

Odporność betonów z cementów z dodatkami mineralnymi na zamrażanie w obecności 3% roztworu NaCl

Resistance of cements with mineral addition to freezing in the presence of NaCl solution

1. Wstęp

Betonowe nawierzchnie drogowe i mosty, które narażone są na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, posypywane są często środkami odladzającymi w celu usunięcia z nich śniegu i lodu. Najczęściej stosowanymi środkami odladzającymi jest chlorek sodu i chlorek wapnia. Sole te mają bardzo niekorzystny wpływ na beton, co przejawia się głównie łuszczeniem jego warstw powierzchniowych.

Działanie roztworów soli prowadzi do znacznie poważniejszych uszkodzeń zamrażanego i rozmrażanego betonu niż w przypadku czystej wody. Przy stosowaniu soli odmrażających, część tych soli po rozpuszczeniu wnika w warstwy powierzchniowe betonu. Pod wpływem gradientu stężeń przenikają one w głąb betonu, a ciśnienie osmotyczne wywołuje migrację wody w kierunku przeciwnym, czyli do górnej powierzchni betonu. Porowaty zaczyn cementowy, pozostający w kontakcie z wilgotnym powietrzem i nasyconym roztworem soli osiąga wówczas wyższy stopień nasycenia wodą (1). Obniża to jego odporność na zamrażanie i rozmrażanie.

Szkodliwe działanie zamrażania i rozmrażania na beton jest zwiększone w przypadku stosowania środków odladzających. Rozpoczyna się uszkodzeniami warstw powierzchniowych i postępuje aż do całkowitego zniszczenia konstrukcji betonowej (2). Istotny jest również fakt, że największe uszkodzenia betonu następują wówczas, gdy jest on narażony na działanie roztworów soli o stosunkowo niskich stężeniach, około 2-4% (rysunek 1 (3)).

Wielu autorów stwierdza, że stosowanie środków napowietrzających jest najlepszym sposobem na zapewnienie odpowiedniej mrozoodporności betonu (2, 4-5). Napowietrzony beton zawiera pęcherzyki o wielkości około 0,05–1,25 mm (6). Zwiększa się także udział dużych pustek powietrznych (6). Istotnym czynnikiem przy napowietrzaniu jest także odległość pomiędzy pęcherzykami powietrza. Uważa się, że najlepsze wyniki są osią-

1. Introduction

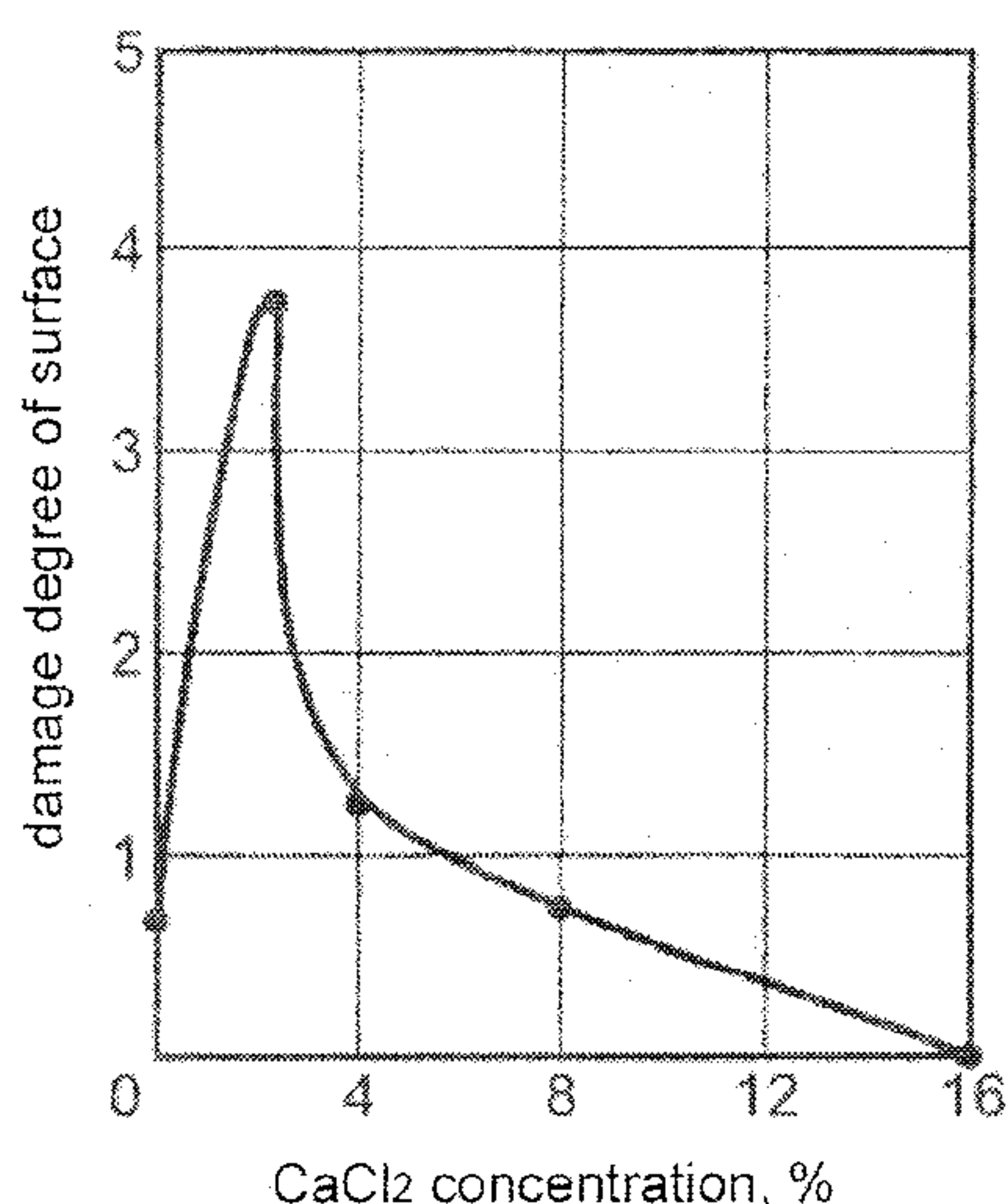
Concrete roads as well as bridges, which are exposed to cyclic freezing and thawing, are also powdered with deicing agents for snow and ice removing. Sodium and calcium chlorides are the most frequently used deicing agents. These salts have very aggressive influence on concrete and cause its surface scaling.

The action of salt solutions results in much stronger damages during freezing and thawing than in case of pure water. The deicing salts, after dissolution, migrate to the surface layer of concrete. Under the concentration gradient they migrate to the interior volume of concrete and the osmotic pressure causes water migration in the opposite direction, i.e. to the surface of concrete. The porous cement paste, being in contact with atmosphere and saturated salt solution, reaches a higher degree of water saturation (1). It decreases its resistance to freezing and thawing.

The destruction action of freezing and thawing to concrete is enhanced in the presence of deicing agents and it begins with surface scaling and ends with the total destruction of the concrete construction (2). The strongest concrete damage takes place when the chlorides concentration is relatively low and equals 2–4% (fig. 1) (3).

Many authors state that the use of air entraining agents is the best method to ensure good frost resistance of concrete (2, 4, 5). Air entrained concrete contains pores of the diameter of 0.05–1.25 mm (6). The content of big air voids is also increased (6). The space factor is also an important factor of air entrained concrete, i.e. distance between the air voids. There is a general opinion that the space factor should be 200–250 μm (2). This space factor ensures an effective interruption of the capillary pores system in the hardened cement matrix.

The corrosive action of frost against concrete is included in the PN-EN 206-1:2003 Standard (7) as one of six fundamental



Rys. 1. Wpływ stężenia roztworu CaCl₂ na stopień uszkodzenia powierzchni betonu (3)

Fig. 1. Influence of CaCl₂ solution concentration on degree of surface damage of concrete (3)

gane zwykle przy odległościach około 200–250 μm (2). Taki rozstaw pęcherzyków powietrznych zapewnia skuteczne przerywanie sieci porów kapilarnych w stwardniałej matrycy cementowej.

Korozyjne działanie mrozu na beton zostało ujęte w normie PN-EN 206-1:2003 (7) jako jedna z sześciu podstawowych klas ekspozycji. Zagrożenie betonu destrukcją uwzględniane jest w projektowaniu składu betonu poprzez ustalenie wymagań co do minimalnej zawartości cementu i klasy betonu oraz poprzez ograniczenie współczynnika wodno-cementowego. Uwzględniono ponadto napowietrzenie betonu oraz stosowanie kruszyw o dobrej odporności na działanie mrozu. Równocześnie rozrózniono oddziaływanie mrozu przy braku środków odładzających (klasa ekspozycji XF1, XF3) i w ich obecności (XF2, XF4).

Wspomniana norma nie zajmuje się jednakże doбором rodzaju cementu, co może mieć znaczny wpływ na trwałość betonu, szczególnie w przypadku stosowania środków odładzających. Potwierdza to literatura przedmiotu (8-10) jak również badania własne autora w tym zakresie (11). Wyniki badania odporności na działanie środków odładzających (11) wskazują na dużą odporność betonów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I. Przedmiotem licznych badań i dyskusji jest natomiast trwałość betonów wykonanych z cementów z dodatkami mineralnymi.

W niniejszym artykule porównano wyniki badań tego zagadnienia zarówno w przypadku cementów zawierających jeden dodatek jak i cementów wieloskładnikowych, z kilkoma dodatkami mineralnymi. Są to nowe rodzaje cementów zdefiniowane w normie europejskiej PN-EN 197-1:2002 (12). Odporność betonów z takich cementów na działanie soli odładzających oznaczono stosując europejską metodę badania CEN (13). Badaniami objęto szereg czynników ważnych w ocenie trwałości betonu, a mianowicie: współczynnik wodno-cementowy, warunki dojrzewania betonu i stosowanie środków napowietrzających. Zmiany tych czynników mogą mieć duży wpływ na proces niszczenia betonu wywołany działaniem soli odładzających i są uwzględniane w normie PN-EN 206-1:2003 (7) jako czynnik ochrony strukturalnej betonu.

2. Cementy stosowane w badaniach

W badaniach stosowano cementy sklasyfikowane w normie PN-EN 197-1:2002 (12), przygotowane w skali półtechnicznej. Cementy wykonano poprzez zmieszanie uprzednio zmielonych składników: klinkieru przemysłowego, odpowiednich dodatków oraz gipsu.

Badano cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M zawierające 33% dwóch lub trzech dodatków mineralnych; popiołu lotnego V, żużla wielkopieczowego S i wapienia LL. Drugim rodzajem badanego cementu był cement wieloskładnikowy CEM V/A zawierający 52% popiołu i żużla. Jako wzorce stosowano cement portlandzki CEM I oraz cementy zawierające jeden dodatek mineralny, CEM II/B-LL, CEM II/B-S, CEM II/B-V. Cementy wykonano z klinkieru przemysłowego o przeciętnym składzie fazowym: 61% C3S i 15% C2S oraz 8% C3A i 9% C4AF. Do produkcji cementów stosowano dodatki mineralne spełniające wymagania normy PN-EN 197-1:2002. Popiół krzemionkowy V zawierał około 2% węgla, a żużel wielkopieczowy S zawierał około 98% fazy szklistej.

Skład badanych cementów zestawiono w tabelicy 1. Wszystkie cementy wieloskładnikowe zawierały maksymalny, dopuszczalny w normie PN-EN 197-1 udział dodatku mineralnego.

Dane zawarte w tabelicy 2 potwierdzają, że przedmiotem badań były cementy wykazujące charakterystyczne dla poszczególnych

exposition classes. The possibility of destructive influence on concrete is taken into consideration during its designing by establishing requirements to the minimum cement content and concrete class and by decreasing water to the cement ratio. The air entrainment of concrete was also established as well as the use of aggregates of good frost resistance. Simultaneously, the application of deicing agents was taken into consideration namely: without deicing agents - classes XF1, XF3, with the use - classes XF2, XF4.

The above mentioned standard does not take into consideration the kind of cement which can have an important influence on concrete durability, especially in case of the deicing salts application. The confirmation of this opinion can be found in the literature (8-10) as well as in the author's own research (11). The results show a good behavior of concrete made of Portland cement CEM I. The durability of concrete made of cements with the mineral addition has been the subject of numerous investigations and discussions.

In this paper the results of investigations of this subject are presented as well as in case of cements with one addition or in case of composite cements with numerous additions. There are new kinds of composite cements defined in European Standard PN-EN 197-1:2003 (12). The resistance of concretes produced of these cements to deicing agents was examined using the method defined by CEN (13) in the project of European Standard. In the experiments several factors which can influence the concrete durability were investigated, namely: water to cement ratio, conditions of concrete curing and the use of air entrained agents. The changes of these factors can have great influence on the destruction process of concrete caused by deicing agents and are defined in the PN-EN 206-1:2003 Standard (7) as a factor of structural protection of concrete.

2. Cements used in experiments

In the experiments cements produced in semi industrial scale and defined in PN-EN 197-1:2002 Standard (12) were used. Cements were produced by mixing the previously ground components: industrial Portland cement clinker, mineral additions and gypsum.

Portland-composite cements CEM II/B-M containing 33% of two or three mineral additions: fly ash V, blastfurnace slag S and limestone LL were examined.

The second kind of examined cement consisted of composite cement CEM V/A, containing 52% of fly ash and slag. Portland cement CEM I and Portland-composite cements containing one mineral addition, namely CEM II/B-LL, CEM II/B-S, CEM II/B-V were used as a patterns. All cements were produced from one industrial Portland cement clinker of average mineral composition, namely: 61% C3S i 15% C2S, 8% C3A and 9% C4AF. All the applied mineral additions fulfilled the requirements of PN-EN 197-1:2002 Standard. Fly ash V contained 2% of coal, blastfurnace slag contained about 98% of glass.

The composition of the examined cements is given in Table 1. All cements contained the maximum content of mineral additions, permitted by PN-EN 197-1.

The data showed in Table 2 confirm that the examined cements presented a typical for the respective addition rate of strength increase. Cements containing fly ash and slag harden more slowly, with the lower strength at the beginning of hardening and showing greater increase of strength after longer hardening. The cement with limestone addition shows a lower strength increase after 28 days. The positive influence of some additions on the properties of composite cements is to be noted.

Tablica 1 / Table 1

BADANE CEMENTY
EXAMINED CEMENTS

Rodzaj cementu Kind of cement	Składniki cementu, % masy				
	Klinkier Clinker S-3320 *)	Popiół V Fly ash V S-3060*)	Żużel S Slag S S-3860*)	Wapień LL Limestone LL S-8500*)	Gips Gypsum
Cement portlandzki CEM I Portland cement CEM I	95	-	-	-	5
Cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V Portland-fly ash cement CEM II/B-V	62	33	-	-	5
Cement portlandzki żużłowy CEM II/B-S Portland-blastfurnace cement CEM II/B-S	62	-	33	-	5
Cement portlandzki wapienny CEM II/B-LL Portland-limestone cement CEM II/B-LL	62	-	-	33	5
Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland-composite cement CEM II/B-M (V-S)	62	16,5	16,5	-	5
Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland-composite cement CEM II/B-M (V-LL)	62	16,5	-	16,5	5
Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland-composite cement CEM II/B-M (S-LL)	62	-	16,5	16,5	5
Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland-composite cement CEM II/B-M (V-S-LL)	62	11	11	11	5
Cement wieloskładnikowy Composite cement CEM V/A (S-V)	43	26	26	-	5

) S – powierzchnia właściwa według Blaine'a, cm²/g) S – specific surface according to Blaine, cm²/g

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI BADANYCH CEMENTÓW
PROPERTIES OF CEMENTS

Rodzaj cementu wg tablicy 1 Kind of cement according to Table 1	Pow. właściwa, cm ² /g Blaine specific surface, cm ² /g	Czas wiązania, Setting time, h ^{min}		H ₂ O, %	LeCh, mm	Wytrz. na ściskanie, MPa, po dniach Compressive strength, MPa, after days			
		początek initial	koniec final			2	7	28	91
CEM I	3800	2 ²⁵	3 ²⁵	27,1	1	28,4	43,1	49,0	54,1
CEM II/B-V	3540	3 ³⁵	4 ⁵⁵	27,2	1	16,4	26,5	37,6	53,1
CEM II/B-S	4030	2 ²⁵	3 ²⁵	26,1	0	18,0	32,1	49,1	56,5
CEM II/B-LL	5120	2 ⁰⁵	3 ²⁵	25,8	0	17,7	28,7	33,6	36,6
CEM II/B-M (S-V)	4320	3 ²⁵	4 ²⁵	26,5	2	19,0	33,9	49,8	59,3
CEM II/B-M (V-LL)	4670	2 ²⁵	3 ⁴⁵	26,0	1	18,9	29,7	40,4	50,6
CEM II/B-M (S-LL)	4620	2 ²⁵	3 ³⁵	25,8	1	17,0	30,1	43,8	48,8
CEM II/B-M (V-S-LL)	4550	2 ³⁵	4 ¹⁵	25,8	1	18,1	32,1	46,5	54,3
CEM V/A	3810	4 ²⁵	5 ²⁵	26,5	2	8,1	21,1	37,9	50,1

składników mineralnych tempo przyrostu wytrzymałości. Cementy zawierające popiół i żużel są cementami wolniej twardniejącymi, o mniejszej wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia, wykazującymi duży przyrost wytrzymałości po długim okresie twardnienia. Cement z dodatkiem wapienia wykazuje charakterystyczny dla tego dodatku mały przyrost wytrzymałości końcowych. Obserwuje się korzystny wpływ kilku dodatków na właściwości cementów wieloskładnikowych.

3. Methods of investigations

The evaluation of resistance of concrete to frost and deicing agents was based on the results of the test described in the project of European Standard prEN 12390-9 "Testing hardened concrete. Part 9: Freeze-thaw resistance - Scaling (13). This method is based on Swedish Standard: SS 13 72 44 "Concrete testing - Hardened

3. Metody badań

Pomiary odporności betonów na działanie mrozu w przypadku stosowania środków odladzających wykonano metodą podaną w projekcie normy europejskiej prEN 12390-9 „Testing hardened concrete. Part 9: Freeze-thaw resistance - Scaling” (13). Metoda opiera się na normie szwedzkiej: SS 13 72 44 „Concrete testing - Hardened concrete - Frost resistance (Slab test)” (14), w której do oceny odporności betonu na zamrażanie i rozmrażanie w roztworze soli przyjmuje się masę złuszczonego materiału po 56 cyklach. Pomiary wykonuje się na płytkach betonowych o wymiarach 5x15x15 cm, wyciętych z kostek o boku 15 cm. Kostki betonowe rozformowywane są po 1 dniu, przechowuje się je przez następne 6 dni w wodzie o temperaturze 20±2°C oraz 21 dni w warunkach powietrzno-suchych (T = 20±2°C, RH = 65±5%). Przed rozpoczęciem cykli zamrażania i rozmrażania jedną powierzchnię płytki zalewa się wodą destylowaną tak, aby jej warstwa wynosiła 3 mm. Utrzymuje się warstwę wody przez 3 dni. Po tym okresie wylewa się wodę destylowaną i zastępuje się ją 3% roztworem NaCl. Wszystkie powierzchnie płytek betonowych, z wyjątkiem badanej, izoluje się poprzez oklejenie cienką warstwą tworzywa sztucznego i umieszczenie w specjalnych styropianowych formach. Badane betony poddaje się 56 cyklom zamrażania i rozmrażania. Jeden cykl trwa 24 godziny w określonych w normie SS 13 72 44 warunkach temperaturowych. Pomiary ilości złuszczeń próbek betonowych przeprowadza się po 7, 14, 28, 42 i 56 cyklach. Badania wykonuje się na co najmniej 4 próbkach uzyskanych z 4 kostek betonowych. W świetle klasyfikacji środowisk agresywnych podanych w normie EN 206-1:2003 badane betony zostają, poddane korozyjnemu działaniu środowiska agresywnego XF4.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Właściwości normowe betonów z cementów wieloskładnikowych

Betony do badań przygotowano zgodnie z normą krajową PN-92/B-06250 (15) z mieszanki betonowej o następującym udziale składników w jednym m³ betonu:

- cement – 350 kg,
- piasek 0/2 mm – 610,5 kg,

concrete - Frost resistance (Slab test)” (14), in which the evaluation of frost resistance with salt solution has been based on mass of scaling after 56 cycles. For measurements the slabs of dimensions 5´15´15 cm were cut from cubes of 15 cm. The cubes are demoulded after one day and stored 6 days in water at temperature 20±2°C and 21 days in the air at 20±2°C and RH=65±5%. Before freezing and thawing test one surface is covered by water, forming a layer of 3 mm thick. The water layer is after 3 days replaced by 3% NaCl solution. All surfaces of the slabs, except the examined one, are isolated with plastic and placed in polystyrene moulds. The tested concrete samples are subject to 56 cycles of freezing and thawing. One cycle is 24 hours long at the temperature conditions defined by Swedish Standard SS 13 72 44. The scaled mass of concrete samples is measured after 7, 14, 28, 42 and 56 cycles. The measurements embrace at least 4 samples cut from 4 concrete samples. According to the classification of Standard PN-EN 206-1:2003 the conditions of the test can be defined as the exposition class XF4.

4. Results and discussion

4.1. Properties of concretes

The composition of concretes prepared for investigations was chosen according to Polish Standard PN-92/B-06250 (15) and was as follows (on 1 m³ of concrete mix):

- cement - 350 kg,
- sand 0/2 mm - 610.5 kg,
- gravel 2/8 mm - 592.0 kg,
- gravel 2/16 mm - 647.5 kg,
- w/c ratio = 0,55.

The composition of the aggregate was selected taking into account the granulometric composition given in the Standard mentioned above. The properties of the examined concretes are given in Table 3.

The data given in Table 3 confirm good properties of concretes of composite cements which contained the simultaneous additions, namely slag, fly ash and limestone. These properties are as follows:

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW Z CEMENTÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH
PROPERTIES OF CONCRETES OF COMPOSITE CEMENTS

Rodzaj cementu wg tablicy 1 Kind of cement according to Table 1	w/c	Wytrż. na ścisk., MPa, po dniach Compressive strength, MPa, after days			Nasiąkliwość, % masy Absorbability, % by mass	Wodoszczelność Głębokość penetracji, cm Permeability, Penetration depth, cm	Mrozoodporność po 50 cyklach Spadek wytrż., % Frost resistance after 50 cycles Loss of strength, %
		2	28	91			
CEM I	0,55	23,6	46,4	51,6	6,2	7,0	0,90
CEM II/B-V		11,7	32,2	43,5	6,9	9,4	9,90
CEM II/B-S		14,5	40,3	45,8	7,4	3,9	4,20
CEM II/B-LL		13,3	28,1	31,7	7,5	7,6	6,83
CEM II/B-M (S-V)		16,4	40,3	47,2	6,1	3,7	2,55
CEM II/B-M (V-LL)		15,6	34,5	41,4	5,9	5,0	9,68
CEM II/B-M (S-LL)		16,2	35,8	43,2	6,1	12,7	0,71
CEM II/B-M (V-S-LL)		16,6	37,2	44,1	4,65	6,4	1,11
CEM V/A		7,2	32,5	37,6	5,0	8,4	9,0

- żwir 2/8 mm – 592,0 kg.
- żwir 2/16 mm – 647,5 kg.
- współczynnik w/c = 0,55.

Skład mieszanki kruszywowej dobrany został z uwzględnieniem krzywej przesiewu podanej w cytowanej normie. Właściwości badanych betonów przedstawiono w tabelicy 3.

Zestawione w tabelicy 3 wyniki badań wykazują dobre właściwości betonów z cementów wieloskładnikowych zawierających równocześnie kilka dodatków mineralnych żużla, popiołu i wapienia, a w szczególności:

- betony wykonane z cementów wieloskładnikowych osiągają korzystną wytrzymałość po dwóch dniach oraz duży przyrost wytrzymałości w późniejszym okresie twardnienia,
- przy umiarkowanej zawartości cementu i współczynnika w/c = 0,55 betony te osiągają klasę wytrzymałości C20/25 - C30/37,
- właściwości betonu z cementów zawierających mieszaninę żużla i popiołu są porównywalne lub lepsze niż betonu z cementów zawierających tylko jeden dodatek mineralny. Dotyczy to mrozoodporności, nasiąkliwości i wodoszczelności.

Jak już wspomniano w punkcie 1 badania trwałości przeprowadzono na próbkach betonów zmieniając współczynnik wodno-cementowy, czas dojrzewania i stosując środki napowietrzające. Przygotowano następujące próbki betonów:

- w/c=0,55, okres dojrzewania 28 dni,
- w/c=0,55, okres dojrzewania 91 dni,
- w/c=0,44, okres dojrzewania 28 dni,
- w/c=0,44 napowietrzane, okres dojrzewania 28 dni.

- concretes of composition cements have good strength after two days and a good rate of strength development after a longer time period,
- these concretes with a moderate cement content and w/c ratio = 0.44 have the class C 20/25 - C 30/37
- properties of concrete of cements with mineral additions of slag and fly ash are comparable to or better than, the concrete of cement containing only one addition. It concerns frost resistance, absorbability and water permeability.

As it was mentioned in point 1 the samples for durability tests had different w/c ratio, different curing time and were either air entrained or not. The following concrete samples were prepared:

- w/c = 0.55, curing time 28 days,
- w/c = 0.55, curing time 91 days,
- w/c = 0.44, curing time 28 days,
- w/c = 0.44, air entrained, curing time 28 days.

Using the superplasticizer Polymer FM-11 "Isola", the w/c ratio was decreased and the consistency of concrete mix was maintained, equal V3 according to PN-EN 206-1:2003 (Ve-Be=6-10 s) The quantity of admixture was established experimentally for each kind of cement and changed in the range from 0.25 to 0.35% of cement mass. For the air entrained concrete the admixture was LP AEA "Isola", in the quantity of 0.1-0.25%.

The properties of concretes are given in Table 4.

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW Z CEMENTÓW WIELOSZKŁADNIKOWYCH
PROPERTIES OF CONCRETES OF COMPOSITE CEMENTS

Rodzaj cementu wg tablicy 1 Kind of cement according to Table 1	Rodzaj betonu (w/c, czas dojrzewania, napowietrzenie) Kind of concrete (w/c, curing time, aeration)	Wytrz. na ściskanie, MPa, po 28/91*) dniach Compressive strength, MPa, after 28/91*) days	Zawartość powietrza w mieszance betonowej, % obj. Air content in concrete mix, % by volume
CEM II/B-V	w/c = 0,55 dojrzewanie 28 dni nie napowietrzony curing time 28 days not aerated	32,2	2,4
CEM II/B-S		40,3	2,9
CEM II/B-SV		40,3	2,5
CEM V/A		32,5	2,3
CEM II/B-V	w/c = 0,55 dojrzewanie 91 dni nie napowietrzony curing time 91 days not aerated	43,5 *)	2,4
CEM II/B-S		45,8 *)	2,9
CEM II/B-SV		47,2 *)	2,5
CEM V/A		37,6 *)	2,3
CEM II/B-V	w/c = 0,44 dojrzewanie 28 dni nie napowietrzony curing time 28 days not aerated	46,5	3,2
CEM II/B-S		54,7	3,9
CEM II/B-SV		53,6	3,4
CEM V/A		40,4	3,1
CEM II/B-V	w/c = 0,44 dojrzewanie 28 dni napowietrzony curing time 28 days not aerated	41,9	6,0
CEM II/B-S		46,3	6,8
CEM II/B-SV		45,5	6,2
CEM V/A		35,5	6,4

*) wytrzymałość po 91 dniach

*) compressive strength after 91 days

Zmniejszono stosunek wodno-cementowy przy zachowaniu zbliżonej konsystencji mieszanki betonowej V3 wg PN-EN 206-1:2003 (Ve-Be=6-10 s) poprzez dodanie superplastyfikatora Polymer FM-11 „Isola”, w ilości dobranej doświadczalnie dla każdego cementu, w zakresie od 0,25 do 0,35% masy cementu. Do betonów napowietrzonych zastosowano natomiast domieszkę napowietrzającą LP AEA „Isola”, w ilości 0,1-0,25%.

Właściwości betonów podano w tablicy 4.

4.2. Odporność betonu na środki odladzające

Uzyskane wyniki pomiarów złuszczeń próbek betonowych przedstawiono w tablicy 5 oraz na rysunkach 2–6.

Badania betonów o $w/c = 0,55$ dojrzewających 28 dni wykazały, że miały one zróżnicowaną odporność na zamrażanie w obecności roztworu NaCl (tablica 5, rysunki 2, 3). Najlepszą odporność na zamrażanie i działanie 3%-owego roztworu NaCl wykazał beton z cementu CEM I i jako jedyny spełnił w stopniu dostatecznym kryterium mrozoodporności wg normy SS 13 72 44 (14), to jest $M56 < 1,0 \text{ kg/m}^2$.

Wszystkie pozostałe betony wykazały niedostateczną mrozoodporność. Najgorsze wyniki osiągnął beton z cementu CEM II/B-LL, który uległ całkowitemu zniszczeniu jeszcze przed 56 cyklem. Wyniki badań próbek pozostałych betonów z cementów zawierających dodatek wapienia potwierdzają niekorzystny wpływ tego dodatku na odporność betonu na działanie mrozu w obecności NaCl (tablica 5, rysunek 3).

Próbki betonów o $w/c = 0,55$ dojrzewające 91 dni przed rozpoczęciem zamrażania wykazały znacznie większe ubytki masy niż próbki dojrzewające 28 dni (tablica 5, rysunek 4). Wszystkie próbki betonów dojrzewających 3 miesiące przed rozpoczęciem ich zamrażania wykazały bardzo duże złuszczenia, kilkakrotnie przekraczające poziom dopuszczalny przez normę szwedzką (14), to jest $1,0 \text{ kg/m}^2$. Takie wyniki wskazują prawdopodobnie na wpływ karbonatyzacji betonu na jego odporność na działanie mrozu, co było przedmiotem badań Starka (8). Zdaniem tego autora skarbonatyzowane warstwy betonów wykonanych z cementów z dodatkami mineralnymi mają zwiększoną przepuszczalność, co powoduje duże złuszczenia po kilku cyklach zamrażania i znacznie mniejsze w późniejszym okresie, kiedy środki odladzające oddziałują już na warstwy niesarbonatyzowane. W przeciwieństwie do betonów z cementów żuźlowych, uważa się, że karbonatyzacja nieznacznie zmniejsza przepuszczalność betonów z cementu portlandzkiego CEM I (8, 16-17).

Pomiary głębokości karbonatyzacji betonów nie napowietrzonych, dojrzewających 28 i 91 dni wykonano metodą testu fenolftaleinowego, opisaną w projekcie normy europejskiej (18). Wyniki oznaczeń karbonatyzacji próbek betonów w korelacji z masą złuszczeń tych próbek po 56 cyklach zamrażania i rozmrażania przedstawiono na rysunku 7. Wyniki pomiarów pokazane na rysunku 7 potwierdzają duży wpływ karbonatyzacji betonu na jego odporność na sole odladzające.

Wyniki badań betonów nie napowietrzonych z mniejszym $w/c=0,44$, wykazały, że zmniejszenie ilości wody w mieszance betonowej bardzo korzystnie wpływa na poprawę odporności betonów na działanie mrozu przy dodatku roztworu NaCl (tablica 5). Szczególnie korzystne wyniki uzyskano w przypadku próbek z cementu portlandzkiego żuźlowego

4.2. Frost resistance of concrete in the presence of NaCl solution

The scaling of concrete samples is given in Table 5 and on Figures 2–6.

The examination of concrete samples of $w/c = 0.55$ stored for 28 days showed that they have different frost resistance in the presence of NaCl solution (Table 5, Figures 2, 3). The best frost resistance and action of NaCl solution were shown by samples of concrete of cement CEM I and the only one satisfied the requirements of SS 13 72 44 Standard, i.e. $M56 < 1.0 \text{ kg/m}^2$ (14).

All remaining concrete samples showed unsatisfactory frost resistance. The worst results had the concrete of CEM II/B-LL cement, which was totally destroyed even before the 56th cycle. The results of the test of remaining concrete samples with limestone confirm undesirable influence of this addition of cement on concrete frost resistance in the presence of NaCl solution (Table 5, Figure 5).

The concrete samples of $w/c = 0.55$ stored for 91 days before the freezing test showed much greater mass loss than the samples after 28 days of curing (Table 5, Figure 4). All concrete samples stored for 3 months before freezing showed very large scaling several times over passing the level admissible by Swedish Standard, i.e. 1.0 kg/m^2 (14). These results show probably the influence of carbonation of concrete on its frost resistance which was studied by Stark (8). This author presents an opinion that the carbonated concrete layers made of cements with mineral additions have higher permeability which causes high scaling after some cycles of freezing and much smaller in the later period, when the deicing agent influences the not carbonated layers. These is an opinion that opposite to concretes of slag cements, the carbonation slightly decreases the permeability of concrete of Portland cement CEM I (8, 16-17).

The measurements of the carbonation depth of non entrained concretes stored for 28 and 91 days were performed with the phenolphthalein test, described in the project of European Standard (18). The results of these measurements in correlation with scaling of concrete samples after 56 cycles of freezing confirm a great influence of carbonation of concrete as shown in figure 7.

The results of non entrained concrete samples with $w/c = 0.44$ have shown that the decrease of water in concrete mixture has a very positive influence on concrete frost resistance in the presence of NaCl solution (table 5). Especially advantageous results were obtained in case of the concrete samples made of Portland-blastfurnace cement CEM II/B-S. The concrete of this cement with $w/c = 0.44$ has shown very small scaling after 56 cycles of freezing and thawing with NaCl solution, which confirms a good resistance against deicing salts in the light of SS 13 72 44 Standard requirements. It should be underlined that these good results were obtained for the concrete samples without the air entraining admixture. Independently of the decrease of mass loss under the action of deicing salt, the remaining concrete samples of this series have shown unsatisfactory frost resistance with NaCl solution (Table 5).

The results of investigations of air entrained concrete samples with $w/c=0.44$ indicate that these concretes, independently of cement used, have a good frost resistance in case of NaCl solution (Table 5, figure 5). Concrete samples of cements CEM II/B-S and CEM II/B-M (S-V) with superplasticizer and air entrained admixture have shown a very good frost resistance class and the concrete samples of cements CEM II/B-V and CEM V/A have shown

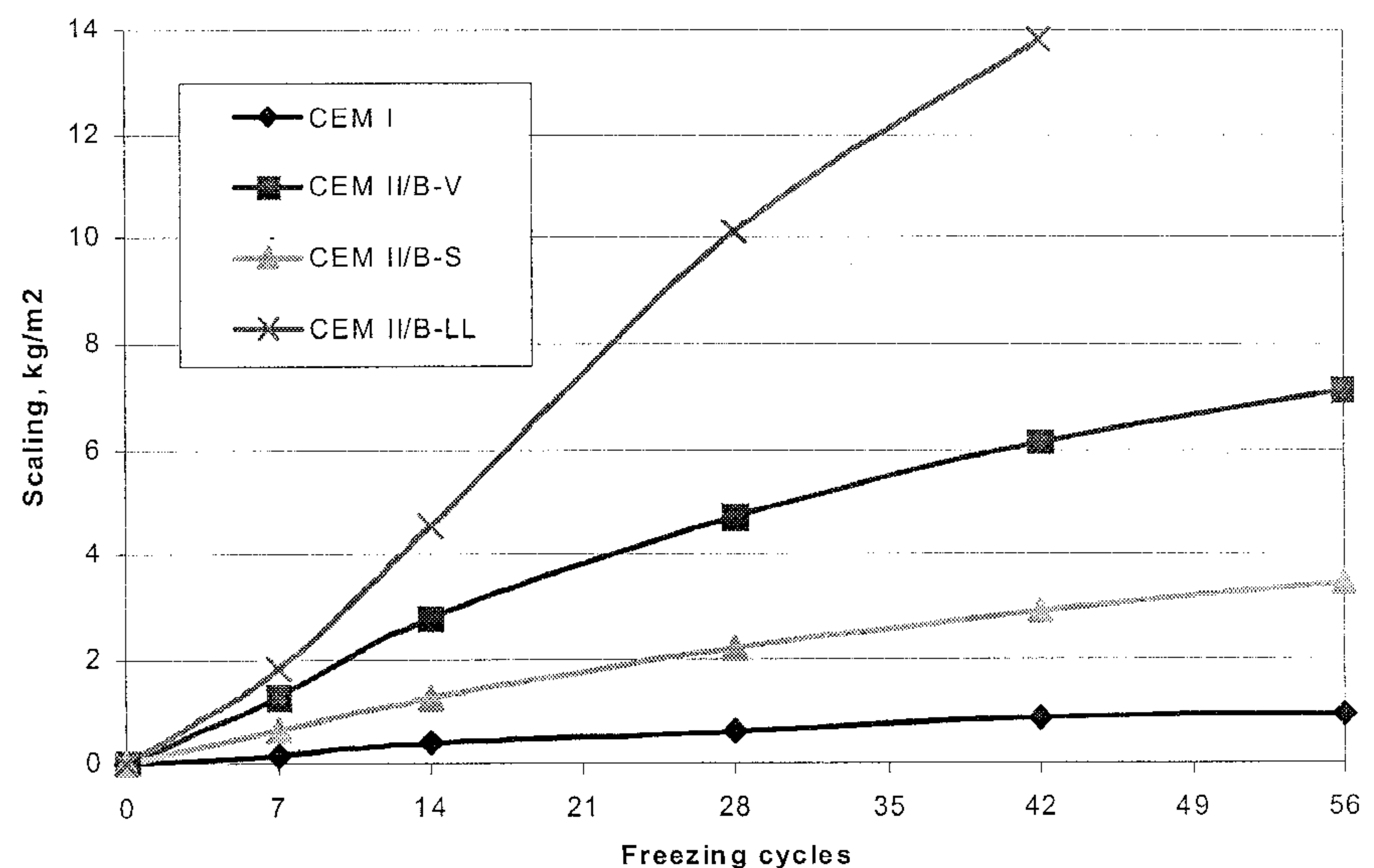
Tablica 5 / Table 5

MASA ZŁUSZCZEŃ PRÓBEK BETONÓW
SCALING OF CONCRETE SAMPLES

Rodzaj cementu Kind of cement	Rodzaj betonu Kind of concrete	Masa złuszczonego materiału, kg/m ² , po cyklach zamrażania i rozmrażania Mass of scaled material, kg/m ² , after cycles of freezing and thawing				
		7	14	28	42	56
CEM I	w/c = 0,55 dojrzewanie 28 dni, nie napowietrzony Curing time 28 days, not aerated concrete	0,17	0,40	0,61	0,88	0,95
CEM II/B-V		1,28	2,78	4,72	6,14	7,12
CEM II/B-S		0,64	1,26	2,20	2,89	3,43
CEM II/B-LL		1,80	4,53	10,13	13,82	próbka zniszczona sample destroyed
CEM II/B-M (S-V)		1,09	2,29	3,81	4,89	5,60
CEM II/B-M (V-LL)		1,21	3,35	6,25	8,16	9,22
CEM II/B-M (S-LL)		1,35	3,00	5,72	6,88	7,92
CEM II/B-M (V-S-LL)		1,33	3,19	5,98	7,88	8,86
CEM V/A		1,02	2,21	4,28	5,78	6,72
CEM II/B-V	w/c = 0,55 dojrzewanie 91 dni, nie napowietrzony Curing time 91 days, not aerated	1,71	4,39	8,70	10,50	11,60
CEM II/B-S		0,91	2,88	5,72	7,14	7,93
CEM II/B-SV		1,39	3,55	7,18	8,84	9,73
CEM V/A		2,81	6,63	10,06	12,12	13,56
CEM II/B-V	w/c = 0,44 dojrzewanie 28 dni, nie napowietrzony Curing time 28 days, not aerated	0,74	1,88	3,51	4,23	4,79
CEM II/B-S		0,07	0,15	0,32	0,45	0,50
CEM II/B-SV		0,19	0,78	1,59	2,70	3,60
CEM V/A		0,50	1,45	2,52	3,56	4,36
CEM II/B-V	w/c = 0,44 dojrzewanie 28 dni, Napowietrzony Curing time 28 days, not aerated	0,04	0,08	0,14	0,18	0,22
CEM II/B-S		0,02	0,04	0,08	0,12	0,15
CEM II/B-SV		0,03	0,06	0,11	0,15	0,18
CEM V/A		0,11	0,21	0,33	0,42	0,48

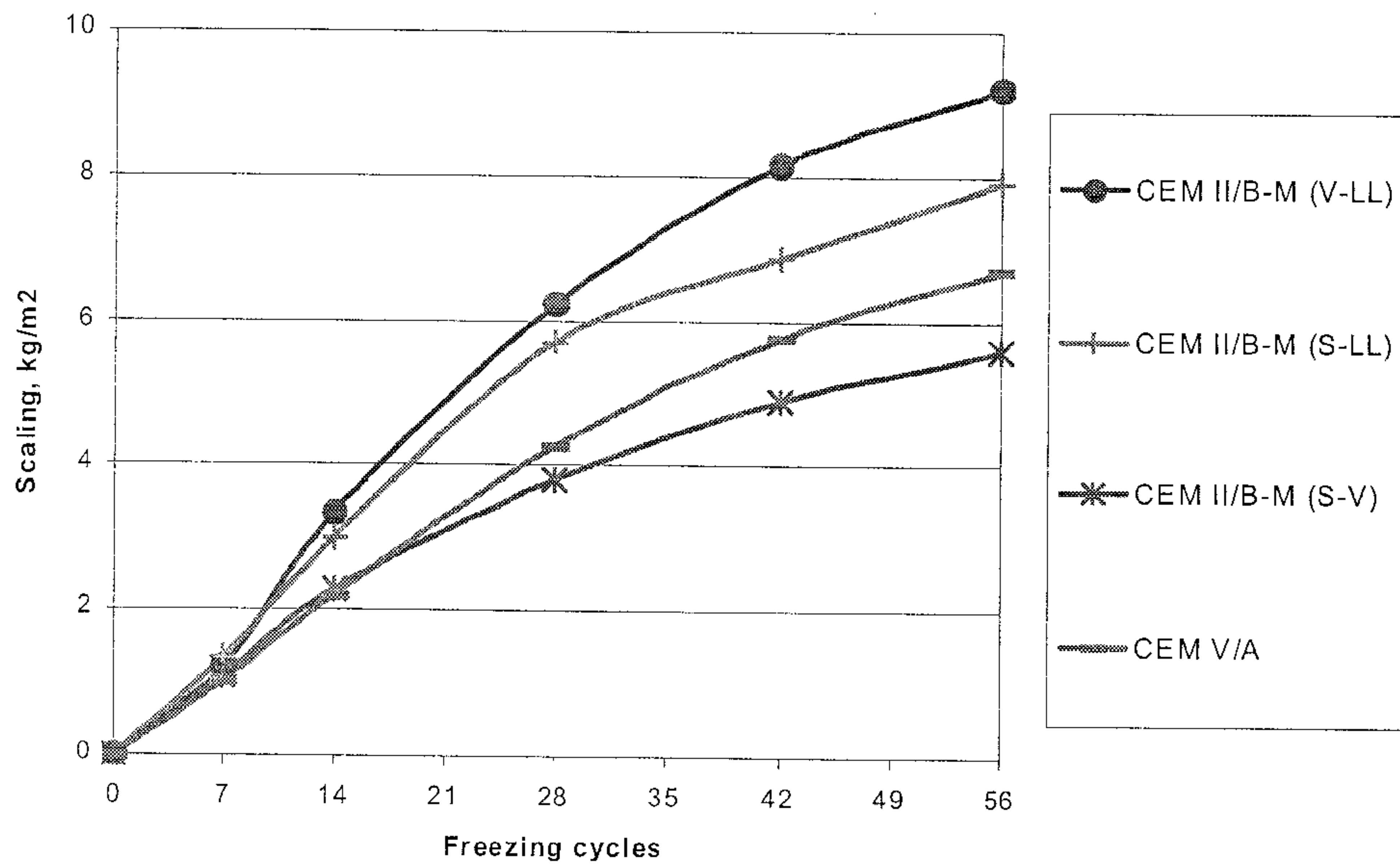
CEM II/B-S. Beton o w/c = 0,44 wykonany z tego cementu wykazał bardzo małą masę złuszczeń po 56 cyklach zamrażania i odmrażania w roztworze chlorku sodu, co świadczy o dobrej odporności tego betonu na środki odladzające w świetle wymagań normy SS 13 72 44. Należy podkreślić, że ten korzystny wynik dotyczył próbek betonu bez domieszki napowietrzającej. Pomimo wyraźnego zmniejszenia ubytku masy pod działaniem roztworu NaCl, pozostałe próbki betonów z tej serii wykazały niedostateczną odporność na środki odladzające (tablica 5).

Wyniki badań próbek betonów napowietrzonych o w/c=0,44 wykazały, że betony te, niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu, posiadają dużą odporność na zamrażanie w obecności roztworu NaCl (tablica 5, rysunek 5). Próbki betonów wykonane z cementów CEM II/B-S i CEM II/B-M (S-V) z domieszkami upłynniającymi i napowietrzającymi wykazały bardzo dobrą klasę mrozooporności, a betony z cementów CEM II/B-V i CEM V/A wykazały dobrą klasę mrozo-



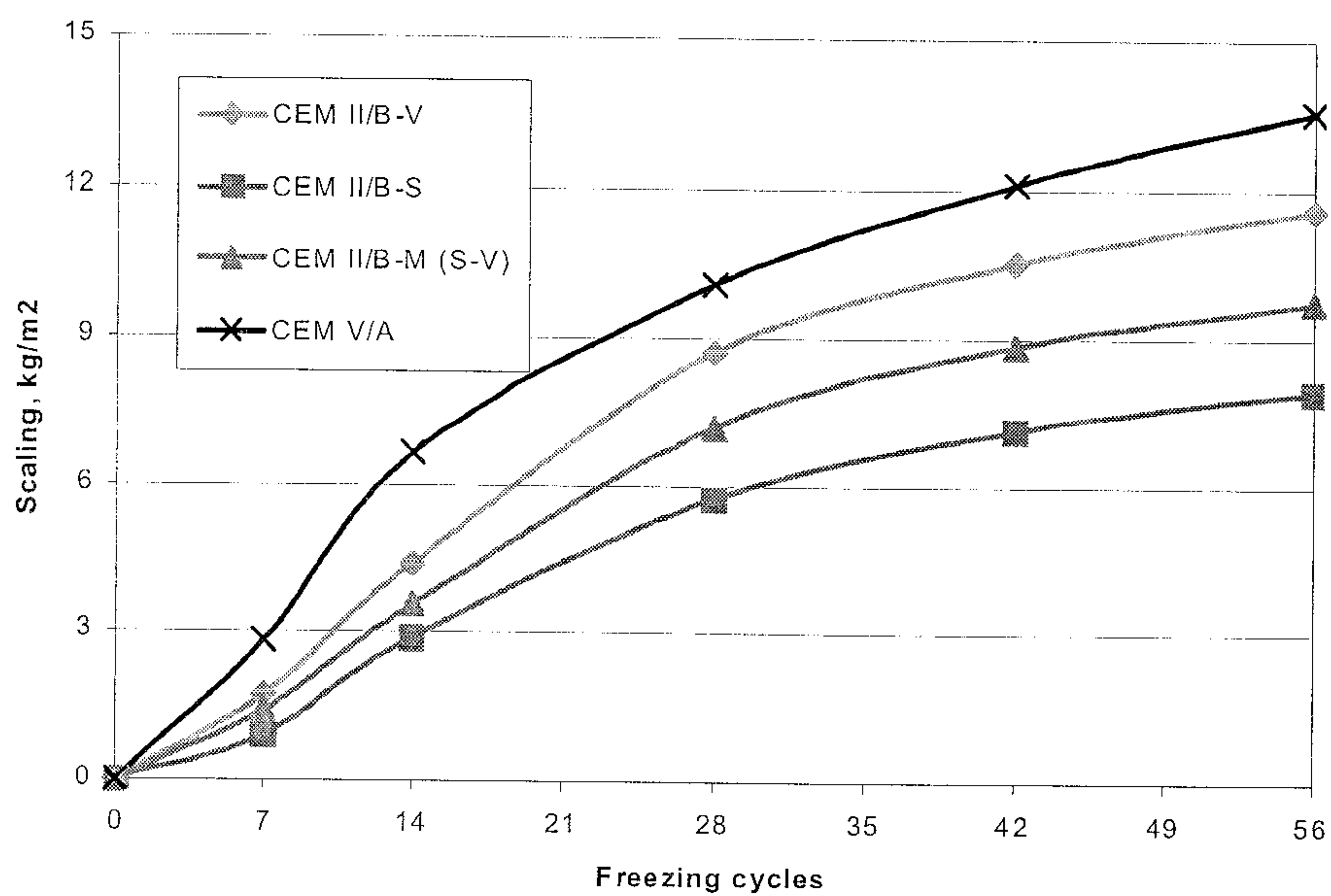
Rys. 2. Ubytek masy próbek betonów po różnej ilości cykli zamrażania, w/c = 0,55, czas dojrzewania 28 dni

Fig. 2. Decrease of mass of concrete samples after different number of cycles of freezing, w/c ratio = 0,55, curing time 28 days



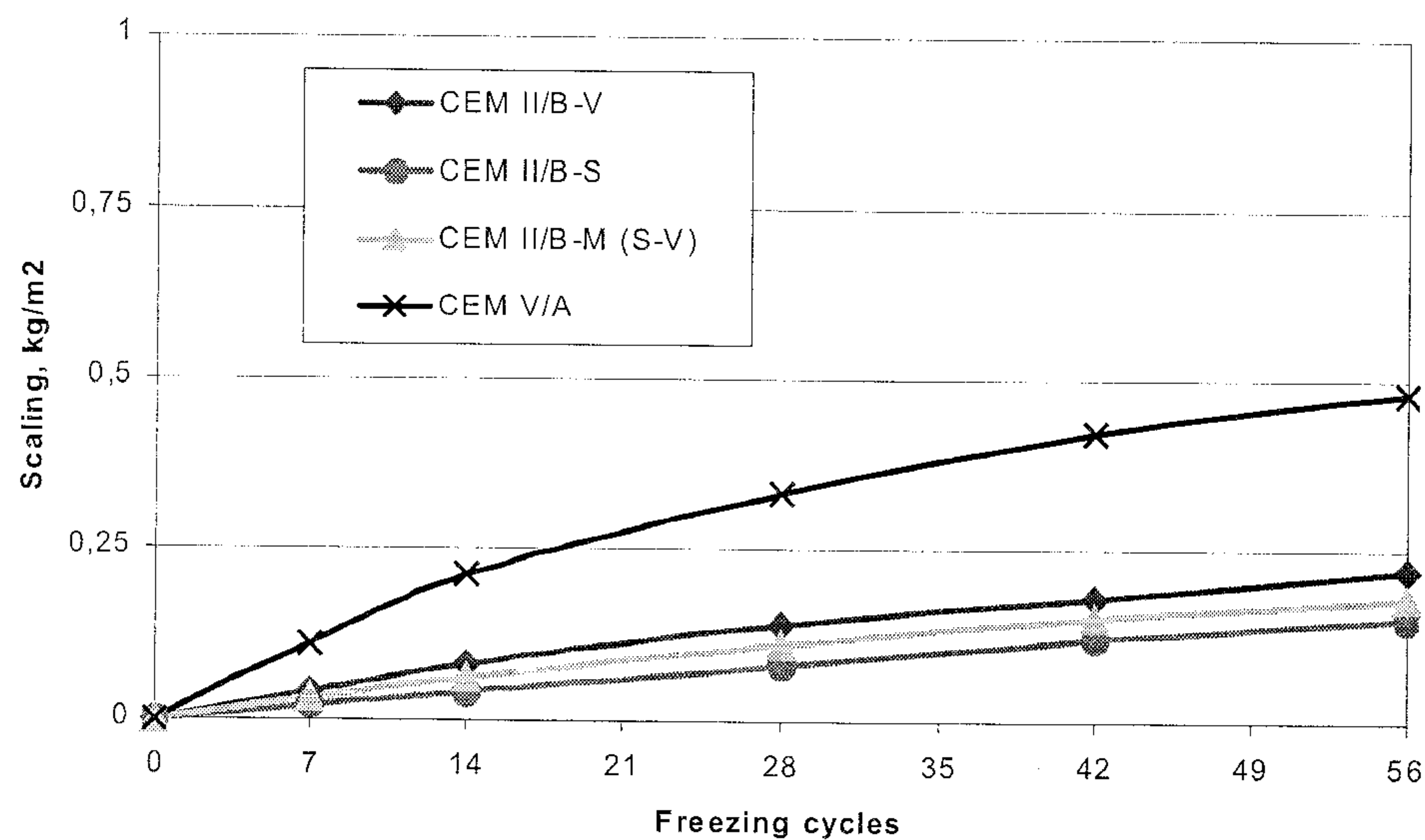
Rys. 3. Ubytek masy próbek betonów z cementów wieloskładnikowych po różnej ilości cykli zamrażania, w/c = 0,55, czas dojrzewania 28 dni,

Fig. 3. Decrease of mass of concrete samples of composite cements after different number of cycles of freezing, w/c ratio = 0,55, curing time 28 days



Rys. 4. Ubytek masy próbek betonów z cementów zawierających dodatki żużla i/lub popiołu, w/c = 0,55, czas dojrzewania 91 dni, po różnej ilości cykli zamrażania

Fig. 4. Decrease of mass of concrete samples of cements with slag and/or fly ash additions, w/c ratio = 0,55, curing time 91 days, after different number of cycles of freezing



Rys. 5. Ubytek masy próbek betonów napowietrzonych z cementów zawierających dodatki żużla i/lub popiołu, w/c betonu = 0,44, czas dojrzewania 28 dni, po różnej ilości cykli zamrażania

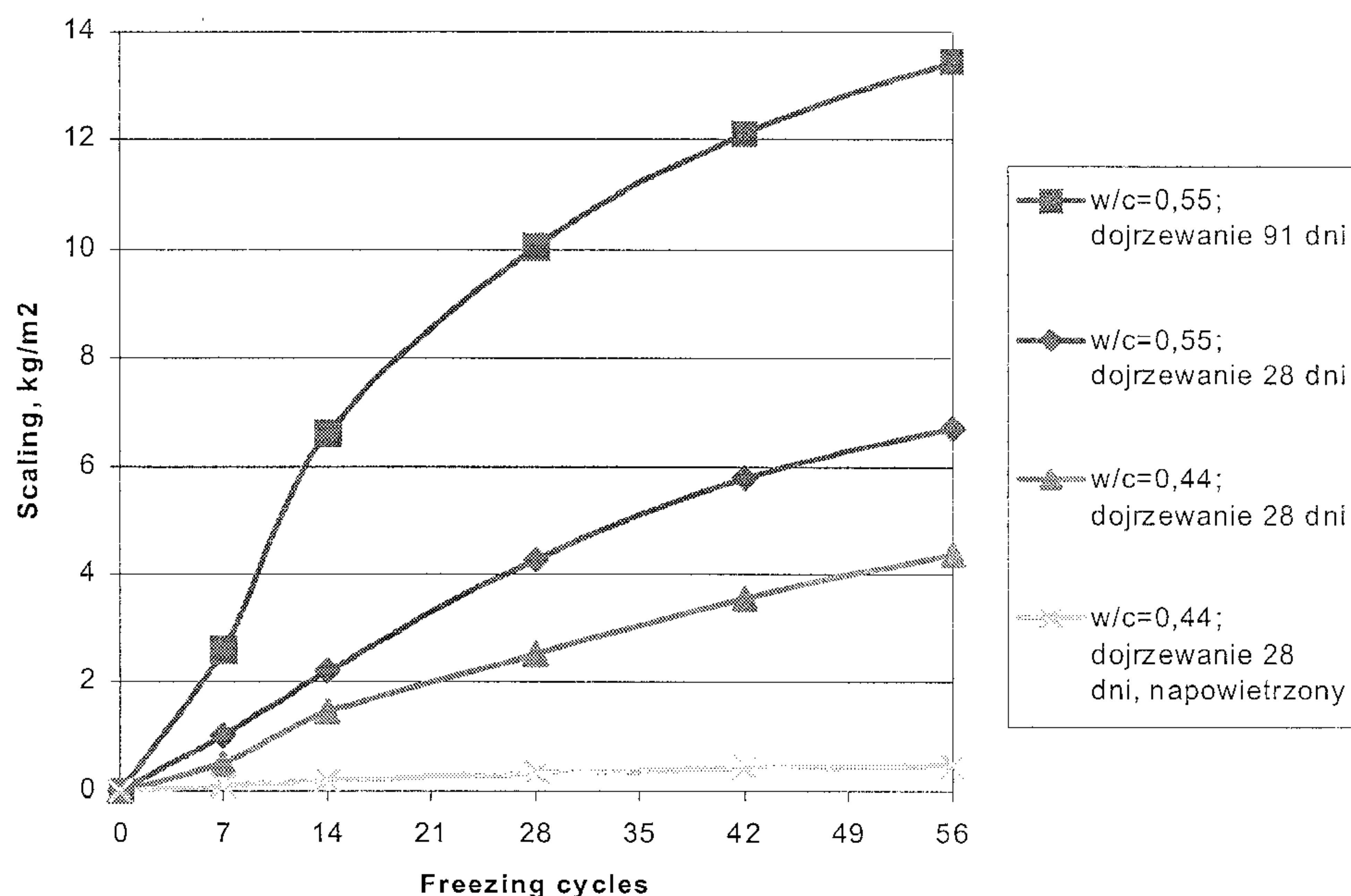
Fig. 5. Decrease of mass of aerated concrete samples of cements with slag and/or fly ash additions, w/c ratio = 0,44, curing time 28 days, after different number of cycles of freezing

odporności (tablica 5). Bardzo wyraźny wpływ zmniejszenia w/c betonu z równoczesnym zastosowaniem środków napowietrzających na mrozoodporność potwierdzają dane pokazane na rysunku 6. Takie wyniki potwierdzają słuszność założeń normy PN-EN 206-1:2003, według której projektowanie konstrukcji i obiektów betonowych narażonych na działanie środków odladzających zakłada stosowanie betonów napowietrzonych i o niskim w/c.

5. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

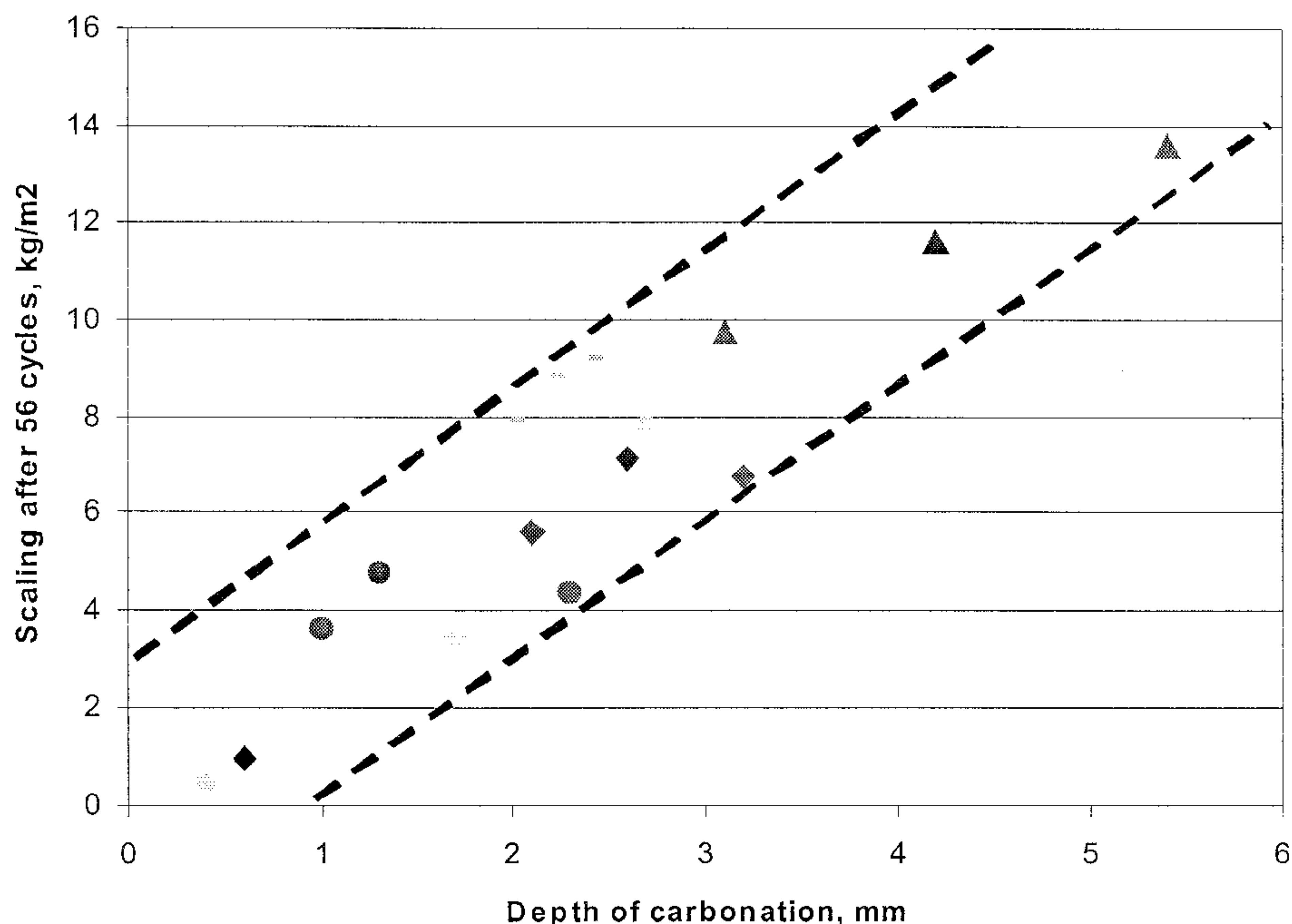
1. W serii próbek betonów o współczynniku wodno-cementowym $w/c = 0,55$ najlepszą odporność na zamrażanie i równoczesne działanie roztworu NaCl osiągnął beton wykonany z cementu portlandzkiego CEM I. Ubytek masy próbek betonów o $w/c = 0,55$ wykonanych z cementów z dodatkami mineralnymi jest znacznie większy. Żaden beton z tych cementów nie spełnia kryteriów odporności na zamrażanie z równoczesnym działaniem roztworu NaCl.
2. Zmniejszenie współczynnika w/c betonu wpływa bardzo efektywnie na zmniejszenie masy złuszczeń próbek betonów. Bardzo korzystny wynik uzyskano w przypadku próbek betonu wykonanego z cementu CEM II/B-S, wykazującego dobrą odporność na zamrażanie z równoczesnym działaniem roztworu NaCl.



Rys. 6. Porównanie ubytków masy betonów wykonanych z cementu CEM V/A, o różnym w/c i o różnym czasie dojrzewania

Fig. 6. Comparison of mass lost of concrete samples with different w/c and different curing time

good frost resistance class (Table 5). Strong influence of the decrease of w/c ratio of the concrete with a simultaneous application of air entrained agent on frost resistance confirms the data presented in Figure 6. These results confirm the suitability of assumptions of PN-EN 206-1:2003 Standard, according to which the design of concrete constructions exposed to the deicing salts action foresee the use of the air entrained concrete with low w/c ratio



Rys. 7. Korelacja masy złuszczeń z głębokością karbonatyzacji, punkty odpowiadają wszystkim próbkom betonów z Tablicy 5

Fig. 7. Correlation of scaling with carbonation depth, points embrace all concrete samples from Table 5

3. Porównanie ubytków masy próbek betonów dojrzewających 28 i 91 dni potwierdziły dane literaturowe wskazujące na niekorzystny wpływ karbonatyzacji betonu na jego odporność na zamrażanie i równoczesne działanie roztworu NaCl.
4. Próbki betonów o $w/c = 0,44$ z domieszką napowietrzającą wykazały dobrą odporność wszystkich betonów na zamrażanie z równoczesnym działaniem roztworu NaCl. Takie parametry składu betonu odpowiadają praktycznym warunkom wykonawstwa betonów z cementów z dodatkami mineralnymi. Potwierdzono zatem kryteria projektowania betonów narażonych na działanie środków odladzających, podane w normie PN-EN 206-1:2003.

Literatura / References

1. J. Calleja, 7th ICCI Paryż, t. I, s. VII-2/1, Paryż, 1980.
2. A. M. Neville, "Właściwości betonu". Wydanie czwarte. Polski Cement. Kraków, 2000.
3. J. G. Verbeck., P. Klieger, "Studies of salt scaling concrete". Highw. Res. Bld. Bull., Nr 150, s.1-13. Washington, 1957.
4. W. Kurdowski, "Chemia cementu". Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 1991.
5. Z. Rusin, "Czynniki kształtujące mrozoodporność betonu". Konferencja "Beton na progu nowego milenium", s. 361. Kraków, 9-10.11.2000.
6. R. E. Oberholster, 8th ICCI Rio de Janeiro, vol.1, s. 323-335. Rio de Janeiro, 1986.
7. Polska Norma PN-EN 206-1:2003 "Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność".
8. J. Stark, "Freeze-thaw and freeze-deicing salt resistance of concretes containing cement rich in granulated blastfurnace slag". 10th ICCI Geteborg, vol.4, paper 4iv035. Geteborg 1997.
9. G. Fagerlund, "Trwałość konstrukcji betonowych". Arkady, Warszawa, 1997.
10. J. Wawrzeńczyk, "Diagnostyka mrozoodporności betonu cementowego". Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2002.
11. S. Chładzyński, "Przydatność nowych procedur badawczych CEN do oceny trwałości betonu". Cement-Wapno-Beton, nr 3, s.101-106, (2002).
12. Polska Norma PN-EN 197-1:2002 "Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku".
13. Projekt normy europejskiej prENV 12390-9 "Testing hardened concrete. Part 9: Freeze-thaw resistance - Scaling"
14. Svensk Standard SS 13 72 44 "Concrete testing - Hardened concrete - Frost resistance".
15. Polska Norma PN-92/B-06250 "Beton zwykły"
16. T. A. Bier, "Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton". Diss., Universitat Karlsruhe, 1987.
17. H. K. Hilsdorf i in., "Karbonatisierung und Dauerhaftigkeit von Beton". Fortschritte im konstruktiven Ingenieurbau, Berlin. Verlag Ernst&Sohn 1984, s.89.
18. CEN Method for determination of the relative carbonation performance of a test concrete against one of established carbonation performance. Original draft dated 26.06.1995. Modified by University of Dundee, 18.12.1998. CEN/TC 51/WG 12, Document N 101.

5. Conclusions

From the obtained results the following conclusions can be drawn:

1. In the series of concrete samples with w/c ratio equal to 0.55 the best frost resistance in the presence of NaCl solution has been shown by the concrete of Portland cement CEM I. The mass loss of concrete samples with $w/c = 0.55$ made of cements with mineral additions is much larger. None of the latter concretes fulfilled the requirements of frost resistance with the simultaneous action of NaCl solution.
2. The decrease of w/c ratio of concrete has a very effective influence on mass loss of concrete samples. A very positive result was obtained in case of concrete samples of CEM II/B-S cement showing a good frost resistance in the presence of NaCl solution.
3. The comparison of mass loss of concrete samples stored for 28 and 91 days confirms the literature data showing the negative influence of concrete carbonation on frost resistance in the presence of NaCl solution.
4. The concrete samples with $w/c=0.44$ and air entraining admixture have shown a good frost resistance of all concretes in NaCl solution. These conditions are typical for concretes of cements with mineral additions. It confirms the criteria of design of concretes exposed to the deicing salt action given in the Standard PN-EN 206-1:2003.