

Ocena wpływu warunków pielęgnacji i stosunku w/c na szybkość procesu karbonatyzacji zapraw cementowych

An assessment of the impact of curing conditions and the w/c ratio on the rate of carbonation of cement mortars

1. Wprowadzenie

Analiza rynku cementu w Europie wykazuje, że między innymi ze względu na wprowadzenie opłat za emisję do atmosfery CO₂, zwiększa się udział dodatków mineralnych w cementach. Wzrost udziału dodatków mineralnych w cementach produkowanych w Polsce w okresie ostatnich kilku lat towarzyszył wzrostowi jego całkowitej sprzedaży. Można to wiązać z wprowadzeniem na rynek cementu wieloskładnikowego CEM V.

Właściwości tych cementów powodują, że są one często stosowane do wykonywania elementów betonowych narażonych na działanie czynników chemicznie agresywnych, na przykład środowiska siarczanowego (1), jak również elementów wielkogabarytowych, z uwagi na małe ciepło hydratacji. To powoduje, że cement CEM V wchodzi w obszar zastosowań charakterystyczny dla cementu CEM III/A i częściowo także CEM II/B-V. Rodzaj i charakter produktów hydratacji oraz mikrostruktura sprawiają jednak, że cementów wieloskładnikowych o wyższej zawartości dodatków mineralnych (CEM V/B) nie zaleca się do wykonywania betonów narażonych na korozję spowodowaną karbonatyzacją. W tym obszarze eksploatacji zdecydowanie korzystniejsze właściwości wykazują cementy zawierające mniejsze ilości dodatków mineralnych (2-6). Zatem zwiększenie produkcji i zużycia cementów CEM V jest uzależnione nie tylko od uzyskania spoiwa spełniającego kryteria normowe, lecz także spoiwa o małej szybkości karbonatyzacji.

Istnieje możliwość technologicznego, mikrostrukturalnego ograniczenia szybkości karbonatyzacji betonów wykonanych w oparciu o tę grupę cementów poprzez zmniejszenie porowatości matrycy cementowej charakteryzującej się małym stosunkiem w/c. Ponadto, czynnikiem prowadzącym do zmniejszenia porowatości są także warunki wstępnego dojrzewania betonu, szczególnie intensywność wilgotnej pielęgnacji w początkowym okresie jego twardnienia. Niniejsza praca przedstawia wyniki badań szybkości karbonatyzacji cementowych zapraw normowych (w/c = 0,5) oraz zapraw o różnym stosunku w/c, w zakresie od 0,40 do 0,55. Bada-

1. Introduction

An analysis of the cement market in Europe shows the share of mineral additions in cements is rising, also due to the introduction of fees for atmospheric CO₂ emissions. The growth of the share of mineral additions in cements produced in Poland during the last several years has gone hand in hand with the rising total cement sales. This may be connected with the start of CEM V blended cement sales.

The properties of these cements lead to their frequent use in concrete structures exposed to chemically aggressive factors, e.g. a sulphate environment (1), and in massive elements because of their low hydration heat. This means that the CEM V cement is entering the application area characteristic for the CEM III/A and partially also for CEM II/B-V cements. However, the type and nature of hydration products as well as the concrete microstructure mean that blended cements with a higher content of mineral additions (CEM V/B) are not recommended for producing concrete exposed to corrosion caused by carbonation. In this area, cements with much lower content of mineral additions exhibit clearly better properties (2-6). Thus the increase in the production and consumption of CEM V cements depends not only on obtaining a binder which fulfils the criteria of standards, but also of a binder with a low carbonation rate.

There is an opportunity to diminish technologically and microstructurally the rate of carbonation of concretes produced using this group of cements by reducing the porosity of the cement matrix by low w/c ratio. An additional factor that reduces the porosity consists in the condition of early concrete curing, particularly the intensity of its wet curing in the early stages of hardening.

This paper presents the results of research on the carbonation rate of standard cement mortars (w/c = 0.5) and of mortars of various w/c ratios, ranging from 0.40 to 0.55. This research was carried out using two cements prepared in the laboratory – CEM V/A and CEM V/B – as well as two reference cements: CEM I and CEM

nia wykonano w oparciu o laboratoryjnie przygotowane cementy CEM V/A i CEM V/B oraz dwa cementy odniesienia: CEM I i CEM II/B-V. Głównym celem badań było ustalenie stosunku w/c dla cementów należących do grupy CEM V, zapewniającego przebieg procesu karbonatyzacji z szybkością nie większą niż w przypadku cementów odniesienia. W badaniach uwzględniono wpływ czasu trwania wilgotnej pielęgnacji zapraw cementowych na analizowane właściwości.

2. Opis badań

Do badań przygotowano w laboratorium dwa cementy typu CEM V, mieszając w młynku laboratoryjnym przemysłowy cement CEM I 42,5 R ze zmielonym granulowanym żużlem wielkopieczowym i popiołem lotnym. Jako cementy porównawcze wykorzystano, stosowane do przygotowania badanych spoiw, przemysłowy CEM I 42,5 R oraz otrzymany w laboratorium CEM II/B-V. Skład przygotowanych cementów przedstawiono w tabelcy 1. Stosowano popiół lotny krzemionkowy, o stratach prażenia 3,8%, który spełniał wymagania normy PN-EN 450-1. Granulowany żużel wielkopieczowy pochodził z przemysłowni Ekocem i miał powierzchnię właściwą Blaine'a około 400 m²/kg, a stosunek (CaO+MgO)/SiO₂ = 1,37. W tabelcy 2 podano podstawowe właściwości przygotowanych do badań cementów. Należy podkreślić, że uzyskany laboratoryjnie cement CEM V/B nie spełniał wymagań normy PN-EN 197-1 w zakresie wytrzymałości po 7 i 28 dniach dojrzewania.

Tabelca 1 / Table 1

SKŁAD CEMENTÓW PRZYGOTOWANYCH DO BADAŃ

THE COMPOSITION OF CEMENTS PREPARED FOR RESEARCH

Cement	Udział składnika, % masy / Component, % of the mass		
	CEM I 42,5 R	Żużel wielkopieczowy Blastfurnace slag	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash
CEM V/A	50	20	30
CEM V/B	30	30	40
CEM II/B-V	70	–	30
CEM I	100	–	–

Badania szybkości karbonatyzacji wykonano na próbkach zapraw normowych (w/c=0,5) o wymiarach 40×40×160 mm oraz na próbkach zapraw o większym i mniejszym stosunku w/c. Do zapraw o w/c mniejszym od 0,5 dodawano superplastyfikator, którym był naftalenosulfonian, ustalając jego ilość w taki sposób, aby uzyskać konsystencję zaprawy normowej (o w/c = 0,50). W tych przypadkach oznaczenie konsystencji wykonywano metodą stolika rozplywu wg normy PN-EN 1015-3. Przyjęte dla poszczególnych cementów stosunki w/c oraz procentowy udział superplastyfikatora w stosunku do masy cementu, przedstawiono w tabelcy 3.

Jak już wspomniano we wstępie, głównym celem badań był pomiar głębokości karbonatyzacji zapraw o różnych stosunkach w/c. Pomiar głębokości karbonatyzacji zapraw wykonywano po 28, 56,

II/B-V. The main purpose of this research was to determine the w/c ratio for cements from the CEM V group which would ensure that the carbonation proceeds no faster than in the case of reference cements. In this study, the impact of the time of cement mortars water curing on the tested properties was also taken into account.

2. Materials

Two cements of the CEM V type were prepared in the laboratory, by mixing industrial CEM I 42,5 R in a laboratory mill with ground granulated blast furnace slag and fly ash. The reference cements were an industrial cement CEM I 42.5 R, used for preparing cements in laboratory and the reference CEM II/B-V produced also in laboratory. The compositions of the prepared cements are shown in Table 1. Siliceous fly ash with 3.8% loss on ignition, fulfilling the requirements of the PN-EN 450-1 was used. The granulated blast furnace slag originated from the Ekocem milling facility. Its Blaine specific surface was approximately 400 m²/kg, and the ratio (CaO+MgO)/SiO₂ = 1.37. In table 2 the basic properties of cements prepared for the research are presented. It should be underlined that the laboratory-produced CEM V/B did not meet the requirements of the PN-EN 197-1 standard concerning the strength after 7 and 28 days of curing.

The rate of carbonation was examined in samples of standard mortars (w/c = 0.5), 40×40×160 mm in size, and in samples of mortars with higher and lower w/c ratios. A superplasticiser, namely

naphthalene sulfonate, was added to mortars with a lower w/c, and its quantity was adjusted to obtain the consistency of a standard mortar (with the w/c = 0.50). In these cases, the consistency was determined using a flow table in accordance with the PN-EN 1015-3 standard. The w/c ratios and the percentage proportion of the superplasticiser in relation to the mass of the cement, adopted for particular cements are shown in Table 3.

It has been mentioned in the introduction that the main purpose of this research was to measure the depth of carbonation of mortars with various w/c ratios. The depth of mortar carbonation was measured after curing it for 28, 56, 112 and 168 days in a chamber in which the CO₂ concentration was 1%, RH = 60% and at temperature of 20°C.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTÓW BADANE ZGODNIE Z NORMĄ PN-EN 196-3 I PN-EN 196-1

CEMENT PROPERTIES TESTED IN ACCORDANCE WITH THE STANDARDS PN-EN 196-3 AND PN-EN 196-1

Cement	Czas początku wiązania, Setting time, min	Wytrzymałość na ściskanie, MPa, po dniach / Compressive strength, MPa, after days			
		2	7	28	180
CEM V/A	295	7,8	21,0	35,7	56,0
CEM V/B	325	4,0	13,3	32,1	46,4
CEM II/B-V	220	14,2	28,7	39,4	56,8
CEM I	150	21,0	42,5	49,1	55,0

Tablica 3 / Table 3

STOSUNEK W/C ZAPRAW CEMENTOWYCH PRZYGOTOWANYCH DO BADAŃ SZYBKOŚCI KARBONATYZACJI

THE W/C RATIO OF CEMENT MORTARS

Cement	Stosunek w/c zapraw w/c ratio of mortars				
CEM V/A	–	0,55	0,50	0,45 (0,5*)	0,40 (1,1*)
CEM V/B	–	–	0,50	0,45 (0,5*)	0,40 (0,8*)
CEM II/B-V	–	0,55	0,50	0,45 (0,5*)	0,40 (1,2*)
CEM I	0,60	0,55	0,50	0,45 (0,5*)	–

* ilość domieszki w % masy cementu

* the amount of the admixture, % of cement

112 i 168 dniach przechowywania w komorze o stężeniu CO₂ wynoszącym 1%, przy WW = 60% i w temperaturze 20°C.

Próbki użyte do badań głębokości karbonatyzacji przygotowywano według przyjętych trzech metod:

- Przechowywanie w wodzie o temp. 20°C przez 6 dni (plus 1 dzień w formie) i 21 dni w warunkach RH = 60 ± 10% i temperaturze 20 ± 2°C (warunki panujące w laboratorium). Warunki te można określić jako charakterystyczne dla intensywnej pielęgnacji na placu budowy.
- Przechowywanie w wodzie w temperaturze 20°C przez 27 dni (plus 1 dzień w formie) i 14 dni w powietrzu o WW = 60 ± 10% i w temperaturze 20 ± 2°C (warunki panujące w laboratorium). Warunki te można określić jako intensywna pielęgnacja. Czas przechowywania próbek w warunkach laboratoryjnych wynika z toku ich przygotowania do badania karbonatyzacji – zmniejszenia wilgotności próbek w celu zapewnienia korzystnych warunków dla procesu karbonatyzacji od początku ekspozycji w CO₂.
- Przechowywanie w wodzie w temperaturze 20°C przez 180 dni (plus 1 dzień w formie) i 14 dni w powietrzu o WW = 60 ± 10% i w temperaturze 20 ± 2°C (warunki panujące w laboratorium). Warunki te są charakterystyczne dla betonu we wnętrzu elementów, jak również dla betonu w elementach poddanych ochronie powłokowej.

Do oceny głębokości karbonatyzacji wykorzystano metodę opisaną w normie PN-EN 13295, z fenoloftaleiną jako wskaźnikiem.

Samples used to examine the carbonation depth were prepared according to three procedures:

- Storage in water at 20°C for 6 days (plus 1 day in the formwork) and for 21 days in the air at RH = 60 ± 10% and at the temperature of 20 ± 2°C (conditions prevailing in the laboratory). These conditions may be considered characteristic for intensive curing in construction site conditions.
- Storage in water at 20°C for 27 days (plus 1 day in the formwork) and for 14 days in the air at RH = 60 ± 10% and at temperature of 20 ± 2°C (conditions prevailing in the laboratory). These conditions can be referred to as intensive curing. The time the samples are stored in laboratory conditions results from the procedure of their preparation for carbonation tests, i.e. reducing the moisture level of samples to ensure conditions favourable for carbonation from the beginning of their exposure to CO₂.
- Storage in water at 20°C for 180 days (plus 1 day in the formwork) and for 14 days in the air at RH = 60 ± 10% and at the temperature of 20 ± 2°C (conditions prevailing in the laboratory). These conditions are characteristic for concrete inside structures as well as for concrete in structures covered with protective coatings.

The depth of carbonation was assessed using the method described in the standard PN-EN 13295, with phenolphthalein as the marker.

Apart from the carbonation tests of these samples of cement mortars prepared according to the three procedures A,B,C, the porosity

Oprócz badań głębokości karbonatyzacji próbek zapraw cementowych przygotowanych w opisany sposób dla wskazanych stosunków w/c, przeprowadzono także badania porowatości zapraw metodą porozymetrii rtęciowej. Do badań wykorzystano próbki o stosunku w/c = 0,45 oraz 0,55, przygotowywane według metody C, ze zmianą polegającą na skróceniu czasu przechowywania próbek w wodzie, do 120 dni. Wyniki tych badań wykorzystano w ocenie wpływu stosunku w/c oraz składu cementu na szybkość procesu karbonatyzacji. Bezpośrednio przed oznaczeniem porowatości próbki suszono do stałej masy w temperaturze 105 °C.

W zaprawach wykonanych z cementów CEM V i CEM II/B-V, poddanych krótkiej pielęgnacji w wodzie – to znaczy metodą A, już po 112 dniach ekspozycji w środowisku CO₂, głębokość karbonatyzacji była zbliżona do 20 mm. Z uwagi na wymiar przekroju stosowanych próbek, wyników tych nie uwzględniano w dokonywanych analizach.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Szybkość karbonatyzacji

W oparciu o wyniki pomiarów głębokości strefy skarbonatyzowanej, po różnym czasie przebywania próbek w komorze klimatycznej o stężeniu CO₂ wynoszącym 1%, przy WW = 60% i w temperaturze 20°C, wyznaczono współczynnik szybkości karbonatyzacji "K", wykorzystując zależność:

$$D = K \cdot t^{0.5} \quad [1]$$

gdzie: D – głębokość karbonatyzacji, mm; K – współczynnik szybkości karbonatyzacji, mm/rok^{0.5} oraz t – czas ekspozycji w środowisku o podwyższonym stężeniu CO₂, w latach.

Na rysunku 1 pokazano metodę wyznaczania współczynnika K w oparciu o uzyskane wyniki pomiarów. W obliczeniach założono, że w chwili rozpoczęcia badań, to jest dla czasu $t = 0$, głębokość karbonatyzacji wynosiła 0 mm. Pokazane na rysunku 1 wyniki dotyczą zapraw normowych o stosunku w/c = 0,5, przygotowanych metodą B.

Stosując takie podejście, współczynniki K wyznaczono dla zapraw z poszczególnych cementów, przy różnym stosunku w/c. Wyniki pokazano w formie krzywych na trzech rysunkach, uwzględniających odpowiednio sposób przygotowania próbek A, B i C (metoda A – rys. 2, metoda B – rys. 3, metoda C – rys. 4). Dla poszczególnych cementów punkty te układają się w zasadzie na liniach prostych, co potwierdza wzrost współczynnika szybkości karbonatyzacji ze zwiększaniem stosunku w/c.

Podane na rysunku 2 wyniki uzyskane z analizy badań próbek przygotowanych metodą A pokazują, że zaprawa z cementu CEM I 42,5 R ma najmniejszą szybkość karbonatyzacji w badanym zakresie stosunku w/c. Zaprawa z cementu CEM V/A wykazuje nieco większą szybkość karbonatyzacji, aczkolwiek zbliżoną do zaprawy z drugiego cementu wzorcowego, CEM II/B-V. Zatem, zastąpienie w cemencie CEM V/A około 20% klinkieru taką samą ilością żużla,

was also examined, using mercury porosimetry. The samples for tests had the w/c ratios of 0.45 and 0.55 prepared according to the procedure C, modified by shortening the duration of water curing to 120 days. The results of this examination were used to assess the influence of the w/c ratio and cement composition on the rate of carbonation. Before the porosity measurements, the samples were dried to a constant mass at the temperature of 105°C.

For mortars produced of cements CEM V and CEM II/B-V and subjected to short-term curing in water (procedure A), the carbonation depth was close to 20 mm already after 112 days of exposure to a CO₂ environment. Because of the size of the cross-section of the samples used, these results were excluded from the analyses.

3. Research results and discussion

3.1. Carbonation rate

Based on results of measurements of the carbonated zone depth after various storing time of the samples in the climatic chamber in which the CO₂ concentration amounted to 1%, the RH to 60% and the temperature to 20°C, the carbonation rate coefficient K was determined using the following relationship:

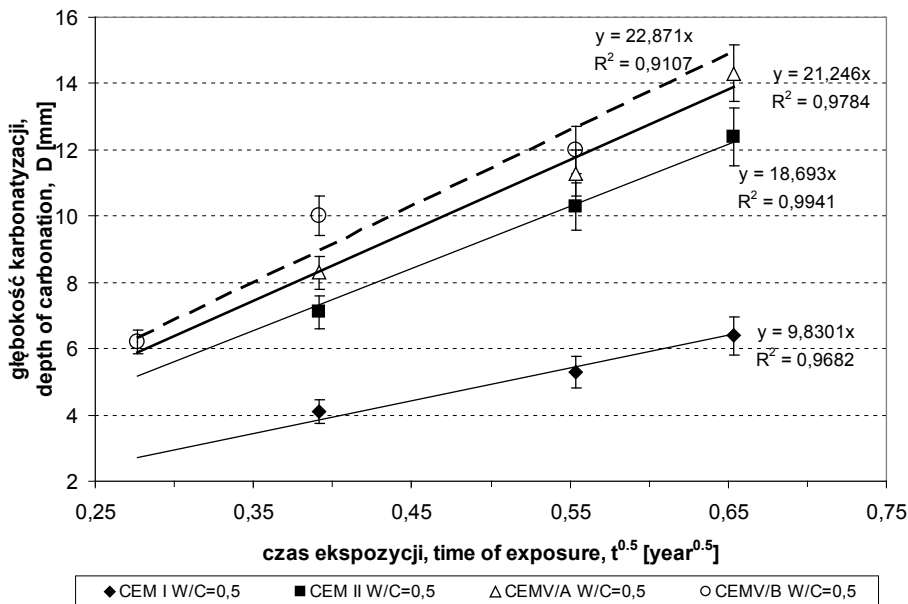
$$D = K \cdot t^{0.5} \quad [1]$$

where: D – carbonation depth in mm; K – carbonation rate coefficient, mm/year^{0.5} and t – time of exposure to an environment with high CO₂ concentration, in years.

Figure 1 shows an example of determining the K coefficient based on the measurement results. In the calculations it was assumed that at the time when the examination started, i.e. at time $t = 0$, the carbonation depth was 0 mm. The results shown in Figure 1 concern standard mortars with the w/c ratio = 0.5, prepared according to procedure B.

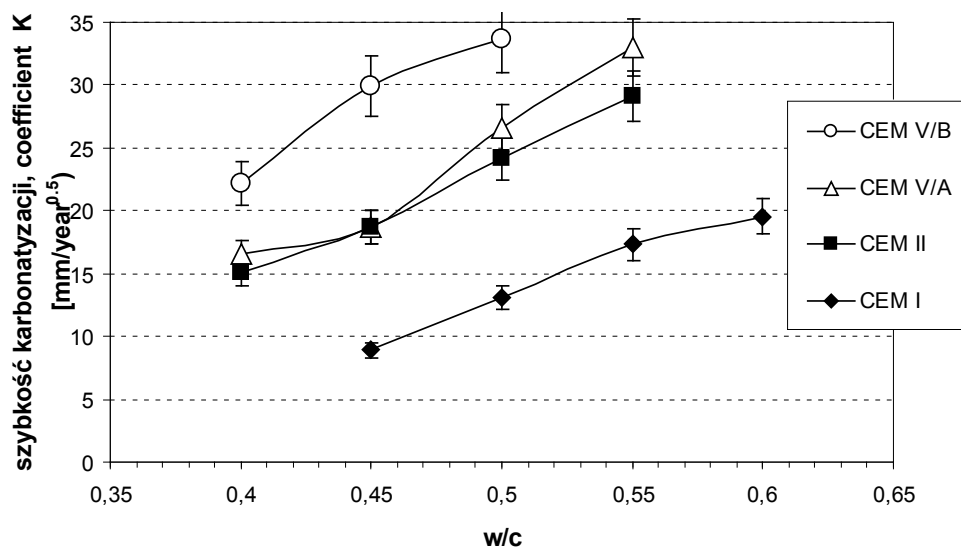
In this approach, the K coefficients were determined for mortars made of particular cements of various w/c ratios. Results are shown as curves in three figures, showing, respectively, the preparation of samples according to procedures A (Fig. 2.), B (Fig. 3) and C (Fig.4). For particular cements, these points generally lie along straight lines, confirming that the carbonation rate coefficient rises accordingly the w/c ratio of the mortar.

The changes of K coefficient found on the basis of the test results for samples prepared according to procedure A was presented on Fig. 2. The mortar of CEM 1 42.5 R cement has the slowest carbonation rate in the examined range of the w/c ratios. The rate of the carbonation for the mortar made of the CEM V/A cement is slightly faster, similarly to that made of the second reference cement – CEM II/B-V. Hence replacing 20% of clinker in the CEM V/A cement with the same quantity of slag does not have a major impact on the carbonation rate of mortar from cement CEM II/B-V. Much higher carbonation rate coefficients were found in mortars made of the CEM V/B cement, regardless of the w/c ratio. This is probably due to changes in the microstructure of hardened mortars made



Rys. 1. Przykłady wyznaczenia współczynnika K zapraw normowych ($w/c = 0,5$), przygotowanych metodą B

Fig. 1. Examples of the K coefficient determination for standard mortars ($w/c = 0.5$), prepared according to procedure B



Rys. 2. Współczynnik szybkości karbonatyzacji K zapraw przygotowanych metodą A w funkcji stosunku w/c

Fig. 2. The K carbonation rate coefficient of mortars prepared according to the procedure A as a function of the w/c ratio

w porównaniu do cementu CEM II/B-V, nie ma dużego wpływu na szybkość karbonatyzacji. Znacznie większe wartości współczynnika szybkości karbonatyzacji obserwuje się w przypadku zapraw z cementu CEM V/B i to niezależnie od stosunku w/c . Prawdopodobnie wynika to głównie ze zmian mikrostruktury zaprawy związanych z mniejszym udziałem klinkieru [udział CEM I 42,5 R- 30% mas.]. Powoduje to znaczne zmniejszenie wytrzymałości zaprawy po 2, 7, a nawet po 28 dniach twardnienia, w stosunku do pozostałych badanych cementów.

with a lower share of clinker [a 30% content of CEM I 42.5 R by mass]. This leads to a significant reduction of mortar strength after 2, 7 and even 28 days of hardening compared to other cements examined.

The results obtained show a drastic impact of the w/c ratio on the carbonation rate. For CEM V cements to reach a carbonation rate similar to that of reference cements, a lower w/c ratio must be applied. In the case of the CEM V/A cement, obtaining a carbonation rate comparable to that of a mortar made of the CEM II/B-V cement requires reducing the w/c ratio by some 0.05. For a mortar made with the CEM V/B cement, the w/c ratio should be lowered by 0.10.

Much better parameters describing the carbonation rate are found for mortars made of CEM V and prepared according to the B procedure (27 days of water curing, but only 6 days in the procedure A). The dependence of the K carbonation rate coefficient on the w/c for mortars curing in these conditions is presented in Figure 3. Extending the duration of curing in water from 6 to 27 days reduces the K carbonation rate coefficient of cement mortars by 25%-40%. A particularly favourable reduction of the K coefficient is observed for the mortar of the CEM V/B cement. The K coefficient of mortars made of this cement drops even lower than in the case of mortars from cements CEM V/A and CEM II/B-V having the same w/c ratio, but prepared according to procedure A (6 days of curing in water).

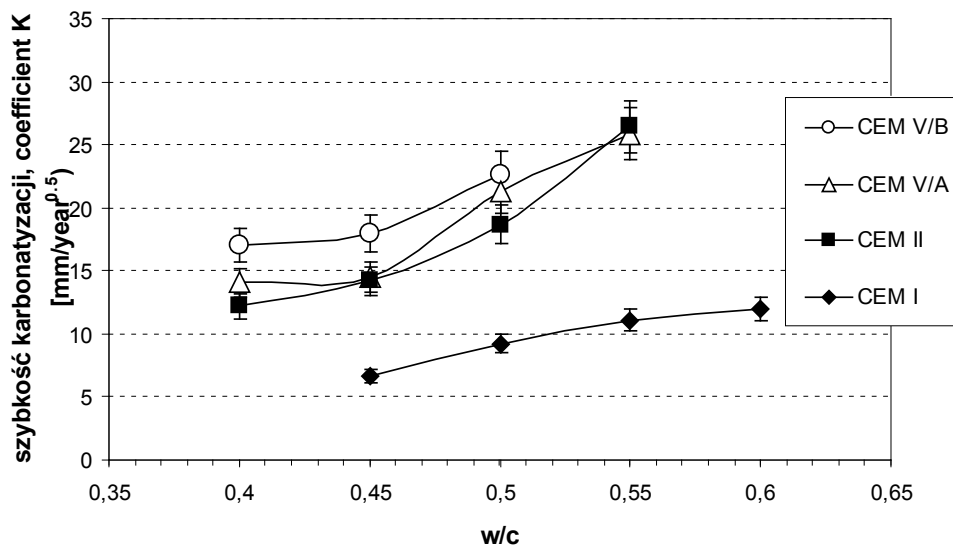
Curing the samples according to the B procedure means that cement mortars of CEM V/A binder achieve a carbonation rate comparable to that of the mortar from the CEM II/B-V cement. For the same w/c ratios, mortars of CEM V/B cement show the higher carbonation rate than the remaining mortars, but when it is compared with results obtained for samples prepared according to the A procedure, the differences of the K coefficient are smaller. Hence, in the case of the mortars from CEM V/A cement it is not necessary to adjust the w/c ratio to obtain the same carbonation rate as in the case of cement CEM II/B-V mortars. For the CEM V/B cement, the w/c adjustment to achieve a carbona-

Uzyskane wyniki wskazują na bardzo duży wpływ stosunku w/c na szybkość karbonatyzacji. Uzyskanie przez cementy CEM V podobnej szybkości karbonatyzacji jak w przypadku cementów odniesienia wymaga stosowania mniejszego stosunku w/c. W przypadku CEM V/A uzyskanie szybkości karbonatyzacji porównywalnej z zaprawą z cementu CEM II/B-V, wymaga zmniejszenia stosunku w/c o około 0,05. Natomiast w przypadku zaprawy z cementu CEM V/B stosunek w/c powinien być zmniejszony nawet o 0,10.

Znacznie korzystniejszą szybkość karbonatyzacji uzyskują zaprawy z cementów CEM V przygotowane metodą B (27 dni dojrzewania w wodzie, wobec 6 dni w metodzie A). Zależność współczynnika szybkości karbonatyzacji K od w/c dla zapraw dojrzewających w tych warunkach pokazano na rysunku 3.

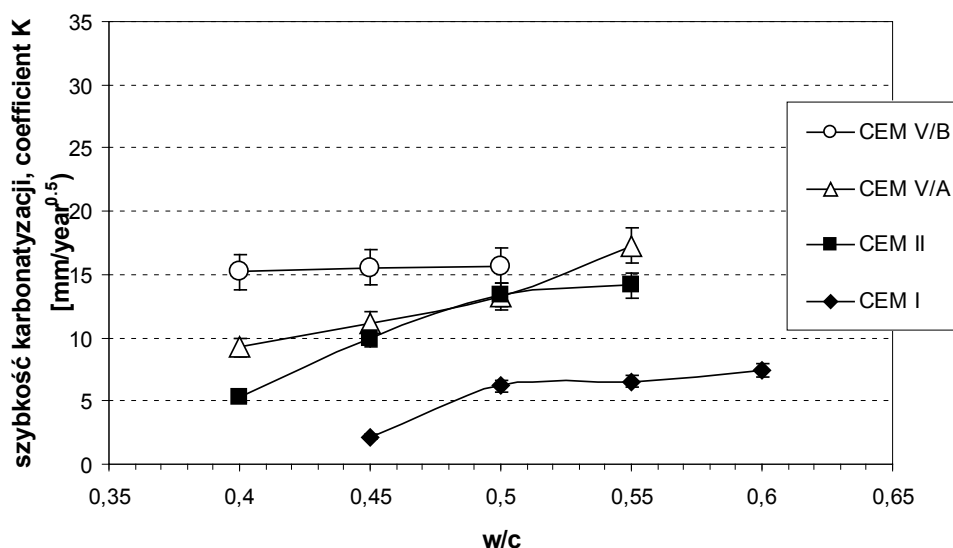
Wydłużenie czasu pielęgnacji w wodzie z 6 do 27 dni powoduje zmniejszenie współczynników szybkości karbonatyzacji K zapraw cementowych o 25-40%. Szczególnie korzystne zmniejszenie współczynnika K uzyskuje się w przypadku zaprawy z cementu CEM V/B. Współczynnik K zapraw z tego cementu osiąga nawet mniejszą wartość niż w przypadku zapraw z cementów CEM V/A i CEM II/B-V o tym samym stosunku w/c, lecz przygotowanych metodą A (6 dni pielęgnacji w wodzie).

Przygotowanie próbek do badań metodą B powoduje uzyskanie przez zaprawy cementowe na spoiwie CEM V/A porównywalnej szybkości karbonatyzacji z zaprawą na cemencie CEM II/B-V. Zaprawy z cementu CEM V/B wykazują dla tego samego stosunku w/c większą szybkość karbonatyzacji niż pozostałe zaprawy, jednak w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla próbek przygotowanych metodą A występuje zmniejszenie różnic wartości wyznaczanego współczynnika K. Nie ma zatem konieczności korygowania stosunku w/c w przypadku zapraw z cementu CEM V/A, w celu uzyskanie takiej szybkości karbonatyzacji jak dla zapraw z cementu CEM II/B-V. W przypadku cementu CEM V/B, w celu uzyskania porównywalnej z cementem CEM II/B-V szybkości karbonatyzacji, trzeba zmniejszyć stosunek w/c co najmniej o 0,03.



Rys. 3. Współczynnik szybkości karbonatyzacji K zapraw przygotowanych metodą B w funkcji stosunku w/c

Fig. 3. The K carbonation rate coefficient of mortars prepared according to the procedure B as a function of the w/c ratio



Rys. 4. Współczynnik szybkości karbonatyzacji K zapraw przygotowanych metodą C w funkcji stosunku w/c

Fig. 4. The K carbonation rate coefficient of mortars prepared according to the procedure C, as a function of the w/c ratio

tion rate comparable to that of the CEM II/B-V cement consists in reducing the w/c ratio by at least of 0.03.

Curing cement mortars in water for 180 days before the carbonation tests (the C procedure of sample preparation) leads to a significant decrease of their K carbonation rate coefficient compared to samples cured in water for a shorter time. The CEM V/A cement mortar carbonates slightly faster than that of the cement CEM II/B-V, but this rate can be decreased by reducing the w/c ratio by no more than 0.05. The results are shown in Figure 4.

Przechowywanie zapraw cementowych w wodzie przez 180 dni przed rozpoczęciem badań w karbonatacji (przygotowanie próbek metodą C) powoduje znaczne zmniejszenie współczynnika szybkości karbonatacji K , w stosunku do próbek krócej pielęgnowanych w wodzie. Cement CEM V/A wykazuje nieco większą w stosunku do cementu CEM II/B-V szybkość karbonatacji, którą można zmniejszyć obniżając stosunek w/c maksymalnie o 0,05. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4.

3.2. Porowatość zapraw

Kumulacyjna krzywa porowatości zapraw cementowych o stosunku w/c = 0,55 (rys. 5), uzyskana dla próbek dojrzewających w wodzie przez 120 dni pokazuje, że najmniejszą sumaryczną objętością porów ma zaprawa z cementu referencyjnego CEM I, a następnie zaprawa z cementu CEM II/B-V. Zaprawy z cementów CEM V/A i CEM V/B o w/c = 0,55 mają porowatość większą o ponad 50 % od zaprawy z cementu CEM I. Równocześnie, sumaryczna objętość porów w tych zaprawach jest większa od porowatości zaprawy z cementu CEM II/B-V odpowiednio o 15% i 30%. Zestawienie objętości porów w wybranych zakresach wymiarów umownych średnic przedstawione w tabelicy 4 pokazuje, że ze wzrostem udziału dodatków mineralnych w cementach obserwuje się wzrost objętości zarówno porów żelowych (o umownej średnicy < 10 nm) jak również porów kapilarnych drobnych i średnich (w zakresie wielkości 10-100 nm). Objętość porów żelowych w zaprawie z cementu CEM V/A jest prawie dwukrotnie większa niż w zaprawie wykonanej na cementie CEM I, i równocześnie większa jedynie o 15% niż w zaprawie z cementu CEM II/B-V. Największą objętość porów < 10 nm wykazuje zaprawa z cementu CEM V/B; o 60% więcej niż w przypadku zaprawy z cementu CEM II/B-V i 170% więcej niż w zaprawie z cementu CEM I. Mniejszy udział klinkieru w cementach CEM V wpływa również na uzyskanie większej sumarycznej objętości porów kapilarnych, w tym także większą objętość porów kapilarnych drobnych i średnich, w porównaniu do cementów CEM I i CEM II/B-V. Zmniejszenie stosunku w/c o 0,10, to jest z w/c = 0,55 do 0,45, powoduje zmniejszenie sumarycznej porowatości zapraw. Najmniejszą zmianę porowatości wykazała zaprawa z cementu CEM I, około 10% wartości oznaczonej dla zaprawy o w/c = 0,55. Natomiast zmniejszenie o około 20% porowatości znaleziono w przypadku zaprawy z cementu CEM V/B. Zmiana stosunku w/c z 0,55 na 0,45 dała najkorzystniejszy efekt zmniejszenia sumarycznej objętości porów (o około 25%) w przypadku cementu CEM V/A oraz cementu referencyjnego CEM II/B-V. W wartościach bezwzględnych (w cm^3/g), zmniejszenie sumarycznej porowatości cementów zawierających dodatki było nawet czterokrotnie większe niż w przypadku cementu CEM I.

Prezentowane w tabelicy 4 zestawienie objętości porów w zaprawach wskazuje na podobne zależności pomiędzy udziałem porów o różnych wymiarach, niezależnie od zastosowanego stosunku w/c (0,55 i 0,45). Zmniejszenie stosunku w/c w małym stopniu wpłynęło na zmianę objętości porów żelowych i porów kapilarnych drobnych, natomiast w największym stopniu spowodowało zmniejszenie objętości porów kapilarnych średnich. Zmniejszenie objętości tych porów w cementie CEM V/A stanowi około

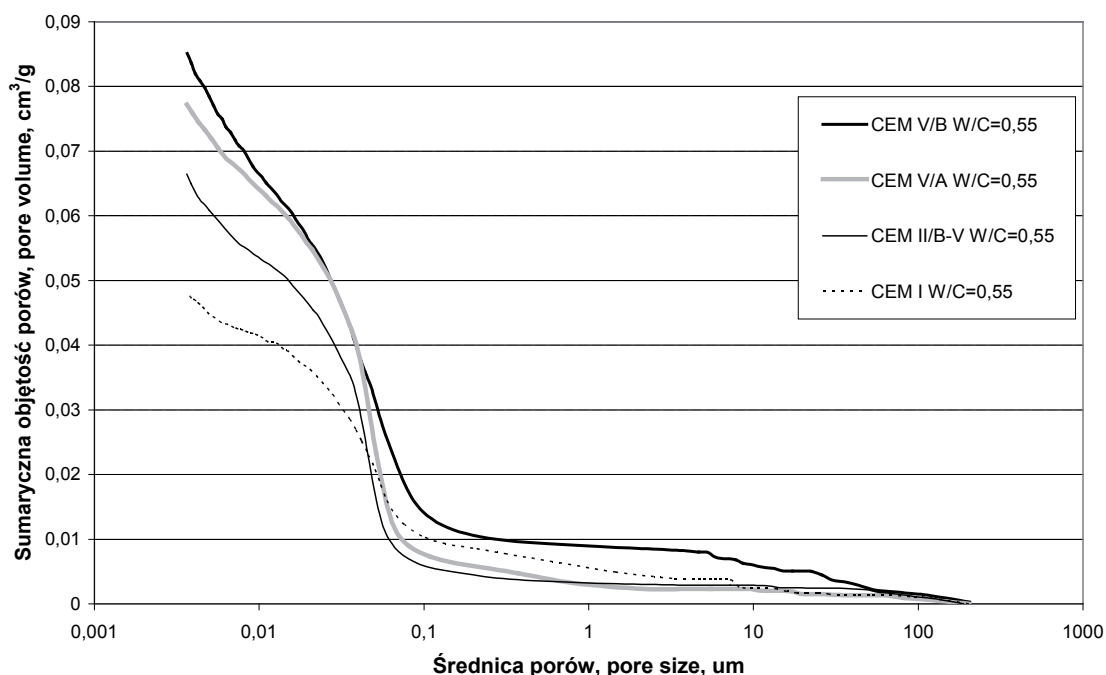
3.2. Mortar porosity

The cumulative porosity curve of cement mortars with the w/c ratio of 0.55 (Fig. 5) plotted for samples cured in water for 120 days shows that the mortar of CEM I reference cement has the lowest total volume of pores, followed by the mortar from cement CEM II/B-V. Mortars of CEM V/A and CEM V/B cements at the w/c ratio of 0.55 have the higher porosity by 50% or more than the mortar made of cement CEM I. At the same time, the total volume of pores in these mortars is, respectively, 15% and 30% higher than the porosity of the mortar made of the CEM II/B-V cement. In table 4 the volume of pores from selected intervals of conventional diameters are shown, which demonstrates that as the content of mineral additions in cements is rising, the volume of both gel pores (with the conventional diameter < 10 nm) and of small and medium capillary pores (within the size interval of 10 nm – 100 nm) are also increasing. The volume of gel pores in the mortar of CEM V/A cement is almost twice higher than in the case of mortar made of CEM I cement, but is only 15% greater than in the mortar made with the cement CEM II/B-V. The greatest volume of pores under 10 nm was detected in the mortar of cement CEM V/B: it was 60% higher than in the mortar made of CEM II/B-V cement and 170% than in the mortar of cement CEM I. The lower proportion of clinker in CEM V cements also causes the higher total volume of capillary pores, including a greater volume of small and medium capillary pores, than in the case of cements CEM I and CEM II/B-V.

The reduction of the w/c ratio by 0.10, i.e. from 0.55 to 0.45, causes the total porosity of mortars to drop. The greatest porosity change was found for the mortar of the CEM I cement, equal about 10% of the value determined for the mortar with the w/c of 0.55. In the case of the mortar of cement CEM V/B, the porosity decreased of some 20%. Bringing the w/c ratio down from 0.55 to 0.45 yielded the best result in reducing the total volume of pores (by approximately 25%) in the case of the CEM V/A cement and the reference cement CEM II/B-V. In absolute values (cm^3/g), the reduction of the total porosity of cements containing additions was even four times higher than in the case of CEM I.

In Table 4, the volume of pores in mortars are shown, which gives the similar relationships between the share of pores of various dimensions, irrespective of the w/c (0.55 and 0.45). The lowering of w/c ratio has only a little impact on the change of the gel pores volume and small capillary pores, but high effect on the reduction of medium capillary pores volume. The decrease in the volume of these pores in the case of cement CEM V/A is of approximately 80% of the porosity change brought about by lowering the w/c ratio. Similar relationships apply to mortars made of the reference cements CEM I and CEM II/B-V.

Linear relation between carbonation coefficient rate and total porosity of the mortars can be found (Fig. 6). Significant relation between these parameters for samples prepared according to procedure C (and similar conditions of samples curing before porosity tests) practically does not depend from type of cement and w/c ratio.



Rys. 5. Krzywa kumulacyjna porowatości zapraw cementowych o stosunku w/c = 0,55, po 120 dniach dojrzewania w wodzie

Fig. 5. The cumulative porosity curve of cement mortars with the w/c ratio of 0.55, after 120 days of curing in water

80% redukcji porowatości, wynikającej ze zmniejszenia stosunku w/c. Podobne zmiany wykazują zaprawy z cementów referencyjnych CEM I i CEM II/B-V.

Na rysunku 6 przedstawiono liniową zależność współczynników szybkości karbonatacji od sumarycznej porowatości zapraw. Wyraźny związek tych dwóch parametrów dla serii zapraw przygotowanych metodą C (i zbliżone warunki dojrzewania dla próbek poddanych ocenie porowatości) praktycznie nie zależy od rodzaju użytego cementu, jak również stosunku w/c zapraw.

4. Summary

The results of the laboratory tests of measurements of the rate of cement mortars carbonation in laboratory conditions and in higher CO₂ concentrations. In practice, the carbonation of concrete elements and mortars will be slower and the corresponding values of the K coefficient will be lower.

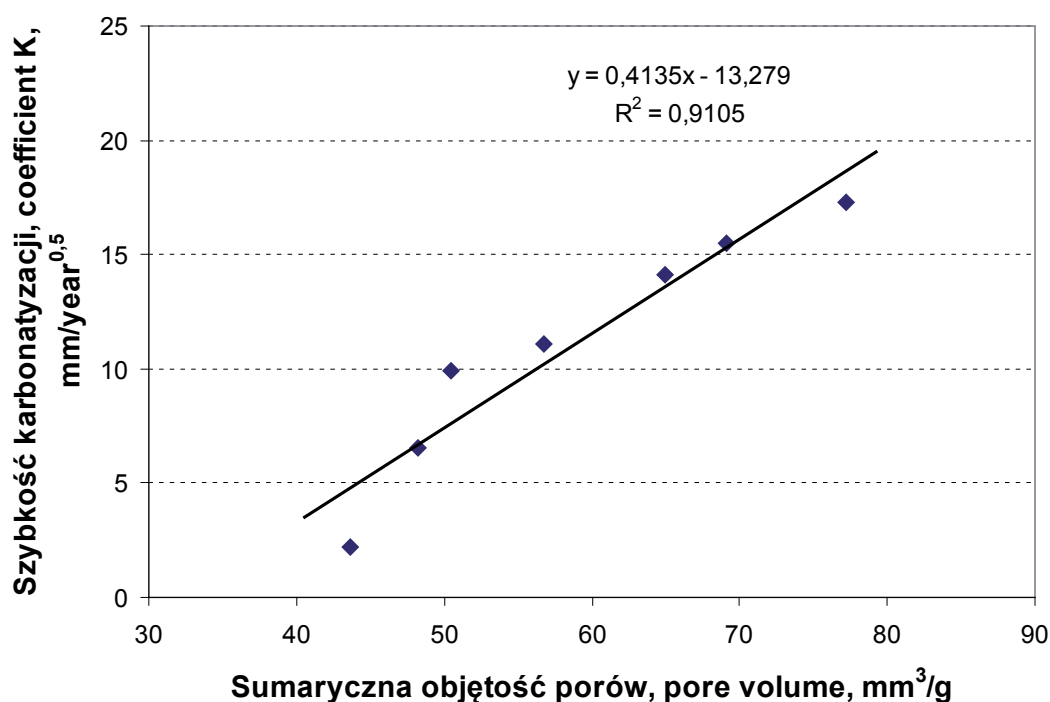
This research work has allowed to show that the use of CEM V/A cements will only slightly accelerate the carbonation of mortars (and hence probably also of concretes) compared to the cement CEM

Tablica 4 / Table 4

POROWATOŚĆ ZAPRAW CEMENTOWYCH O STOSUNKU W/C RÓWNYM 0,55 I 0,45 PO 120 DNIACH DOJRZEWANIA W WODZIE

THE POROSITY OF CEMENT MORTARS WITH THE W/C RATIO OF 0.55 AND 0.45 AFTER 120 DAYS OF CURING IN WATER

Cement	Stosunek w/c w/c ratio	Porowatość zapraw (objętość porów), mm ³ /g Mortar porosity (pore volume), mm ³ /g				
		Sumaryczna objętość porów Total pore volume	Pory < 10 nm (żelowe) Pores < 10 nm (gel)	Pory 10-25 nm (drobne pory kapilarne) 10-25 nm pores (small capillary pores)	Pory 25-100 nm (średnie pory kapilarne) 25-100 nm pores (medium capillary pores)	Pory > 100 nm (duże pory kapilarne) Pores > 100 nm (large capillary pores)
CEM V/A	0,55	77,2	13,2	12,2	44,5	7,3
CEM V/B		85,1	18,4	14,9	38,2	13,6
CEM II/B-V		65,0	11,4	10,4	37,5	5,7
CEM I		48,2	6,7	7,5	23,5	10,5
CEM V/A	0,45	56,7	13,0	11,5	29,0	3,2
CEM V/B		69,1	17,2	13,7	31,1	7,1
CEM II/B-V		50,5	8,3	9,1	26,0	7,1
CEM I		43,6	4,3	7,1	19,7	12,5



Rys. 6. Zależność współczynnika szybkości karbonatyzacji od sumarycznej objętości porów w próbkach przygotowanych metodą C (120 dni dojrzewania w wodzie w przypadku próbek podanych ocenie porowatości)

Rys. 6. The K carbonation rate coefficient of mortars prepared according to the procedure C as a function of the cumulative porosity mortars after 120 days of curing in water

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań odnoszą się do warunków laboratoryjnych i pomiarów szybkości karbonatyzacji zapraw cementowych prowadzonych w warunkach zwiększonego stężenia CO_2 . W praktyce, procesy karbonatyzacji elementów betonowych i zapraw będą zachodzić wolniej i będą im odpowiadać mniejsze wartości współczynnika K.

Praca pozwoliła na wykazanie, że stosowanie cementów CEM V/A tylko w niewielkim stopniu powoduje przyspieszenie procesu karbonatyzacji zapraw (a więc prawdopodobnie także betonów), w porównaniu do cementu CEM II/B-V. W przypadku cementu CEM V/A można uzyskać szybkość karbonatyzacji zbliżoną do obserwowanej w przypadku zapraw z cementu CEM II/B-V, głównie przez zmniejszanie stosunku w/c o $\leq 0,05$. Uzyskanie szybkości karbonatyzacji zaprawy z cementu CEM V/A porównywalnej z zaprawą z cementu CEM I wymaga zmniejszenia stosunku w/c o 0,10. O porównywalną wartość należałoby zmniejszać także stosunek w/c drugiego cementu referencyjnego – CEM II/B-V.

Bardzo korzystnie na zmniejszenie szybkości karbonatyzacji zapraw z cementów CEM V wpływa wydłużenie czasu pielęgnacji w wodzie.

Wyniki badań porowatości zapraw dojrzewających w wodzie jednoznacznie wskazują na związek porowatości zapraw z szybkością ich karbonatyzacji. Badania wykazały także, że zmniejszeniu stosunku w/c towarzyszy zmniejszenie porowatości, szczególnie w zakresie porów kapilarnych średnich (25-100nm).

II/B-V. In the case of cement CEM V/A, a carbonation rate close to that observed for mortars with the CEM II/B-V cement can be achieved, mainly by reducing the w/c ratio by ≤ 0.05 . Achieving a carbonation rate of a CEM V/A cement mortar comparable to that of a cement CEM I mortar requires the reduction of w/c ratio by more than 0.10. The reduction of the w/c for the second reference cement – CEM II/B-V – should also be comparable.

Extending the duration water curing contributes very well to reduce the carbonation rate of mortars of CEM V cements.

The results of porosity measurements of mortars cured in water clearly show the relationship between their porosity and carbonation rate.

This research has also proven that the reduction of the w/c ratio is accompanied with the drop of porosity, particularly within the range of medium capillary pores (25 nm – 100 nm). When the w/c ratio is modified, mortars made of CEM V cements exhibit practically no change in the volume of gel pores and small capillary ones.

The use of the CEM V/B cement leads to mortars carbonating much faster than those with the CEM V/A cement and with reference cements, i.e. CEM II/B-V and CEM I. It is much harder to slow down the carbonation of mortars made of the CEM V/B cement to the level typical for CEM II/B-V mortar, as it requires reducing the w/c ratio by as much as 0.10, i.e. much more than in the case of cement CEM V/A. The fast carbonation of mortars made with CEM V/B cements, relative to reference cements and the CEM V/A cement, is clearly associated with their high total porosity.

Zaprawy z cementów CEM V, przy zmianie stosunku w/c, praktycznie nie wykazują zmian w zakresie objętości porów żelowych i drobnych porów kapilarnych. Stosowanie cementu CEM V/B prowadzi do uzyskania zapraw o znacznie większej szybkości karbonatyzacji w stosunku do cementu CEM V/A, jak również cementów odniesienia, to jest CEM II/B-V i CEM I.

Zmniejszenie szybkości karbonatyzacji zapraw z cementu CEM V/B do poziomu typowego dla zapraw z cementu CEM II/B-V jest o wiele trudniejsze, bowiem wymaga zmniejszenia stosunku w/c nawet o 0,10, zatem znacznie większego niż w przypadku cementu CEM V/A. Duża szybkość karbonatyzacji zapraw z cementów CEM V/B w porównaniu z cementami odniesienia, jak również cementem CEM V/A ma wyraźny związek z ich dużą porowatością ogólną.

Prezentowane w niniejszej publikacji badania były finansowane z funduszy przeznaczonych na realizację projektu badawczego nr NN506430936.

The research presented in this publication was financed with funds designated for implementing research project no. NN506430936.

Literatura / References

1. A. M. Neville, Właściwości betonu, czwarta edycja, Polski Cement, Kraków 2000.
2. W. Jackiewicz-Rek, P. Woyciechowski, Ocena podatności na karbonatyzację napowietrzonych betonów z dużą zawartością popiołu. Cement Wapno Beton, **5**, 249-256 (2011).
3. X.-Y. Wang, H.-S. Lee, A model for predicting the carbonation depth of concrete containing low-calcium fly ash. Constr. Build. Mat., **23**, 725-733 (2009).
4. M. I. Khan, C. J. Lynsdale, Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. Cem. Concr. Res., **32**, 123-131 (2002).
5. P. Pipilikaki, M. Katsioti, Constr. Build. Mat., **23**, 2246-2250 (2009).
5. J. Deja, Carbonation aspect of alkali activated slag mortars and concretes. Silicates Industriels, **67**, 37-42 (2002).