has been stripped partly after 30 times of salt freezing. With the increase of times of salt freezing, the stripping of cement mortar is getting serious. The edges and corners of concrete exfoliate. The coarse aggregates are exposed completely

V_{ro} – częstotliwość początkowa fali ultradźwiękowej;
 V_m – częstotliwość początkowa fali ultradźwiękowej po n cyklach zamrażania i rozmrzania
 W_{ro} – masa próbki betonu przed rozpoczęciem cyklicznego zamrażania i rozmrzania;
 W_m – masa próbki betonu po n cyklach zamrażania i rozmrzania.
 Morfologię przełamów próbek betonu badano za pomocą elektrownego mikroskopu skaninguowego. Zmiany struktury porów charakteryzowano metodą porozymetrii rtęciowej.



Rys.1. Powierzchnia próbek betonu po 10, 30 i 150 cyklach zamrażania i rozmrzania

Fig. 1. Concrete surface after 10, 30 and 150 times cycle

3. Omówienie wyników

3.1. Ocena wizualna próbek betonu poddanych działaniu soli odladzającej w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrzania

Zdjęcia próbek poddanych działaniu soli odladzającej w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrzania przedstawiono na rys. 1. Można zauważyć, że zaprawa na powierzchni próbek uległa częściowemu odszczeplieniu już po 30 cyklach zamrażania i odmrażania. Uszkodzenia w postaci ubytków materiału na powierzchni próbek stają się coraz wyraźniejsze ze wzrostem liczby cykli zamrażania i rozmrzania. Odpryski fragmentów materiału są widoczne szczególnie na krawędziach i narożach beleczek. Ziarna kruszywa grubego są całkowicie odsłonięte po 150 cyklach zamrażania i rozmrzania. Wykres ubytku masy próbek poddanych eksperymentowi z udziałem soli odladzającej przedstawiono na rysunku 2.

Na rysunku 2 pokazano, jak ubytek masy próbek betonu zwiększa się z liczbą cykli zamrażania i rozmrzania. Wzrost ten jest widoczny szczególnie wyraźnie w ciągu pierwszych 125 cykli. Następnie zmiany masy stają się praktycznie niedostrzegalne. Zdaniem autorów zmiany masy związane są z odszczeplieniem materiału z powierzchni próbek betonu w ciągu pierwszych 125 cykli zamrażania i rozmrzania w obecności soli odladzającej. Powierzchniowemu złuszczeniu ulega w tym czasie prawie cała zaprawa cementowa.

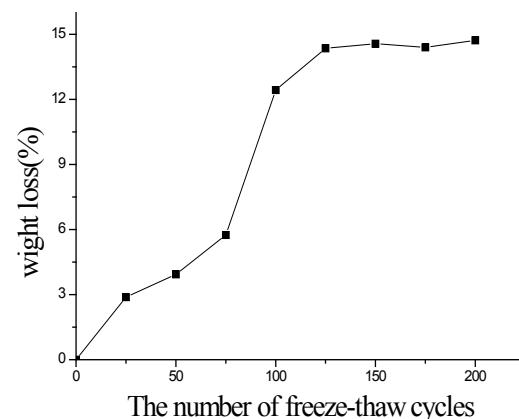
3.2. Moduł sprężystości betonu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrzaniu w obecności soli odladzającej

Moduł sprężystości betonu obliczano korzystając ze wzoru danego równaniem 1. Zmiany modułu są pochodną zdefektowania wnętrza materiału.

Moduł sprężystości betonu wyznaczano po każdym 10 cyklach zamrażania i rozmrzania w obecności soli odladzającej. Wyniki przedstawione na rysunku 3 układają się wzdłuż linii prostej danej równaniem 2:

$$E_n = -0.6744e^{n/504.9928} + 1.6772 \quad R^2 = 0.96 \quad [2]$$

Współczynnik korelacji odpowiadający prostej przedstawionej na rysunku 3 wynosi 0,96. Moduł sprężystości betonu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrzaniu w obecności soli odladzającej zmniejsza się w miarę jak wzrasta liczba cykli. Oznacza



Rys. 2. Ubytek masy próbek poddanych eksperymentowi zamrażania i rozmrzania z udziałem soli odladzającej

Fig. 2. The weight loss of the concrete vs. the number of freeze-thaw cycles

after 150 times of salt freezing. The mass loss of the concrete subjected to the salt freezing experiment is shown in Fig. 2.

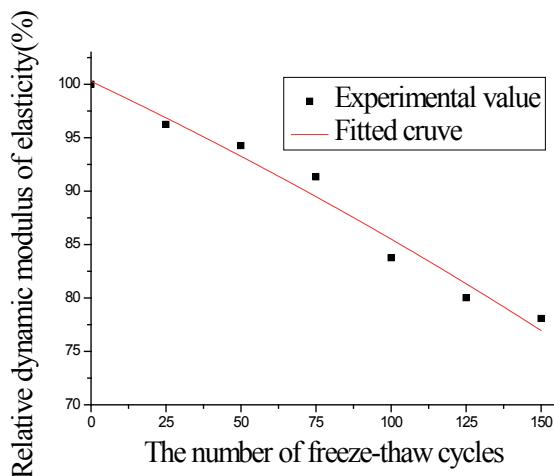
Fig. 2 indicates that the weight loss of the concrete increase with the salt freezing cycles. The weight loss of the concrete increases remarkably after 125 cycles of freezing. The weight loss of the concrete is almost invariable after 125 cycles of freezing and thawing. This weight loss of concrete is caused by scaling of cement mortar in the surface and almost all the cement mortar in the surface has been stripped during 125 cycles of freezing and thawing.

3.2. The relative dynamic elasticity modulus of concrete after freezing and thawing cycles with deicer

The relative dynamic elasticity modulus of concrete is calculated from eq.1. It can reflect the formation of internal defects in concrete.

The relative dynamic elasticity modulus of concrete is measured after ten freezing cycles. The results are shown in Fig. 3 with the correlation line given by equation [2]:

$$E_n = -0.6744e^{n/504.9928} + 1.6772 \quad R^2 = 0.96 \quad [2]$$



Rys. 3. Moduł sprężystości betonu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli odladzającej

Fig. 3. The relation between the relative dynamic elasticity modulus and the salt freezing cycle times

to, że koncentracja defektów w strukturze betonu wzrasta stopniowo z liczbą cykli zamrażania i rozmrażania. Zależność pomiędzy modułem sprężystości betonu a liczą cykli zamrażania i rozmrażani w środowisku soli odladzającej ma charakter wykładniczy. Występuje przy tym zjawisko kumulacji uszkodzeń.

3.3. Mikrostruktura betonu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli odladzającej

Mikrostrukturę betonu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu w obecności soli odladzającej pokazano na rysunku 5.

Jak wynika z rysunku 4 mikrostruktura betonu przed zamrażaniem/rozmażaniem jest bardzo zwarta. Składniki ściśle przylegają do siebie i nie widać spękań. Struktura pokazana na rysunkach 4 (b) i 4 (c) jest mniej upakowana niż struktura betonu przed zamrażaniem/rozmażaniem. Wynika to z obecności chlorków. Elementy strukturalne widoczne na rysunkach 4 (b) i 4 (c) wydają się nieruchomione, a pod działaniem chlorków oraz cyklicznego zamrażania i rozmażania tworzą się spękania. Wyniki te wskazują na następujące niszczenie struktury betonu ze wzrostem liczby cykli zamrażania/rozmażania.

3.4. Struktura porów w betonie poddawanym cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu

Strukturę porów w betonie poddawanym cyklicznemu zamrażaniu i rozmażaniu określono metodą porozymetrii rtęciowej, a wyniki pokazano na rysunkach 5 i 6. Dane liczbowe odnoszące się do rozkładu porów zestawiono w tablicy 3.

Z danych przedstawionych w tablicy 3 wynika, że porowatość betonu po 90 cyklach zamrażania/rozmażania jest o 23% większa od porowatości materiału wyjściowego. Jednakże materiał poddawany kolejnym cyklom zamrażania i rozmażania wykazuje po-

The fitted line is presented in Fig. 3 and the correlation coefficient is 0.96. The results shown on Fig. 3 indicate that the relative dynamic elasticity modulus of the concrete decreased with the increase of freezing cycles. It means that the numbers of defects in the structure of concrete increases gradually with the freezing cycles. The relation of relative dynamic elasticity modulus and number of freezing cycles is exponential. The damage shows the accumulation effect.

3.3. The microstructure of the concrete after the salt freezing-thawing cycles with deicer

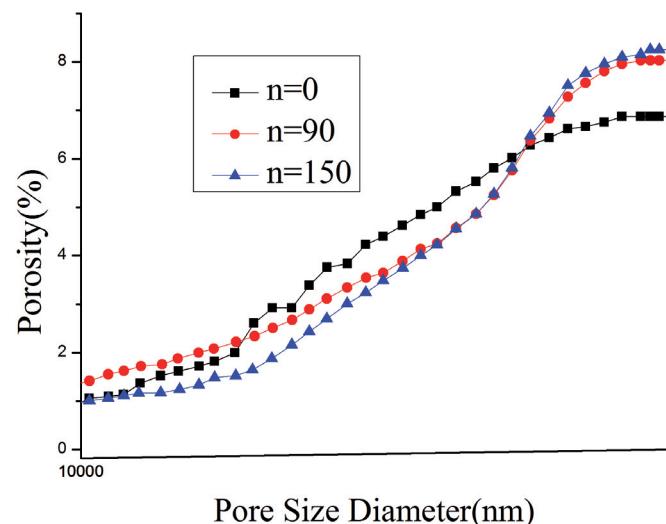
The microstructure of concrete after freezing and thawing cycles is shown in Fig. 4.

Fig. 4 shows that the microstructure of concrete before freezing is very dense. The particles are packed tightly and no cracks are detected. The microstructure shown on Figs. 4 (b) and 4 (c) has higher porosity than Fig. 4 (a). This is caused by the chloride salt solution. Figs. 4 (b) and 4 (c) show that some cracks are formed under the action of both: chloride salt and freeze-thaw cycles. There are more microcracks and macrocracks in Fig. 4 (c) than that in Fig. 4 (b). This indicated that the microstructure is destroyed gradually with the increase of the freezing and thawing cycles.

3.4. The pore structure of the concrete after freezing cycles with deicer

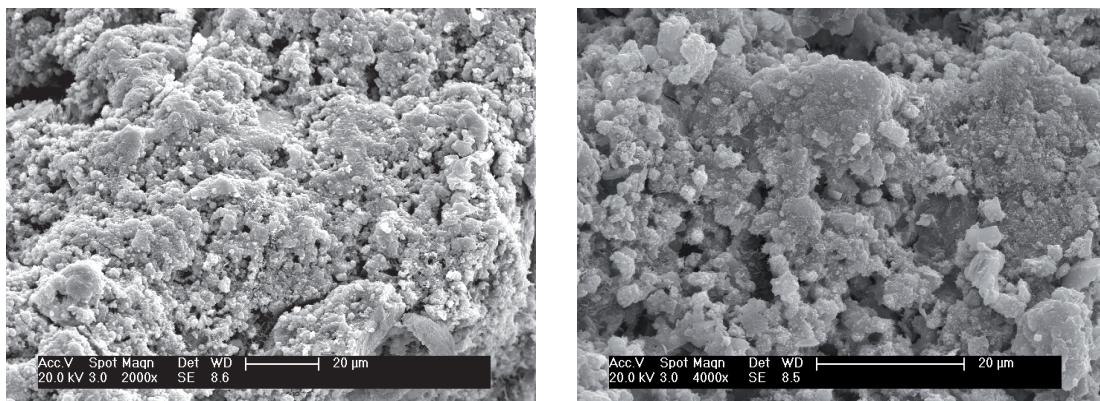
The pore structure of the concrete was analyzed with MIP method in order to study the alteration of the pore structure during the salt freezing. The results are given in Fig. 5 and Fig. 6. The results of the pore size distribution measurement are listed in Table 3.

Table 3 shows that the porosity of concrete after 90 cycles is 23% higher than that of initial material. However, the porosity of concrete increases slightly after 150 cycles in comparison to that after 90 cycles. Table 3 indicates that only the pores with the diameter under 20 nm decrease after the salt freezing. The pores with the diameter

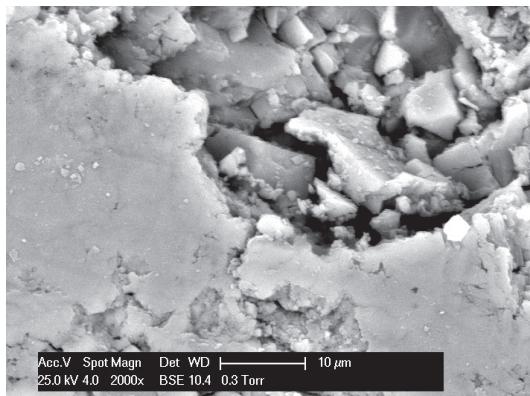


Rys. 5. Porowatość w funkcji wielkości porów

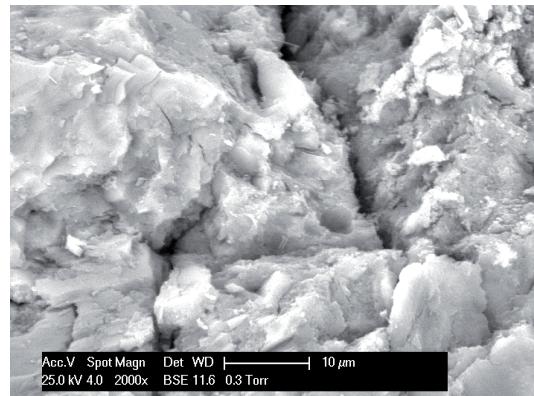
Fig. 5. The relation between porosity and pore size



(a) przed zamrażaniem/rozmrzaniem / 0 times



(b) 90 cykli zamrażania/rozmrzania / 90 times



(c) 150 cykli zamrażania/rozmrzania / 150 times

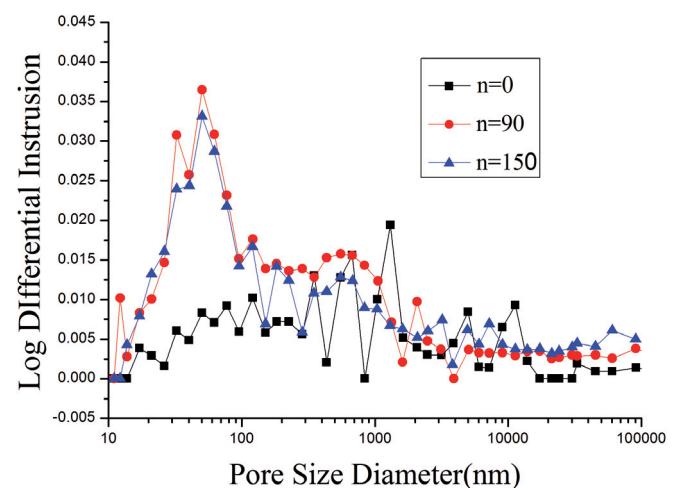
Rys. 4. Mikrostruktura betonu poddawanego cyklicznemu zamrażaniu i rozmrzaniu w obecności soli odladzającej: (a) stan wyjściowy; (b) 90 cykli zamrażania/rozmrzania; (c) 150 cykli zamrażania/rozmrzania

Fig. 4. Micro-morphologys of the concrete after the salt freezing: (a) 0 times; (b) 90 times; (c) 150 times

150 cyklach tylko niewielki przyrost porowatości. W tablicy 3 podano również, że udział porów o średnicy mniejszej od 20 nm maleje pod działaniem soli odladzającej. Z kolei udział porów o średnicy większej od 200 nm wzrasta wtedy w sposób najbardziej znaczący: od 0,003% do 0,010% po 90 cyklach i odpowiednio z 0,003% do 0,015% po 150 cyklach zamrażania i rozmrzania w obecności soli odladzającej. Pory o średnicy większej od 200 nm działają w tych warunkach bardzo niekorzystnie na trwałość betonu i taki wynik tłumaczy poważne uszkodzenia materiału.

4. Wnioski

1. Beton poddawany cyklicznemu zamrażaniu i rozmrzaniu w obecności soli odladzającej wykazuje, w miarę wzrostu liczby cykli zamrażania/rozmrzania, coraz większy ubytek masy i stopniowe zmniejszenie modułu sprężystości. Zmniejszenie modułu sprężystości jest następstwem kumulowania się defektów struktury.
2. Mikrostruktura ulega postępującemu, ze wzrostem liczby cykli zamrażania/rozmrzania, uszkodzeniu.
3. Udział porów o średnicy powyżej 200 nm wzrasta w sposób najbardziej znaczący. Pory o średnicy powyżej 200 nm wpływają w tych warunkach niekorzystnie na trwałość betonu i są przyczyną poważnego uszkodzenia materiału.



Rys. 6. Rozkład wielkości porów w skali logarytmicznej w funkcji średnicy

Fig. 6. The relation between Logarithm differential intrusion volume and pore size

above 200 nm are increasing remarkably in comparison with other pores. This increase is from 0.003% to 0.010% after 90 cycles and from 0.003% to 0.015% after 150 cycles. The pores with the diameter above 200 nm have very harmful influence on resistance of concrete. This result can explain the destruction of concrete.

Tablica 3 / Table 3

ROZKŁAD WIELKOŚCI PORÓW PRZED ZAMRAŻANIEM/ROZMRAŻANIEM ORAZ W WARUNKACH CYKLICZNEGO ZAMRAŻANIA I ROZMRAŻAŃIA W OBECNOŚCI SOLI ODLADZAJĄCEJ

THE CHANGE OF THE PORE DIAMETER BEFORE AND AFTER THE SALT FREEZING CYCLE

Próbki Samples	Porowatość Porosity	Powierzchnia właściwa Specific area	Udział porów o średnicy / Porosity, %			
			<20 nm	20-50 nm	50-200 nm	>200 nm
0 cykli/times	6.91%	2.82	0.81	0.11	0.07	0.003
90 cykli/times	8.51%	3.66	0.77	0.13	0.09	0.010
150 cykli/times	8.66%	3.66	0.74	0.14	0.11	0.015

Literatura / References

1. Tamon UEDA. Durability design concept in Asian Concrete Model Code and its future direction. Hokkaido University Japan 2005.10
2. Z. H. Sun, George W. Scherer, Effect of air voids on salt scaling and internal freezing, *Cem. Concr. Res.*, **40**, 260–270 (2010).
3. S. Y. Huang, J. F. Jiang, Modern concrete technology, ShanXi science and technology press 1988.
4. Veas Pentala, Fahim Al-Neshawy, Stress and strain state of concrete during freezing and thawing cycles, *Cem. Concr. Res.* **32**, 1407–1420 (2002).
5. T. C. Powers, A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, RX005, Portland Cement Association, 245-272, Chicago 1945.
6. T. C. Powers, The Air Requirement of Frost-Resistant Concrete, Proceedings of the Highway Research Board, Portland Cement Association, Bulletin, **33**, 1-8 (1949).
7. T. C. Powers, T. L. Brownyard, „Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. IV. The Thermodynamics of Adsorption of Water on Hardened Paste,” *Journal of the American Concrete Institute* **18**, 549-602 (1947).
8. T. C. Powers, R. A. Helmuth, Theory of Volume Changes in Hardened Portland Cement Paste During Freezing, *Proceedings of the Highway Research Board*, **32**, 285 (1953).
9. G. Fagerlund, The critical degree of saturation method of assessing the freeze-thaw resistance of concrete. *Materials And Structures* **10**, 217 – 229 (1977).
10. Andrzej Cwirzen, Aggregate–cement paste transition zone properties affecting the salt–frost damage of high-performance concretes. *Cem. Concr. Res.* **35**, 671–679 (2005).
11. Vesa Pentala, Surface and internal deterioration of concrete due to saline and non-saline freeze–thaw loads, *Cem. Concr. Res.* **36**, 921 – 928 (2006).
12. Olivier Coussy, Paulo J. M. Monteiro, Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures, *Cem. Concr. Res.* **38**, 40–48 (2008).
13. Mahmoud Nili, Deicer salt-scaling resistance of non-air-entrained roller-compacted concrete pavements, *Constr. Build. Mat.* **25**, 1671–1676 (2011).
14. China Academy of Building Research, Standard for test method of long-term properties and durability of ordinary concrete(GBJ82-- 85), BeiJing, Standards Press of China, 2005.12.
15. R. Mu, Durability and Service Life Prediction of Concrete Subjected to the Combined Action of Freezing-Thawing, Sustained External Flexural Stress and Salt Solution, Southeast university Ph.D. Dissertation, NanJing 2000.
16. Z. W. Wu, L. H. Lian: High Performance Concrete[M]. BeiJing, Atomic Energy Press 2000.

4. Conclusions

1. The weight loss and the relative dynamic elastic modulus both decrease with the freezing and thawing cycles. The decrease of the relative dynamic elastic modulus is the damage accumulation effect.
2. The microstructure is destroyed gradually with the increase of freezing and thawing cycles with deicer addition.
3. The share of pores with the diameter above 200 nm increases more remarkably than other pores. The pores with the diameter above 200 nm have very harmful effect which lead to the destruction of concrete.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support for this research from the Major State Basic Research Development Program of China (973 Program) (2009CB623203) and Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of education of China(NCET-11-0091).