

Wpływ obniżonej temperatury na odporność zapraw z cementów z dodatkami mineralnymi na działanie wody morskiej

Influence of lowered temperature on the sea water resistance of mortars of cement with mineral additions

1. Wstęp

Badania autora dotyczące wpływu obniżonej temperatury na odporność zapraw cementowych z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową zostały omówione we wcześniejszej pracy (1). Natomiast niniejsza praca jest poświęcona ocenie wpływu obniżonej temperatury na odporność zapraw cementowych na korozję wywołaną działaniem wody morskiej.

Podjęta tematyka wynika z małego rozeznania odporności na korozję chemiczną betonów i zapraw z cementów wieloskładnikowych, wprowadzonych szerzej na rynek europejski w 2000 roku w wyniku ustanowienia normy EN 197-1 (2). Większość prac dotyczących tych cementów związana jest z korozją siarczanową (3-8). Autor nie dotarł natomiast do prac opisujących właściwości betonów i zapraw poddanych działaniu wody morskiej w obniżonej temperaturze.

W niniejszym artykule omówiono badania odporności zapraw z cementów zawierających jeden dodatek, jak i z cementów wieloskładnikowych, z dwoma dodatkami mineralnymi. Zaprawy badano w temperaturze normowej 20°C oraz w obniżonej temperaturze 5°C.

2. Cementy stosowane w badaniach

W badaniach stosowano cementy sklasyfikowane w normie PN-EN 197-1:2002 (9), przygotowane w skali półtechnicznej. Badania objęły cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/B-M i CEM V/A zawierające dodatki mineralne; popiołu lotnego V, żużla wielkopieczowego S i wapienia LL. 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 klinkierów przemysłowych, z których jeden zawierał 8% C₃A i 9% C₄AF, a drugi 2% C₃A i 16% C₄AF. Dodatki mineralne spełniały wymagania normy PN-EN 197-1:2002. Popiół krzemionkowy V zawierał około 2% węgla, a żużel wielkopieczowy S zawierał około 98% fazy szklistej.

1. Introduction

The author's research of the influence of lowered temperature on the sulphate resistance of cement mortars with mineral additions was presented in previous paper (1). However, this paper is devoted to the influence of lowered temperature on the sea water resistance of cement mortars.

This study is the result of limited knowledge of the chemical resistance of concretes and mortars made of composite cements which appeared in larger quantity on European market starting from the year 2000, after the introducing of the standard EN 197-1 (2). The majority of these works were devoted to the sulphate resistance of composite cements (3-8). The author did not find however, papers describing the properties of concretes or mortars under sea water corrosion in lowered temperature.

This paper presents the study of mortars from cements with one or two mineral additions. The study covers the experiments at normal temperature (20°C) as well as at lowered temperature equal 5°C.

2. Examined cements

The experiments were made with cements classified in standard PN-EN 197-1: 2002 (9) which were prepared in semi-industrial scale. Cements prepared were composite cements CEM II/B-M and CEM V/A with mineral additions of blastfurnace slag S, fly ash V and limestone LL. As standards cements Portland cement CEM I and cements with one mineral addition, namely CEM II/B-LL, CEM II/B-S and CEM II/B-V were used. All cements were prepared from industrial clinkers, one of which contained 8% C₃A and 9% of C₄AF and the second 2% C₃A and 16% of C₄AF. The mineral additions fulfilled the PN-EN 197-1: 2002 requirements. Fly ash V contained about 2% of coal and blastfurnace slag S about 98% of glass.

The composition of cements is presented in Table 1. All composite cements contained maximal mineral additions, as established

Tablica 1 / Table 1

BADANE CEMENTY
USED CEMENTS

L.p.	Rodzaj cementu Kind of cement	Składniki cementu, % masy Cement components, % of mass					
		Klinkier A Clinker A S-3300 *)	Klinkier B **) Clinker B**)	Popiół V Fly ash V S-3100	Żużel S Slag S S-3900	Wapień LL Limestone LL S-8500	Gips Gypsum
1	Cement portlandzki CEM I (2% C ₃ A) Portland cement CEM I	-	96				4
2	Cement portlandzki CEM I (8% C ₃ A) Portland cement CEM I	95	-	-	-	-	5
3	Cement portlandzki popiołowy Portland - fly ash cement CEM II/B-V	62	-	33		-	5
4	Cement portlandzki żużłowy Portland - slag cement CEM II/B-S	62	-	-	33	-	5
5	Cement portlandzki wapienny Portland - limestone cement CEM II/B-LL	62	-	-	-	33	5
6	Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland - composite cement CEM II/B-M (V-S)	62	-	16,5	16,5	-	5
7	Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland - composite cement CEM II/B-M (V-LL)	62	-	16,5	-	16,5	5
8	Cement portlandzki wieloskładnikowy Portland - composite cement CEM II/B-M (S-LL)	62	-	-	16,5	16,5	5
9	Cement hutniczy CEM III/A Blastfurnace cement	43	-	-	52	-	5
10	Cement wieloskładnikowy Composite cement CEM V/A (S-V)	43	-	26	26	-	5

*) S - powierzchnia właściwa według Blaine'a, cm²/g; specific surface

**) klinkier zmielono z gipsem do powierzchni 3200 cm²/g; clinker ground with gypsum to 3200 cm²/g

Skład badanych cementów podano w tablicy 1. Wszystkie cementy wieloskładnikowe zawierały maksymalny, dopuszczalny w normie PN-EN 197-1 dodatek mineralny. Cement 1 przygotowano poprzez wspólne zmielenie klinkieru przemysłowego (2% C₃A) i regulatora wiązania. Cementy 2-10 przygotowano natomiast poprzez zmieszanie uprzednio zmielonych składników: klinkieru przemysłowego (8% C₃A), dodatków mineralnych oraz gipsu w wyniku wspólnego przemiału w młynku laboratoryjnym przez 5 minut.

W tablicy 2 podano właściwości wszystkich uzyskanych cementów oznaczone zgodnie z normami PN-EN 196.

3. Właściwości zapraw przed poddaniem ich działaniu wody morskiej

Sporządzono beleczki o wymiarach 2×2×16 cm z zaprawy normowej, które zagęszczano na wstrząsarce normowej z obniżoną do dziesięciu ilością wstrząsów. Zaprawy dojrzewające w 20°C były przechowywane w formach w warunkach wilgotnych przez 24 godziny, następnie beleczki wyjmowano z formy i umieszczano na 27 dni w wodzie.

in standard PN-EN 197-1. Cement 1 was made by grinding of industrial clinker (2% C₃A) and gypsum. Cements 2-10 were prepared by mixing previously ground components: industrial clinker (8% C₃A), mineral additions and gypsum by cogrinding in laboratory mill during 5 minutes. In Table 2 the properties of all obtained cements examined according to PN-En 196 were presented.

3. Properties of mortars before immersion in sea water

Bars of dimension 2x2x16 cm were made from standard mortar and compacted on the standard jolting table with ten jolts. The mortar stored at 20°C were demoulded after 24 hours of moist conditioning and cured in water for 27 days.

The mortars stored at 5°C were demoulded after 48 hours of moist conditioning and cured in water for 26 days.

After 28 days of maturing of mortars at normal and lowered temperature the compressive strength and porosity (mercury method) were measured. The results are presented in Table 3.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI BADANYCH CEMENTÓW
 PROPERTIES OF EXAMINED CEMENTS

Rodzaj cementu wg tablicy 1 Kind of cement according to Table 1	Pow. właściwa, Specific surface, cm ² /g	Czas wiązania, Setting time, h ^{min}		H ₂ O, %	LeCh, mm	Wytrż. na ściskanie, MPa, po dniach Compressive strength, MPa after days			
		początek beginning	koniec end			2	7	28	91
CEM I (2% C ₃ A)	3200	3 ⁵⁵	4 ⁴⁵	22,0	1	15,1	33,6	53,9	61,1
CEM I (8% C ₃ A)	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 III/A	4000	4 ⁰⁵	5 ¹⁵	26,3	1	8,9	21,8	38,3	50,0
CEM V/A	3810	4 ²⁵	5 ²⁵	26,5	2	8,1	21,1	37,9	50,1

Tablica 3 / Table 3

PORÓWNANIE WYTRZYMAŁOŚCI I POROWATOŚCI ZAPRAW DOJRZEWAJĄCYCH W RÓŻNYCH TEMPERATURACH PRZEZ 28 DNI

COMPRESSIVE STRENGTH AND POROSITY OF MORTARS AFTER 28 DAYS

Temp. dojrzewania Curing temperature	Rodzaj cementu / Kind of cement				
	CEM I (8% C ₃ A)	CEM II/B-V	CEM II/B-S	CEM II/B-LL	CEM II/B-M (V-S)
	Wytrż. na ściskanie po 28 dniach, MPa Compressive strength after 28 days, MPa				
5°C	60,4	35,1	48,3	36,9	44,9
20°C	58,4	43,7	56,8	40	57,3
Wytrż. wzgl. Relative strength Rc(5°C)/Rc(20°C)	103,4%	80,3%	85,0%	92,2%	86,4%
	Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, cm ³ /g				
5°C	0,052	0,061	0,059	0,078	0,066
20°C	0,055	0,055	0,054	0,076	0,061
Temp. dojrzewania Curing temperature	Rodzaj cementu / Kind of cement				
	CEM II/B-M (V-LL)	CEM II/B-M (S-LL)	CEM V/A	CEM I (2% C ₃ A)	CEM III/A
	Wytrż. na ściskanie po 28 dniach, MPa Compressive strength after 28 days, MPa				
5°C	36,4	44	28,1	59	32,8
20°C	44	50,5	41,8	60,9	44,5
Wytrż. wzgl. Relative strength Rc(5°C)/Rc(20°C)	82,7%	87,1%	67,2%	97,0%	73,7%
	Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, cm ³ /g				
5°C	0,072	0,069	0,071	0,053	0,062
20°C	0,065	0,063	0,058	0,052	0,057

Zaprawy dojrzewające w 5°C były przechowywane w warunkach wilgotnych przez 48 godzin, a po 48 godzinach po rozformowaniu umieszczono je w wodzie na 26 dni.

206-1 (11) the mortars were submitted to exposition class XS2. The laboratory sea water composition was the following: NaCl 30.0

According to expectation the mortars of Portland cements CEM I matured at 5 and 20°C achieved similar compressive strength after 28 days. Whereas, mortars of cements with mineral additions have shown greater strength decrease, the greatest in case of big mineral additions equal 52%. A little greater decrease was found in case of fly ash addition.

The determined mortars' strength for different cements found the confirmation in porosity (Table 3). Mortars of cements CEM I presented similar total porosity. However, mortars of cements with additions have shown greater porosity after maturing at lowered temperature; it was the greatest in case of limestone and fly ash addition.

4. Resistance of mortars on sea water corrosion

Resistance of mortars was examined with the method described in the European prestandard prENV 196-XX (10). According to the class of exposition presented in the concrete standard PN-EN

Po 28 dniach dojrzewania zapraw w normowej i obniżonej temperaturze oznaczono ich wytrzymałość na ściskanie i porowatość metodą rtęciową. Uzyskane wyniki pokazano w tablicy 3.

Zgodnie z oczekiwaniem zaprawy z cementów portlandzkich CEM I dojrzewające w 5 i 20°C osiągnęły zbliżoną wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania. Natomiast cementy z dodatkami wykazały większe spadki wytrzymałości, największe w przypadku dużej ilości dodatków wynoszących 52%. Nieco większy spadek stwierdzono w przypadku dodatku popiołu.

Oznaczona wytrzymałość zapraw z różnych cementów znalazła potwierdzenie w porowatości (tablica 3). Zaprawy z cementów CEM I wykazały zbliżoną porowatość całkowitą. Natomiast zaprawy z cementów z dodatkami wykazały większą porowatość w przypadku dojrzewania w obniżonej temperaturze, przy czym była ona największa w przypadku dodatku wapienia i popiołu.

4. Odporność zapraw na korozję wywołaną działaniem wody morskiej

Odporność zapraw badano stosując metodę podaną w projekcie normy europejskiej prENV 196-XX (10). W świetle klasyfikacji środowisk agresywnych podanych w normie betonowej PN-EN 206-1 (11) badane zaprawy poddano działaniu wody morskiej, odpowiadającej klasie ekspozycji XS2. Skład wody morskiej przygotowanej w laboratorium był następujący:

NaCl 30,0 g, MgCl₂·6H₂O 6,0 g, MgSO₄·7H₂O 5,0 g, CaSO₄·2H₂O 1,5 g, KHCO₃ 0,2 g, woda 1000 ml.

Zaprawy dojrzewające w 5°C umieszczono w wodzie morskiej o tej samej temperaturze, natomiast zaprawy dojrzewające w 20°C umieszczono w roztworze o temperaturze pokojowej. Przez cały okres badań utrzymywano stałą temperaturę roztworu agresywnego z dokładnością: 20°C±2°C oraz 5°C±1°C. Roztwór wymieniało się co 28 dni.

4.1. Odporność zapraw na wodę morską o temperaturze 20°C

Uzyskane wyniki zmian wymiarów liniowych próbek zapraw przedstawiono na rysunku 1.

Wszystkie zaprawy przechowywane przez rok w wodzie morskiej wykazały niedużą ekspansję wynoszącą od 0,04 do 0,18%. Największe wydłużenie wykazała zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I zawierającego 8% C₃A.

Proces korozji zapraw w wodzie morskiej należy łączyć zarówno

g, MgCl₂·6H₂O 6.0 g, MgSO₄·7H₂O 5.0 g, CaSO₄·2H₂O 1.5 g, KHCO₃ 0.2 g, water 1000 ml.

The mortars matured at 5°C were immersed in sea water at the same temperature, and the mortars matured at 20°C were immersed in this water at normal temperature. During the whole experimental period the sea water temperature was maintained at 20°C±2°C and 5°C±1°C. The sea water was changed each 28 days.

4.1. Mortars resistance to sea water at 20°C

The results of mortars expansion are presented on figure 1.

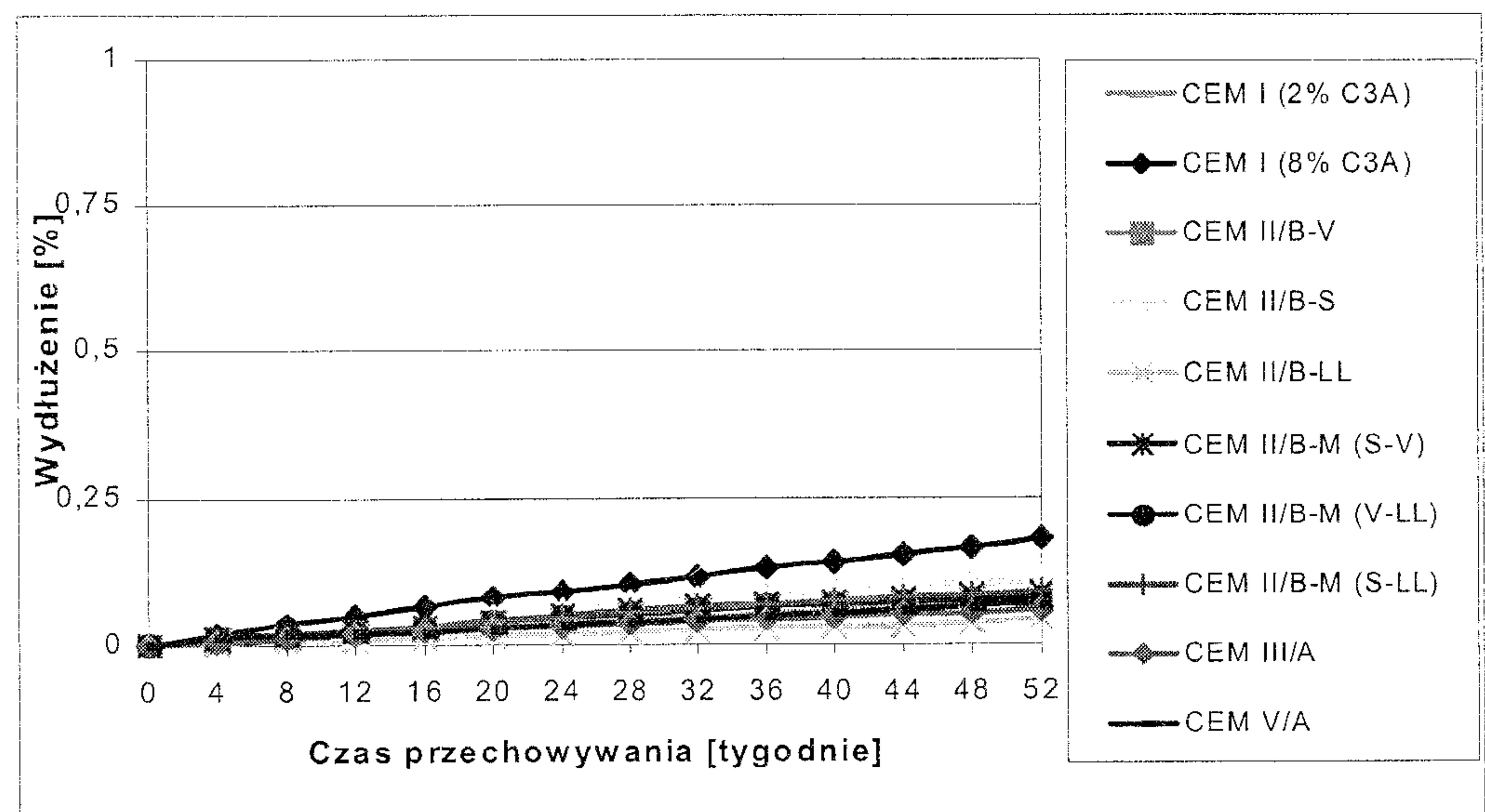
All mortars cured in sea water one year have shown a small expansion between 0.04% and 0.18%. The expansion of Portland cement (8% C₃A) was the biggest.

Corrosion of mortars in sea water is caused simultaneously by expansion and by the lost of cohesion of cement matrix. The corrosion action is due principally to chloride Cl⁻ and magnesium ions Mg²⁺ which decompose C-S-H phase. This process is very important and it is the reason why the expansion is not a good touchstone of sample corrosion. In order to follow the destruction of mortars in sea water one must principally examines strength (12-14).

4.2. Resistance of mortars on sea water at 5°C

The expansion of mortars cured in sea water at 5°C is shown in Table 4 and on the figures 2 and 3.

Examination of the mortars of cements with addition of limestone, slag and fly ash has shown, that these additions have a differentiated influence on mortars resistance to sea water at 5°C (Fig. 2 and 3). Particularly bad resistance had the mortars with limestone addition, namely CEM II/B-LL, but also CEM II/B-M (V-LL) and CEM II/B(S-LL) which were destroyed adequately after 20, 24 and



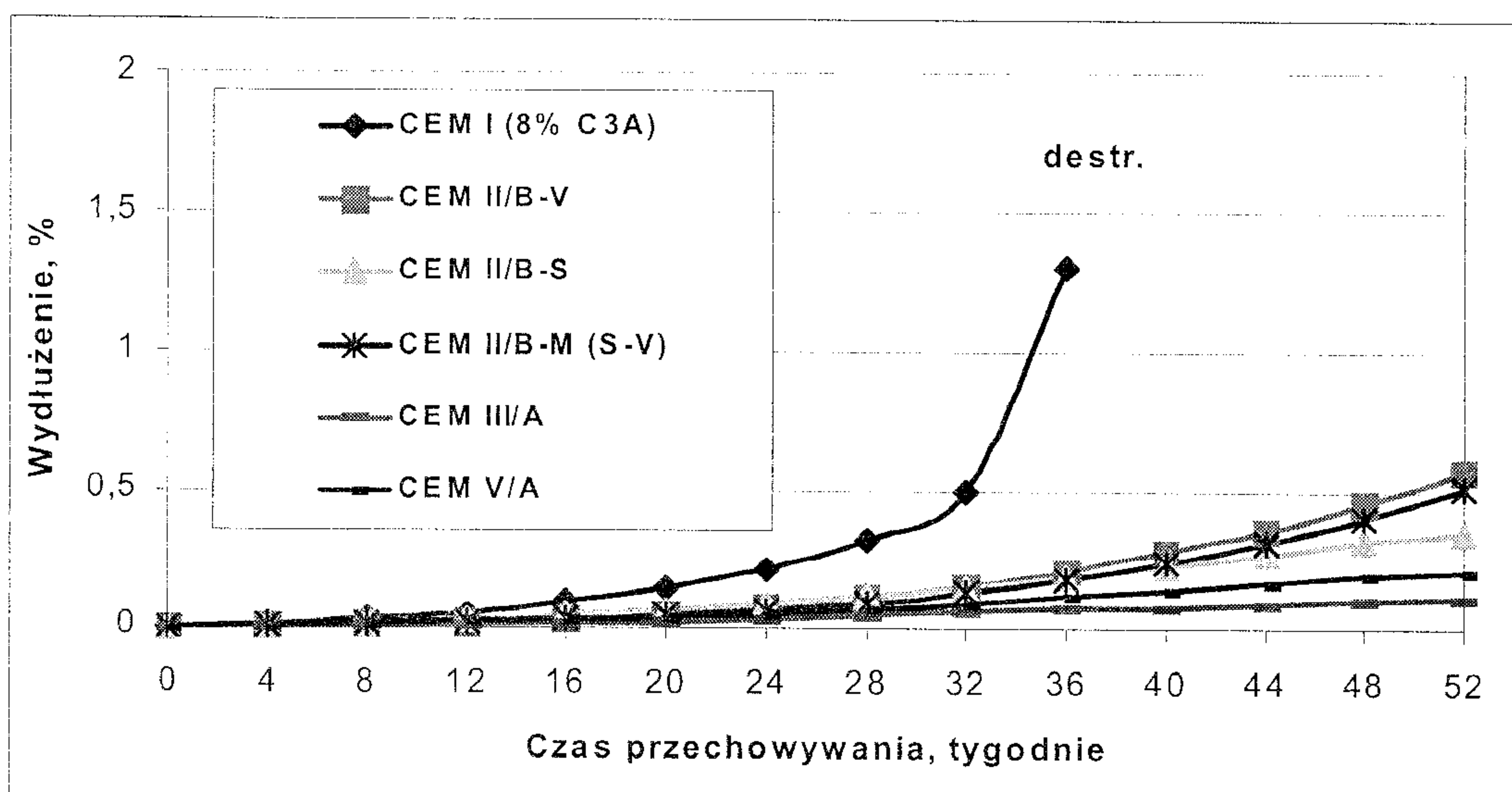
Rys. 1. Wydłużenie beleczek z zapraw cementowych przechowywanych w wodzie morskiej.

Fig. 1. Elongation of mortar bars stored in sea water.

Okres, tygodnie Curing period, weeks	CEM I (2% C ₃ A)	CEM I (8% C ₃ A)	CEM II/B-V	CEM II/B-S	CEM II/B-LL	CEM II/B-M (S-V)	CEM II/B-M (V-LL)	CEM II/B-M (S-LL)	CEM III/A	CEM V/A
4	0,006	0,013	0,006	0,006	0,006	0,006	0,019	0,006	0,006	0,006
8	0,010	0,032	0,013	0,013	0,056	0,013	0,044	0,019	0,008	0,013
12	0,013	0,050	0,019	0,025	0,313	0,019	0,081	0,032	0,010	0,025
16	0,019	0,094	0,031	0,044	1,025	0,031	0,338	0,069	0,016	0,031
20	0,028	0,144	0,050	0,063	Zniszcz. *	0,044	1,106	0,125	0,022	0,038
24	0,035	0,213	0,075	0,088		0,063	Zniszcz. *	0,206	0,032	0,050
28	0,050	0,319	0,106	0,113		0,088		0,492	0,044	0,069
32	0,068	0,500	0,150	0,144		0,125		1,416	0,058	0,088
36	0,087	1,306	0,206	0,181		0,175		Zniszcz. *	0,070	0,113
40	0,106	Zniszcz. *	0,281	0,225		0,238			0,075	0,138
44	0,125		0,356	0,269		0,313			0,085	0,163
48	0,144		0,456	0,319		0,400			0,098	0,188
52	0,162		0,575	0,350		0,513			0,110	0,206

*) zniszcz. - destroyed

z procesami ekspansji jak i utraty spójności matrycy cementowej. Czynnikiem agresywnym są przede wszystkim jony chlorkowe Cl⁻ i magnezowe Mg²⁺, stopniowo rozkładające fazę C-S-H. Proces ten ma duże znaczenie, dlatego też wartość ekspansji zapraw nie jest dobrym miernikiem korozji próbek. W celu śledzenia procesu destrukcji zapraw w wodzie morskiej wykonuje się przede wszystkim oznaczenia wytrzymałości (12-14).



Rys. 2. Wydłużenie beleczek z zapraw z cementów z dodatkami popiołu i żużla, przechowywanych w wodzie morskiej o temperaturze 5°C.

Fig. 2. Elongation of mortar bars of cements with fly ash and slag addition, stored in sea water at 5°C, time in weeks.

4.2. Odporność na wodę morską zapraw przechowywanych w 5°C

Zmiany liniowe zapraw przechowywanych w wodzie morskiej o temperaturze 5°C przedstawiono w tablicy 4 oraz na rysunkach 2 i 3.

Badania zapraw wykonanych z cementów z dodatkami wapienia, żużla i popiołu wykazały, że dodatki te wykazują zróżnicowany wpływ na odporność korozyjną zapraw przechowywanych w obniżonej temperaturze (rys. 2, 3).

Szczególnie słabą odporność wykazały zaprawy z cementów zawierających dodatek wapienia CEM II/B-LL, CEM II/B-M (V-LL) i CEM II/B-M (S-LL), które uległy zniszczeniu odpowiednio po 20, 24 i 36 tygodniach (tabl. 4, rys. 3).

36 weeks (Table 4, Fig. 3).

However, the mortars from cement with siliceous fly ash and blastfurnace S have shown small expansion. The best results were obtained for mortars of cements CEM III/A and CEM V/A (Table 4) which have great addition of slag and fly ash (Table 1).

4.3. Comparison of mortars resistance to sea water at 5°C and 20°C

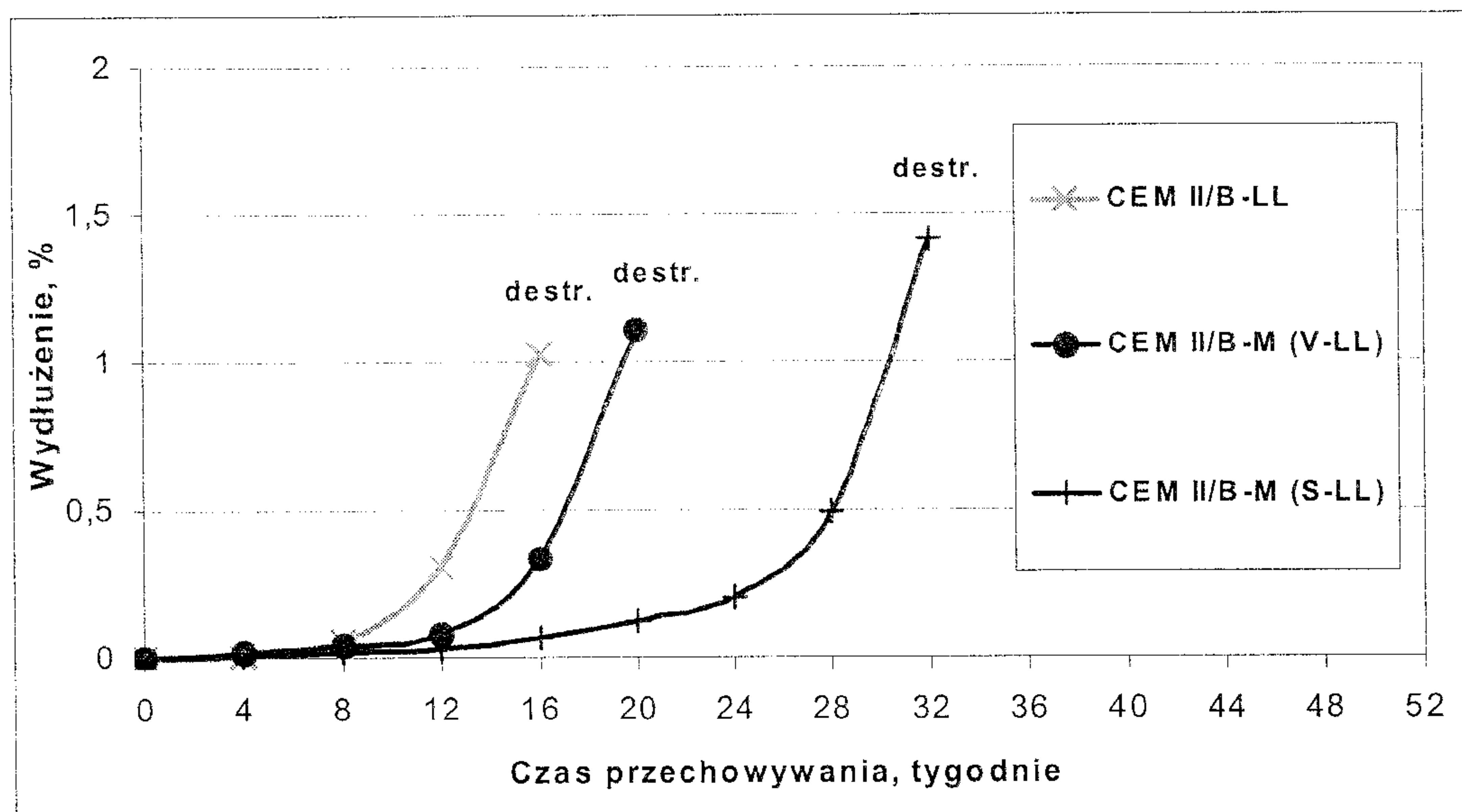
The expansion, strength and quantitative phase composition of mortars cured one year in sea water at 20°C and 5°C were com-

Natomiast zaprawy z cementów zawierających popiół krzemionkowy V i żużel wielkopiecowy S wykazały małe wydłużenie. Najlepsze wyniki otrzymano w przypadku zapraw z cementów CEM III/A i CEM V/A (tabl. 4), zawierających duży dodatek żużla i popiołu (tabl. 1).

4.3. Porównanie odporności zapraw na wodę morską o temperaturze 5°C i 20°C

Porównano zmiany liniowe, zmiany wytrzymałości oraz jakościowy skład fazowy zapraw przechowywanych przez 1 rok w wodzie morskiej w obniżonej i w normalnej temperaturze. Porównanie dotyczyło zapraw bezpośrednio po ich zniszczeniu, lub po roku przechowywania w wodzie morskiej. Porównywane wyniki przedstawiono w tablicach 5 i 6. Pół ilościowy skład fazowy produktów korozji określono na podstawie badań dyfraktometrycznych oraz obserwacji próbek pod mikroskopem skaningowym.

Porównanie wyników oznaczeń zmian liniowych i wytrzymałości zapraw przechowywanych w temperaturze 5°C i 20°C w wodzie morskiej wykazało jednoznacznie, że destrukcja zapraw w niskiej



Rys. 3. Wydłużenie beleczek z zapraw z cementów zawierających dodatek wapienia, przechowywanych w wodzie morskiej o temperaturze 5°C.

Fig. 3. Elongation of mortar bars of cements with limestone addition, stored in sea water at 5°C, time in weeks.

pared. The comparison concerned the mortars directly after destruction or after a year of curing in sea water. The compared results are presented in Tables 5 and 6. Semiquantitative phase composition of corrosion products was evaluated by XRD and SEM examination of the samples.

The comparison of the measured expansion and strength of mortar samples cured at 5°C and 20°C in sea water has shown clearly that the destruction of samples at lowered temperature is much quicker (Table 5 and 6). The greater expansion of mortars at 5°C is well correlated with greater content of corrosion products, na-

Tablica 5 / Table 5

WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW PRZECHOWYWANYCH W WODZIE MORSKIEJ W TEMPERATURZE 20°C
THE PROPERTIES OF MORTARS STORED IN SEA WATER AT 20°C

Zaprawa z cementu Mortar of cement	Temperatura 20°C							
	Wydłużenie Elongation %	Wytrzymałość na ściskanie po 1 roku Compressive strength after 1 year			Produkty korozji Corrosion products			
		w wodzie, in water, MPa	w wodzie morskiej, in sea water, MPa	Stosunek wytrz. na ściskanie (sea/H ₂ O) Strength ratio (sea/H ₂ O) %	Ettringit / Ettringite	Gips / Gypsum	Brucyt / Brucite	Sól Friedla / Friedel salt
CEM I (2% C ₃ A)	0,073	78,6	53,1	67,6	••	•	•	•
CEM I (8% C ₃ A)	0,180	73,8	48,7	66,0	••	-	•	••
CEM II/B-V	0,081	74,6	54,2	72,7	•	•	•	••
CEM II/B-S	0,110	75,3	51,8	68,8	••	-	•	••
CEM II/B-LL	0,042	47,6	25,3	53,0	••	○	•	••
CEM II/B-M (S-V)	0,088	75,4	52,8	70,0	••	○	•	••
CEM II/B-M (V-LL)	0,077	67,4	37,9	56,2	••	•	•	••
CEM II/B-M (S-LL)	0,092	62,6	33,9	54,1	••	○	•	••
CEM III/A	0,058	66,8	54,8	82,0	••	-	•	•
CEM V/A	0,069	68,6	57,3	83,5	••	○	•	••

••• duża zawartość, •• umiarkowana zawartość • mała zawartość ○ ślady - brak
••• high content, •• moderate content • small content ○ traces - lack

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW PRZECHOWYWANYCH W WODZIE MORSKIEJ W TEMPERATURZE 5°C
THE PROPERTIES OF MORTARS STORED IN SEA WATER AT 5°C

Zaprawa z cementu Mortar of cement	Temperatura 5°C								
	Wydłużenie Elongation %	Wytrzymałość na ściskanie po 1 roku Compressive strength after 1 year			Produkty korozji Corrosion products				
		w wodzie, in water, MPa	w wodzie morskiej, in sea water, MPa	Stosunek wytrz. na ściskanie (sea/H ₂ O) Strength ratio (sea/H ₂ O) %	Taumazyt / Thaumasite	Ettringit / Ettringite	Gips / Gypsum	Brucyt / Brucite	Sól Friedla / Friedel salt
CEM I (2% C ₃ A)	0,162	91,4	53,4	58,4	○	●●	●●	●	●
CEM I (8% C ₃ A)	Zniszcz	74,9	0	0	●●	●●●	●●	●●	○
CEM II/B-V	0,575	79,0	32,8	41,5	●	●●●	●	●	●●
CEM II/B-S	0,350	85,0	42,8	50,4	●	●●	●	●	●
CEM II/B-LL	Zniszcz	51,2	0	0	●●	●●●	–	●	○
CEM II/B-M (S-V)	0,513	88,0	33,1	37,6	●	●●●	●	●●	●
CEM II/B-M (V-LL)	Zniszcz	61,7	0	0	●●	●●●	–	●	○
CEM II/B-M (S-LL)	Zniszcz	70,8	0	0	●●	●●●	●	●●	●
CEM III/A	0,110	71,0	57,6	81,1	○	●●	●	●	●
CEM V/A	0,206	68,8	38,4	55,8	○	●●	●	●	●●

●●● duża zawartość, ●● umiarkowana zawartość ? mała zawartość ○ ślady – brak
●●● high content, ●● moderate content ? small content ○ traces – lack

temperaturze jest znacznie szybsza (tablice 5, 6). Większe zmiany liniowe zapraw w temperaturze 5°C dobrze korelują z większą zawartością produktów korozji – ettringitu i gipsu. Proces niszczenia zapraw w obniżonej temperaturze przyspiesza dodatkowo rozkład fazy C-S-H z utworzeniem taumazytu (tabl. 6), to jest związku nie posiadającego właściwości wiążących.

Brak w normie prENV 196-X (10) kryterium trwałości w przypadku cementów odpornych na działanie wody morskiej utrudnia jednoznaczną ocenę badanych cementów. Dotychczasowe badania zapraw cementowych przechowywanych w wodzie morskiej, wykonane przez autora (12) wykazały jednakże, że ocena odporności cementu na działanie wody morskiej wg prENV 196-X powinna opierać się na pomiarach wytrzymałości.

W celach porównawczych w niniejszej pracy założono, że zaprawy cementowe przechowywane przez rok w wodzie morskiej wykazują:

- dużą odporność korozyjną – gdy wytrzymałość względem zapraw kontrolnych, przechowywanych w wodzie wynosi więcej niż 80%,
- umiarkowaną odporność korozyjną – gdy wytrzymałość względem wynosi od 50 do 80%.

Jak wykazują wyniki oznaczeń zmian liniowych i wytrzymałości zapraw przechowywanych w wodzie morskiej w temperaturze 20°C dobrą odporność na korozję mają zaprawy z cementów zawierających bardzo duże ilości dodatków mineralnych żużla i popiołu, tj. cementu hutniczego CEM III/A i cementu wieloskładnikowego CEM V/A. Zaprawy te wykazują małe zmiany liniowe oraz dużą wytrzymałość względną, przekraczającą 80% (tabl. 5). Wytrzy-

mely of ettringite and gypsum. The destruction process at lowered temperature is additionally accelerated by the decomposition of C-S-H with thaumasite formation (Table 6) i.e. the compound without binding properties.

The lack of durability criterion in the standard prENV 196-X (10) for sea water cements resistance make difficult the assessment of examined cements. The work of the author (12) has been doing so far has shown however, that the assessment of cement resistance to sea water according to prENV 196-X should be based on strength measurement.

For the sake of comparison it was admitted in this work, that cement mortars immersed one year in sea water, they have:

- great corrosion resistance when their relative strength as regards standard mortars cured in water, is greater than 80%,
- moderate corrosion resistance when their relative strength lies between 50 and 80%.

As have shown the results of expansion and strength measurements of mortars cured in sea water at 20°C a good corrosion resistance have mortars of cement containing great content of mineral additions of slag and fly ash i.e. slag cement CEM III/A and composite cement CEM V/A. These mortars have small expansion and great relative strength, overpassing 80% (Table 5). The relative strength of remaining mortars was in the range 53–73% which permits to attribute them, according to the above proposal, moderate corrosion resistance.

Mortars cured at 5°C have shown much lower corrosion resistance. Taking into account the proposed earlier classification, only the mortar of slag cement CEM III/A has shown great corrosion resi-

małość względna pozostałych zapraw wahała się w granicach 53–73%, co pozwala je zakwalifikować, w świetle umownej klasyfikacji podanej powyżej, do grupy o umiarkowanej odporności.

Zaprawy przechowywane w temperaturze 5°C wykazują znacznie gorszą odporność korozyjną. Biorąc pod uwagę zaproponowaną umowną klasyfikację, tylko zaprawa z cementu hutniczego CEM III/A wykazała dużą odporność korozyjną (wytrzymałość względna 81%), a zaprawy z cementów CEM I HSR, CEM II/B-S i CEM V/A umiarkowaną odporność korozyjną (wytrzymałość względna 50–58%). Zaprawy z pozostałych cementów uległy zniszczeniu w wodzie morskiej lub wykazały wytrzymałość względną niższą od założonego progu 50% (tablica 6).

Podobnie jak w przypadku korozji siarczanowej w obniżonej temperaturze (1) stwierdzono bardzo słabą odporność na korozję zapraw z cementów zawierających zmielony wapień. Zaprawy te uległy zniszczeniu w wodzie morskiej (tablica 6, rys. 3).

Zgodnie z oczekiwaniem stwierdzono, że zawartość glinianu trójwapniowego w cemencie decyduje o odporności korozyjnej zapraw. Podczas gdy zaprawa z CEM I, który zawierał 8% C_3A została zniszczona, to zaprawa z CEM I o zawartości 2% C_3A wykazała nieduże zmiany liniowe, a wytrzymałość względna pozwala na zakwalifikowanie tej zaprawy do grupy o umiarkowanej odporności korozyjnej (tablica 6).

Badania wykazały, że dodatki popiołu i żużla poprawiają odporność zapraw na korozję wywołaną działaniem wody morskiej (tablice 5, 6). Duże ilości tych dodatków (>50%) zapewniają uzyskanie zapraw o dobrej odporności na działanie wody morskiej w temperaturze pokojowej. Skuteczność działania żużla i popiołu jest porównywalna (tablica 5). W obniżonej temperaturze, dodatek żużla jest znacznie korzystniejszy od popiołu. Jest to szczególnie widoczne przy porównaniu cementu hutniczego CEM III/A i cementu wieloskładnikowego CEM V/A, w którym połowa dodatku żużla została zastąpiona popiołem (tabl. 1). Zaprawa z cementu hutniczego charakteryzuje się wytrzymałością względną wynoszącą 81%, podczas gdy zaprawa z CEM V/A wykazuje wytrzymałość względną wynoszącą około 56% (tablica 6).

5. Obserwacje zapraw przechowywanych w wodzie morskiej, w mikroskopie skaningowym

Obserwacje mikrostruktury wybranych zapraw poddanych korozji w wodzie morskiej o temperaturze 20°C i 5°C przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JEOL model 5400. Badano wybrane zaprawy bezpośrednio po zniszczeniu lub po 1 roku przechowywania w wodzie morskiej.

5.1. Obserwacje zapraw przechowywanych w wodzie morskiej w 20°C

Na wszystkich zaprawach poddanych korozji w wodzie morskiej w normowej temperaturze obserwowano charakterystyczną war-

stance (relative strength equal 81%), but the mortars of cements CEM I HSR, CEM II/B-S and CEM V/A moderate corrosion resistance (relative strength 50–58%). Mortars of remaining cements were destroyed in sea water or have shown the relative strength lower than the admitted threshold value 50% (Table 6).

Similarly to the sulphate corrosion at lowered temperature (1) it was found a very low corrosion resistance of the mortars of cements containing the addition of limestone. These mortars were destroyed in sea water (Table 6, Fig. 3).

It was found according to expectation that the content of tricalcium aluminate in cement has a decisive influence on mortars resistance. While the mortar of CEM I which contained 8% of C_3A was destroyed, the mortar of CEM I which contained 2% of C_3A has shown limited expansion and relative strength give the possibility to classify it to the group of moderate corrosion resistance (Table 6).

The experiments have shown that the additions of fly ash and slag increase the resistance of the mortars to the corrosion induced by sea water (Table 5 and 6). Great quantity of this additions (>50%) give the mortars with good resistance to sea water at normal temperature. The effectiveness of slag and fly ash is comparable (Table 5). At lowered temperature the slag addition is much more efficient than fly ash. It is particularly visible in comparison of slag cement CEM III/A and composite cement CEM V/A in which half of slag addition was substituted by fly ash (Table 1). Slag cement mortar has the relative strength equal 81%, while mortar of CEM V/A shows relative strength equal about 56% (Table 6).

5. SEM examination of the mortars immersed in sea water

The microstructure of chosen mortars immersed in sea water at 20°C and 5°C was examined under SEM. Mortars were examined directly after destruction or after one year of curing in sea water.

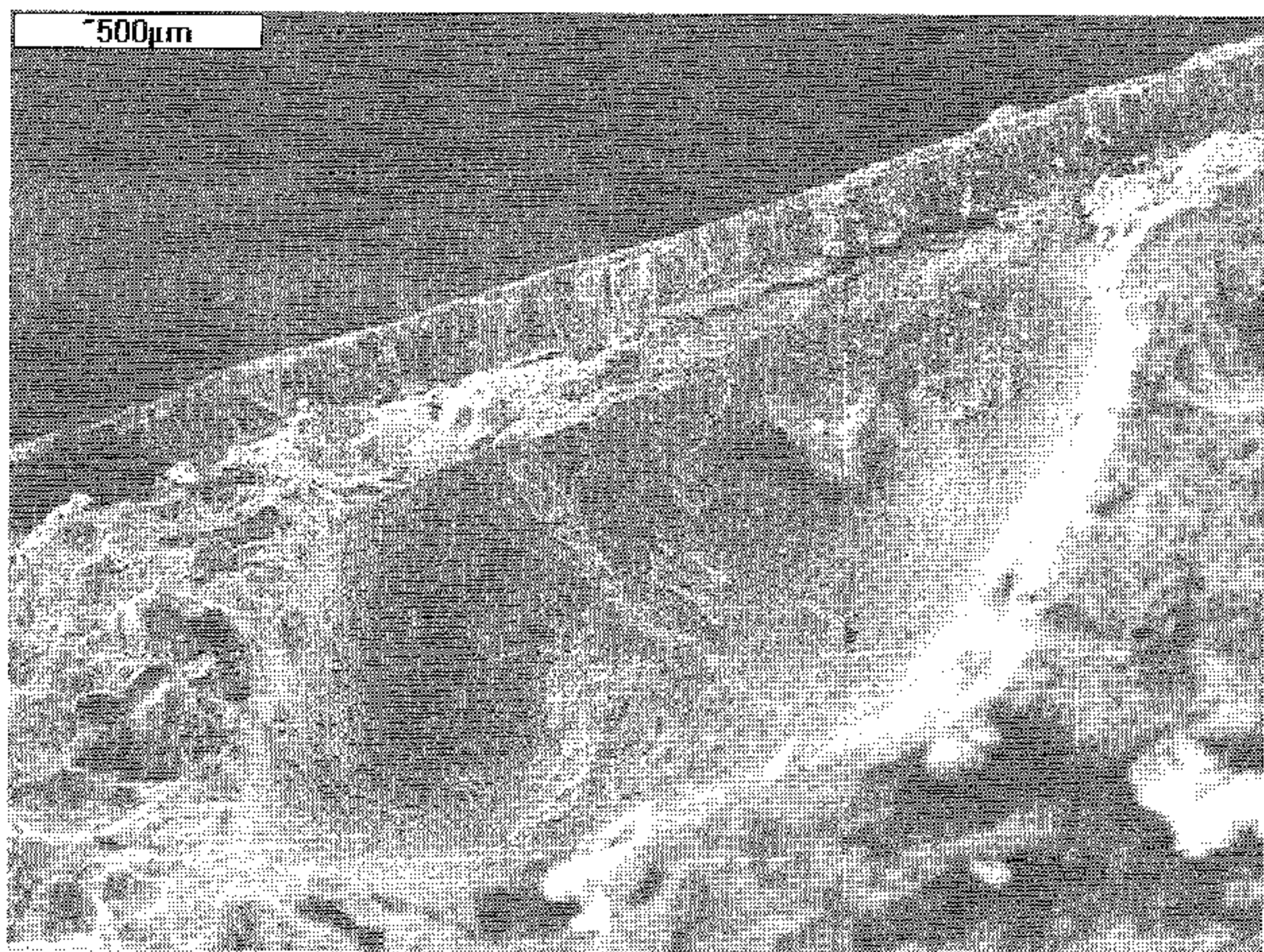
5.1. Mortars cured in sea water at 20°C

On all mortars immersed in sea water at normal temperature the skin of corrosion products was formed (Fig. 4), as was mentioned by Calleja (15). Examination of this skin has shown that it is composed of three layers (Fig. 5) in which the main phases are in turn: brucite (first layer), brucite and calcite (second layer) and calcite (third layer). This skin is, in some places separated from cement mortar (Fig. 4).

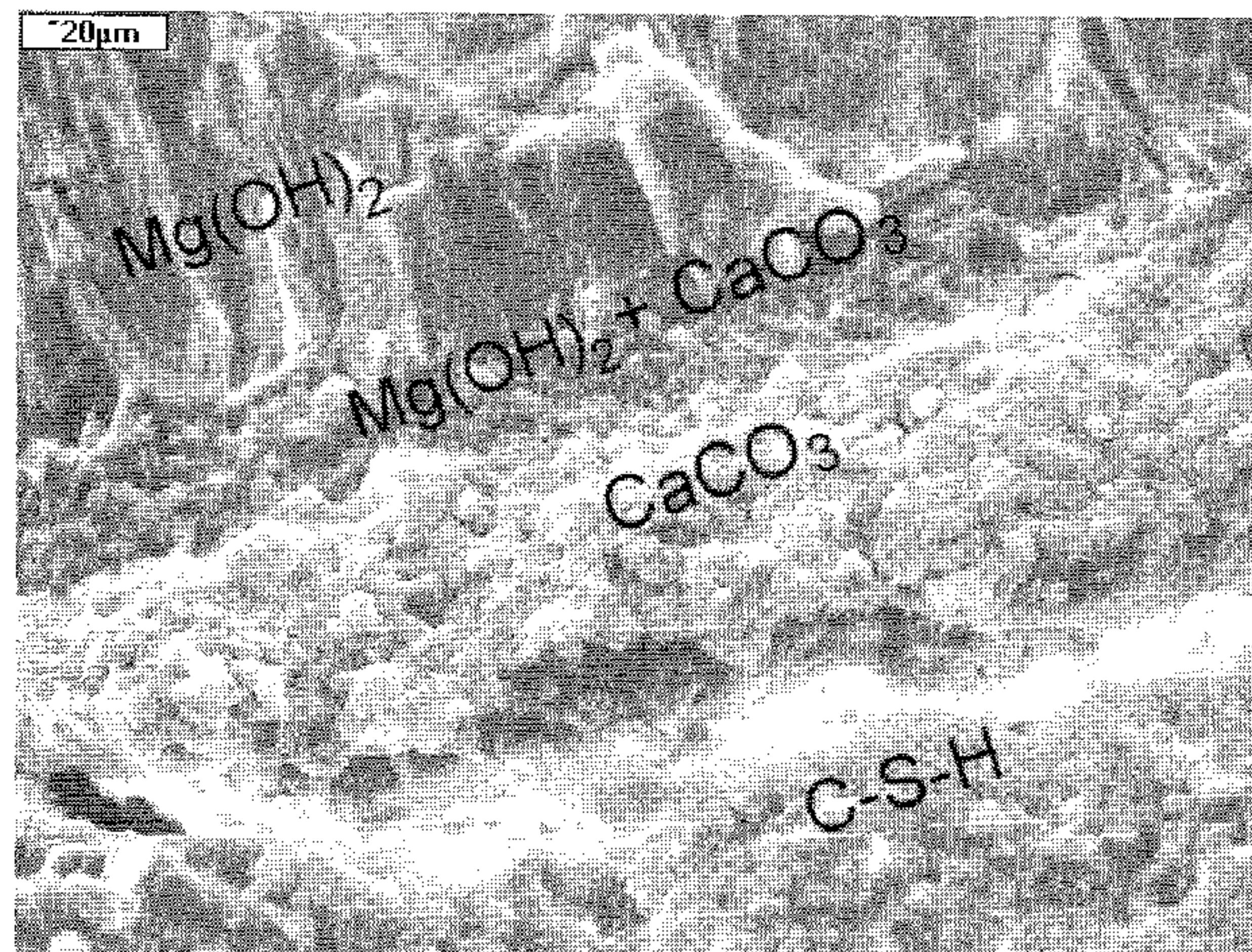
Among corrosion products in cement mortars immersed one year in sea water at 20°C there is chiefly ettringite (Fig. 6) and Friedel's salt. In lower quantity gypsum (Fig. 7) and brucite were found.

5.2. Mortars cured in sea water at 5°C

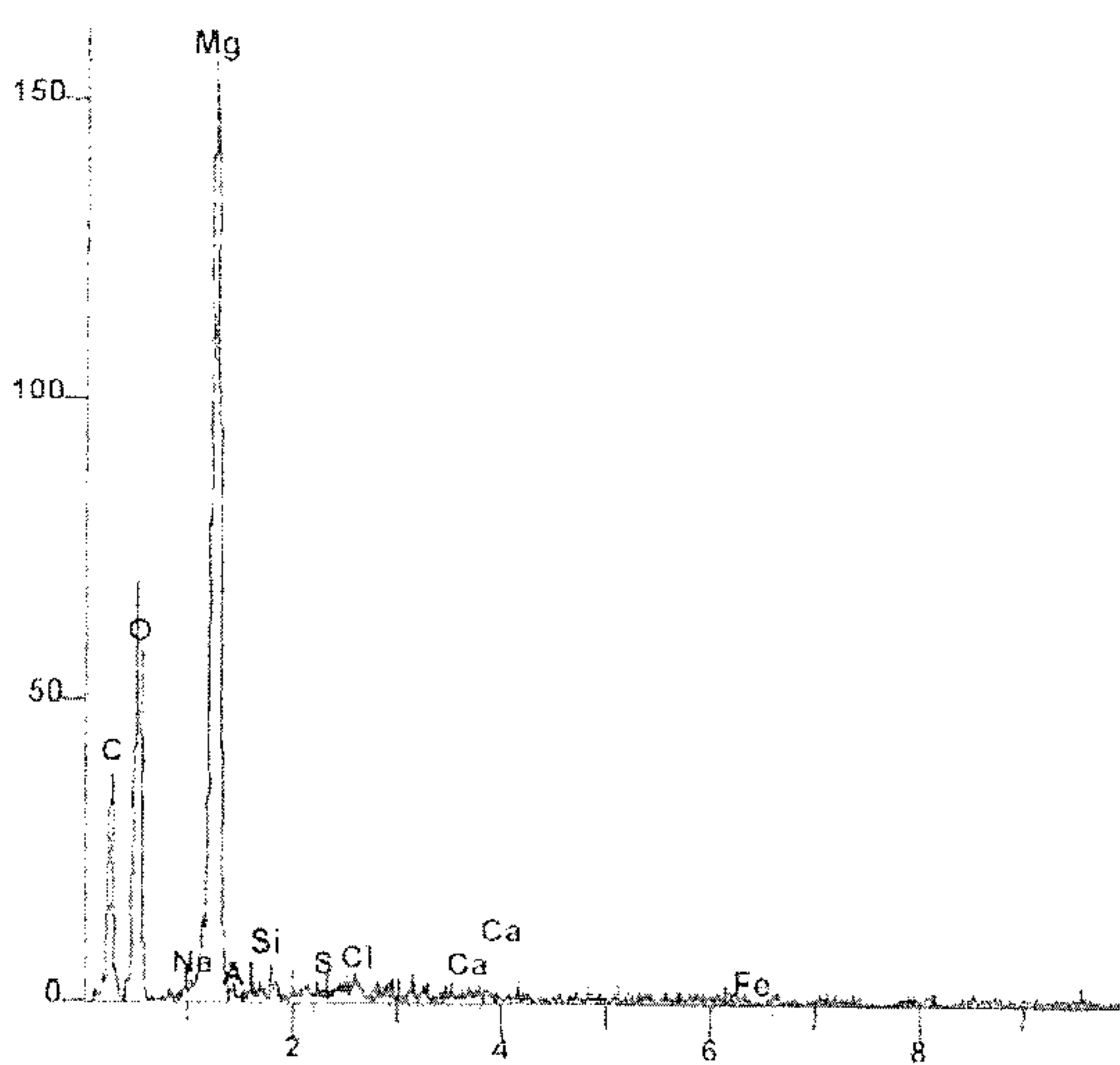
Mortar of CEM I (8% C_3A) which was destroyed in sea water at 5°C has a very heterogeneous matrix with high quantity of micro-



Rys. 4. Zaprawa z CEM II/B-LL po zniszczeniu. Warstwy brucytu i kalcytu.
 Fig. 4. Mortar of CEM II/B-LL after destruction. Skin of brucite and calcite.

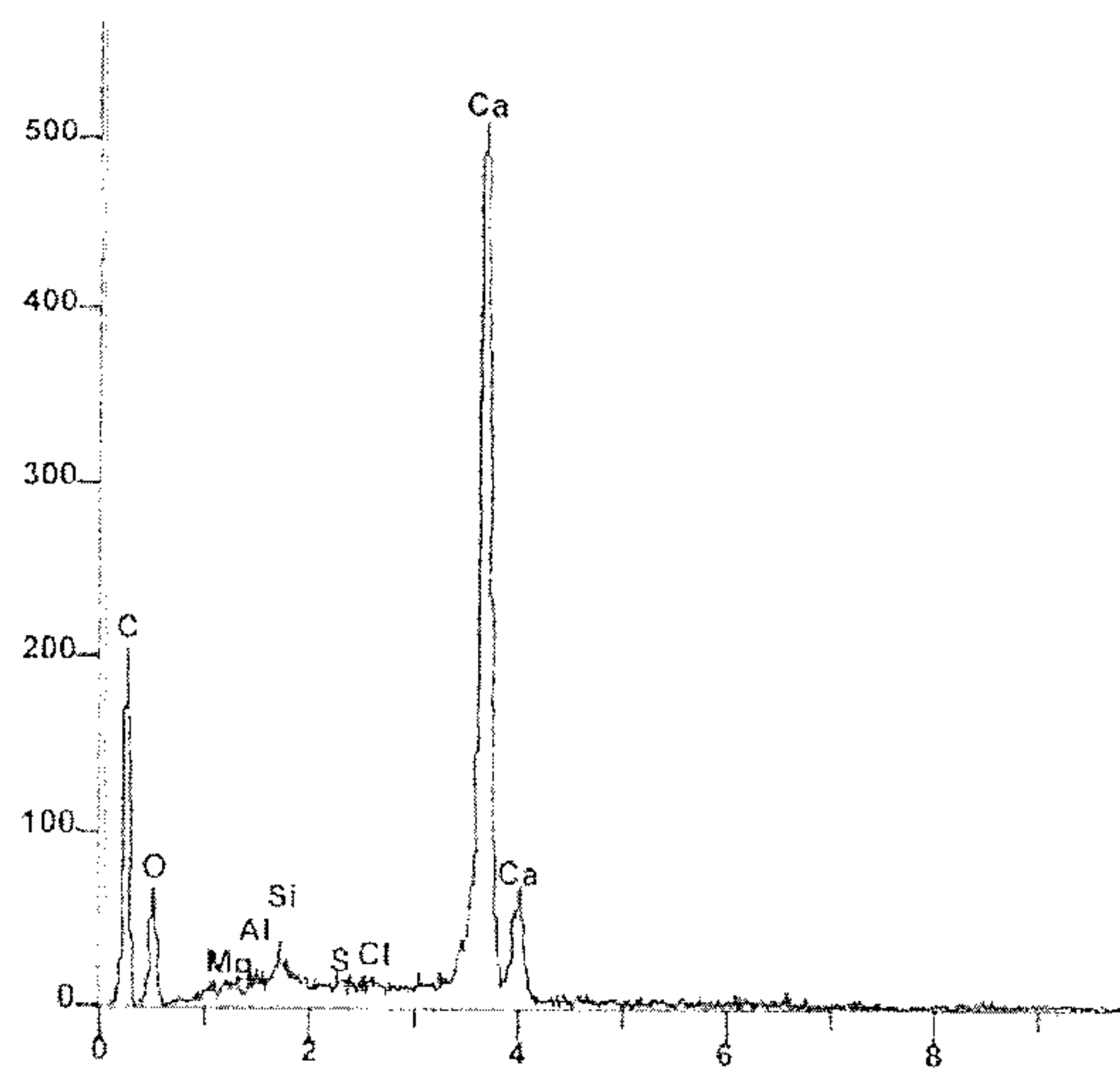


Rys. 5. Zaprawa z CEM II/B-LL po zniszczeniu. Warstwa brucytu i kalcytu. Widoczne wyraźnie rozdzielone strefy w warstwie zaporowej.
 Fig. 5. Mortar of CEM II/B-LL after destruction. Three zones in skin.



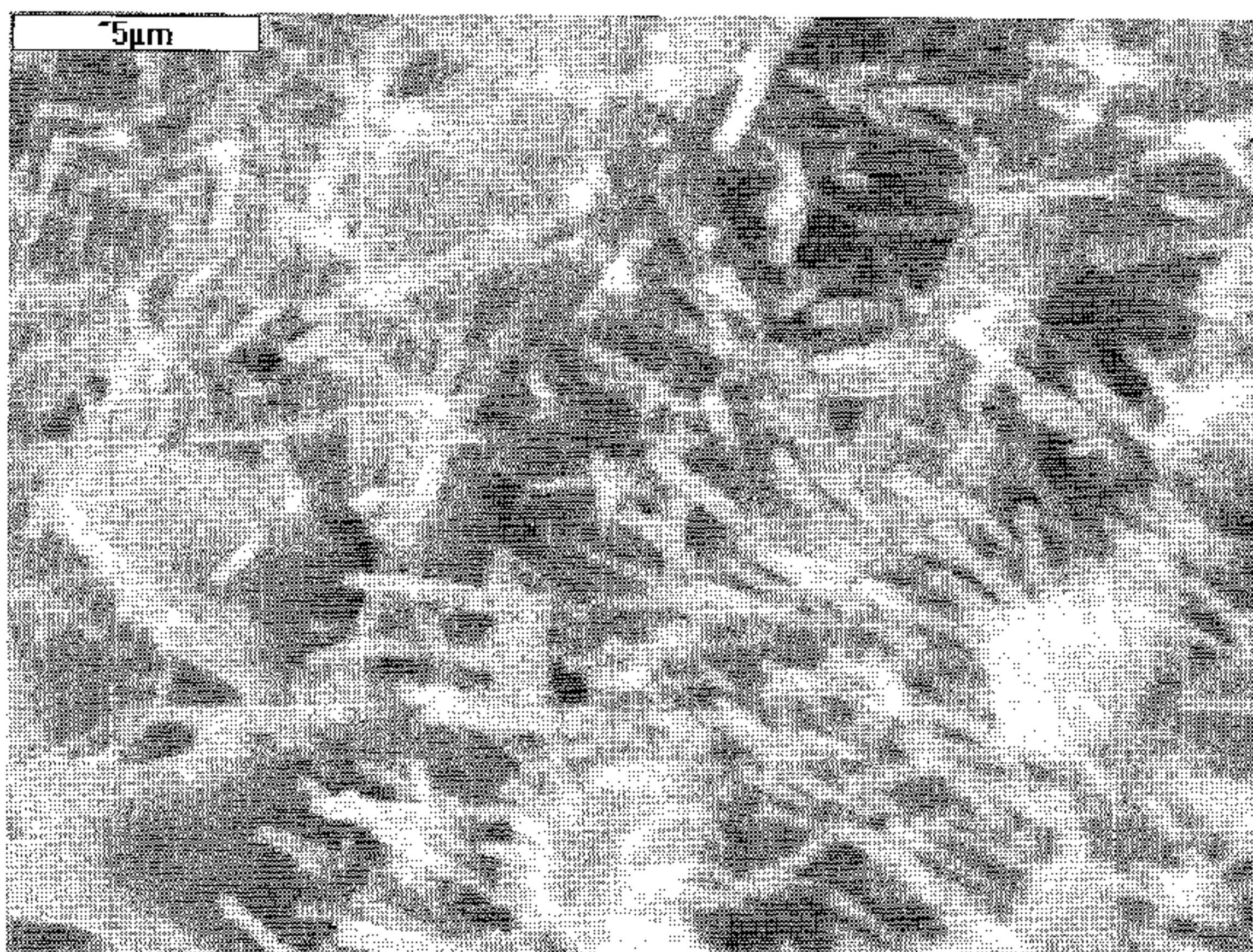
Rys. 5a. Zaprawa z CEM II/B-LL po zniszczeniu. Analiza EDS – 1 strefa – $Mg(OH)_2$.

Fig 5a. Mortar of CEM II/B-LL after destruction. EDS analysis – 1 zone – $Mg(OH)_2$.

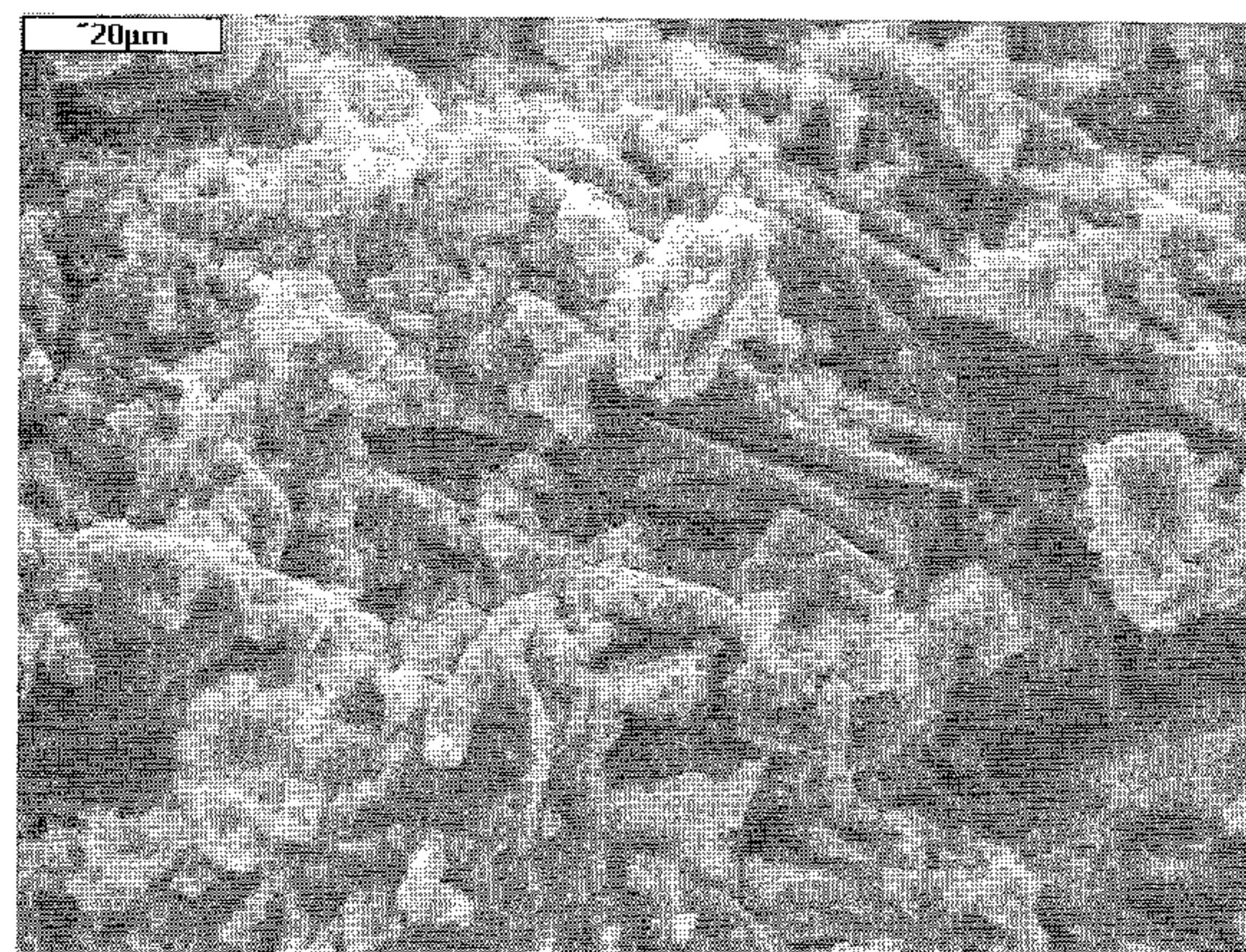


Rys. 5b. Zaprawa z CEM II/B-LL po zniszczeniu. Analiza EDS – 3 strefa – $CaCO_3$.

Fig 5b. Mortar of CEM II/B-LL after destruction. EDS analysis – 3 zone – $CaCO_3$.



Rys. 6. Zaprawa z CEM I (8% C_3A) po zniszczeniu. Igły ettringitu.
 Fig. 6. Mortar of CEM I (8% C_3A) after destruction. Needles of ettringite.



Rys. 7. Zaprawa z CEM II/B-M (V-LL) po zniszczeniu. Gips w matrycy cementowej.

Fig. 7. Mortar of CEM II/B-M (V-LL) after destruction. Gypsum in cement matrix.

stwę produktów korozji (rys. 4) opisaną przez Calleję (15). Przeprowadzone badania wykazały, że warstwa ta składa się z trzech stref (rys. 5), w których dominują kolejno: brucyt (1 strefa), brucyt i kalcyt (2 strefa) oraz kalcyt (3 strefa). Warstwa ta w pewnych obszarach oddziela się od zaprawy cementowej (rys. 4).

Wśród produktów korozji zapraw cementowych przechowywanych przez 1 rok w wodzie morskiej o temperaturze 20°C występują głównie kryształy ettringitu (rys. 6) i soli Friedla.

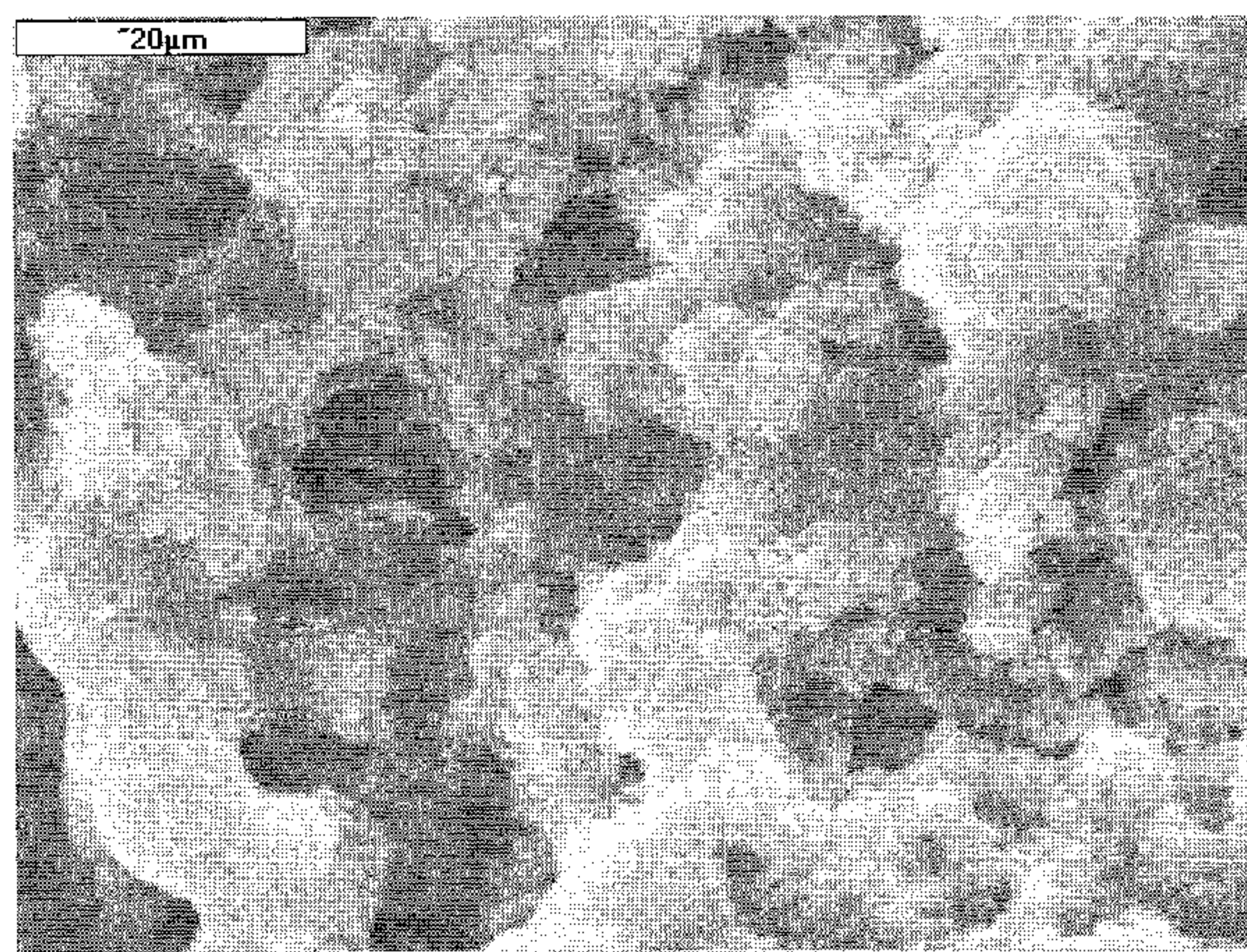
W mniejszych ilościach występują gips (rys. 7) i brucyt.

5.2. Obserwacje zapraw przechowywanych w wodzie morskiej w 5°C

Zaprawa z cementu portlandzkiego CEM I (8% C₃A), która uległa zniszczeniu w wodzie morskiej o temperaturze 5°C ma bardzo niejednorodną matrycę, z dużą ilością mikrospękań. Oprócz dużej zawartości ettringitu i gipsu, wśród produktów korozji znaleziono również dość duże skupiska taumazytu, który występował w postaci pręcików o długości kilku mikrometrów (rys. 8). Obserwowano ponadto pewne ilości kryształów brucytu oraz bardzo małe ilości soli Friedla.

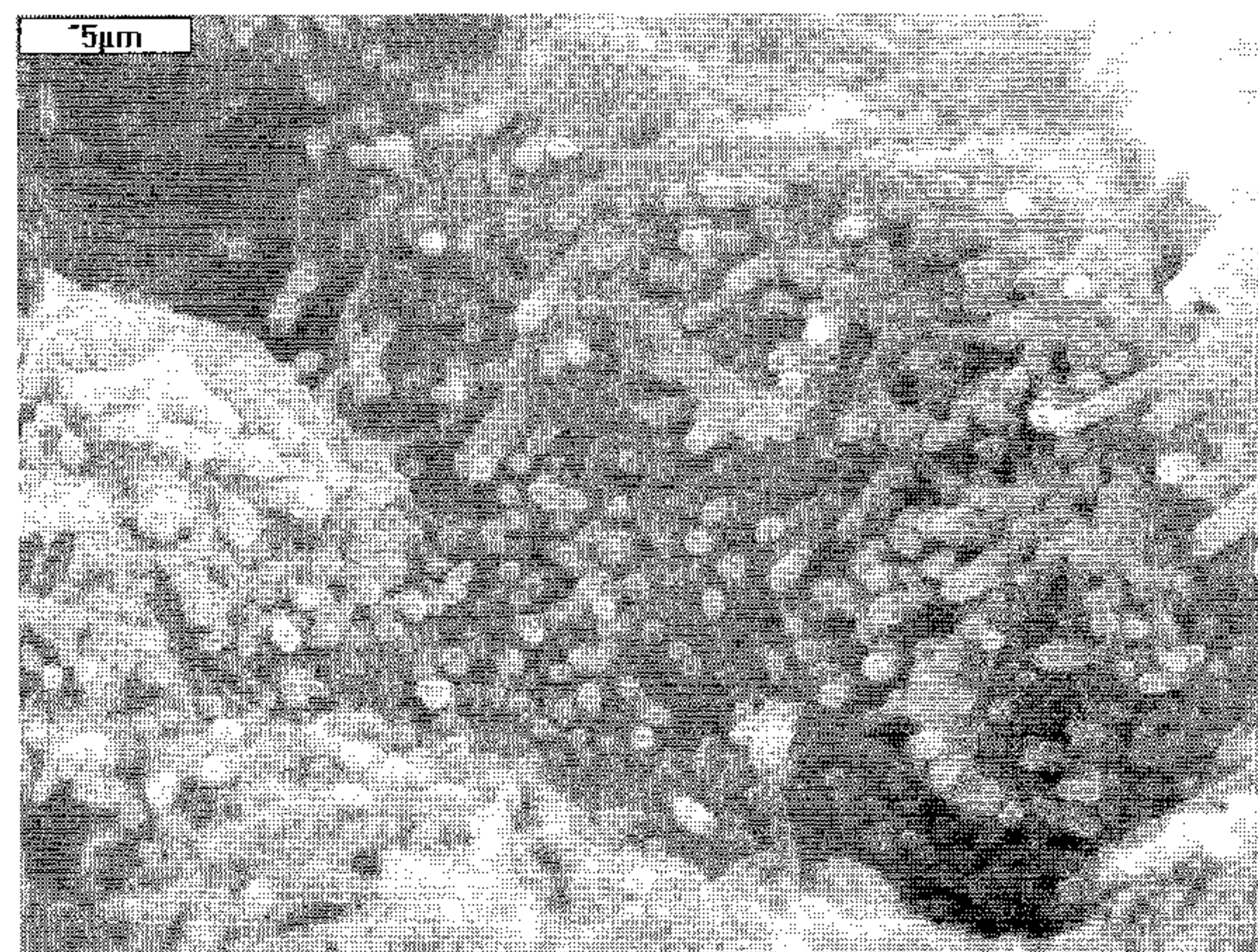
Bardzo zniszczoną mikrostrukturę obserwowano również w przypadku zaprawy z cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/B-LL, który bardzo szybko uległ destrukcji w wodzie morskiej. W obrazach mikroskopowych tej zaprawy dominuje porowata i niejednorodna matryca cementowa (rys. 9). Obserwuje się duże ilości produktów korozji, szczególnie ettringitu i taumazytu. W bardzo małych ilościach występują: brucyt i sól Friedla. Nie wykryto natomiast kryształów gipsu.

Również matryca zaprawy z cementu CEM II/B-M (V-LL) wykazuje mikrospękania. Widoczne są także pojedyncze ziarna popiołu. Wśród produktów korozji dominuje ettringit oraz taumazyt (rys. 10). Wykryto ponadto nieduże ilości kryształów soli Friedla i brucytu.



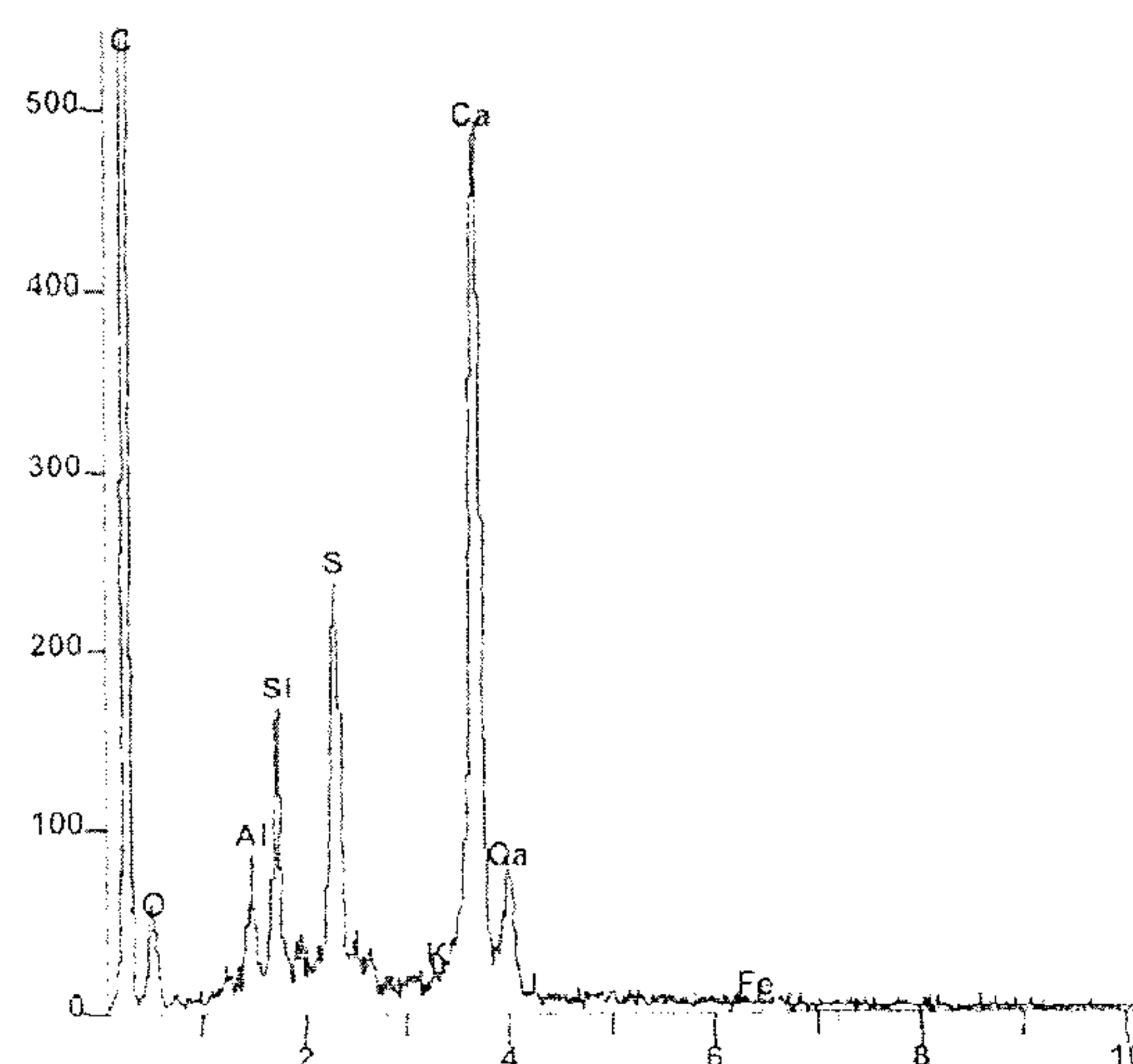
Rys. 9. Zaprawa z cementu CEM II/B-LL po zniszczeniu. Niejednorodna matryca cementowa.

Fig. 9. Mortar of CEM II/B-LL after destruction. Heterogeneous cement matrix.



Rys. 8. Zaprawa z cementu CEM I (8% C₃A) po zniszczeniu. Skupisko drobnych kryształów taumazytu.

Fig. 8. Mortar of CEM I (8% C₃A) after destruction. Nest of thaumasite crystals.



Rys. 8a. Zaprawa z cementu CEM I (8% C₃A) po zniszczeniu. Analiza EDS taumazytu.

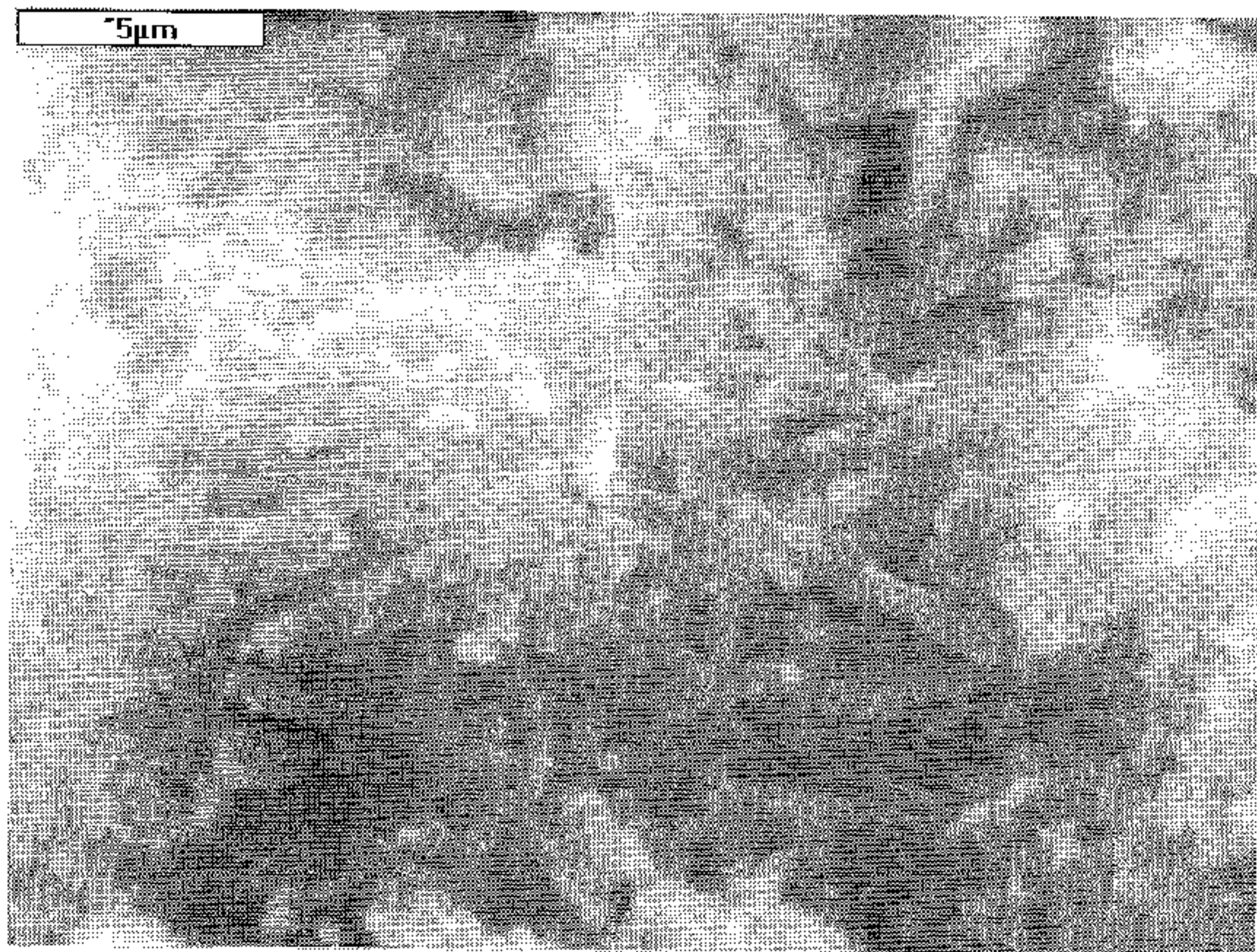
Rys. 8a. Mortar of CEM I (8% C₃A) after destruction. EDS analysis of thaumasite nest.

cracks. Apart of high content of ettringite and gypsum, among the corrosion products a large nests of thaumasite in form of small stubs long of some micrometers were found (Fig. 8). Small quantity of brucite and very small content of Friedel's salt were also found.

Very destroyed microstructure was also typical in mortar of CEM II/B-LL which was very quickly destroyed in sea water. In SEM pictures of this mortar a very porous and heterogeneous cement matrix is dominating (Fig. 9). High content of corrosion products are visible, particularly ettringite and thaumasite. In very small quantity brucite and Friedel's salt are present. No gypsum was found.

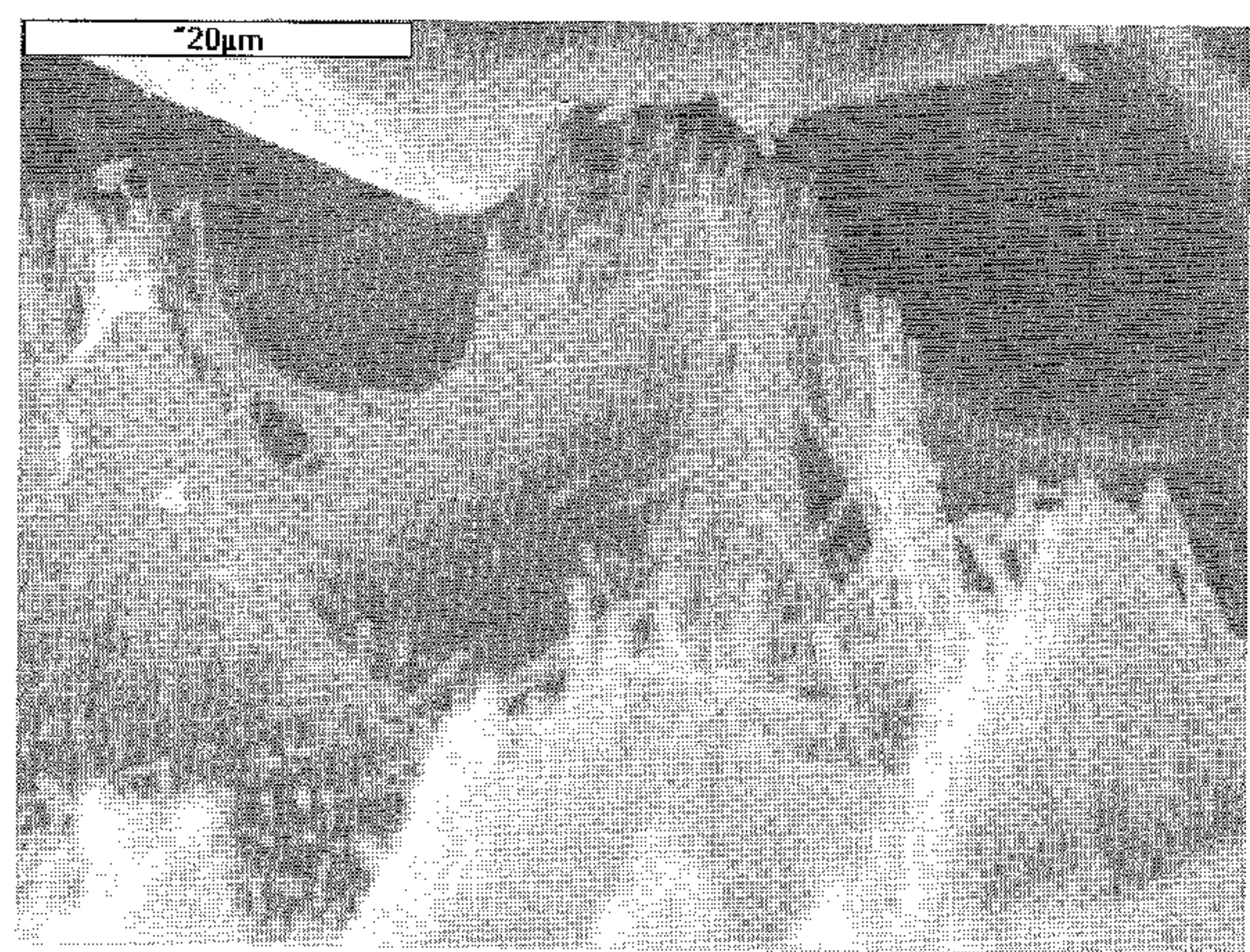
Matrix in the mortar of CEM II/B-M (V-LL) also shows microcracks. Single fly ash grains are also visible. Among the corrosion products ettringite and thaumasite are dominating (Fig. 10). Small content of Friedel's salt and brucite were additionally found.

Also in mortar of CEM II/B-M (S-LL) are several microcracks. High



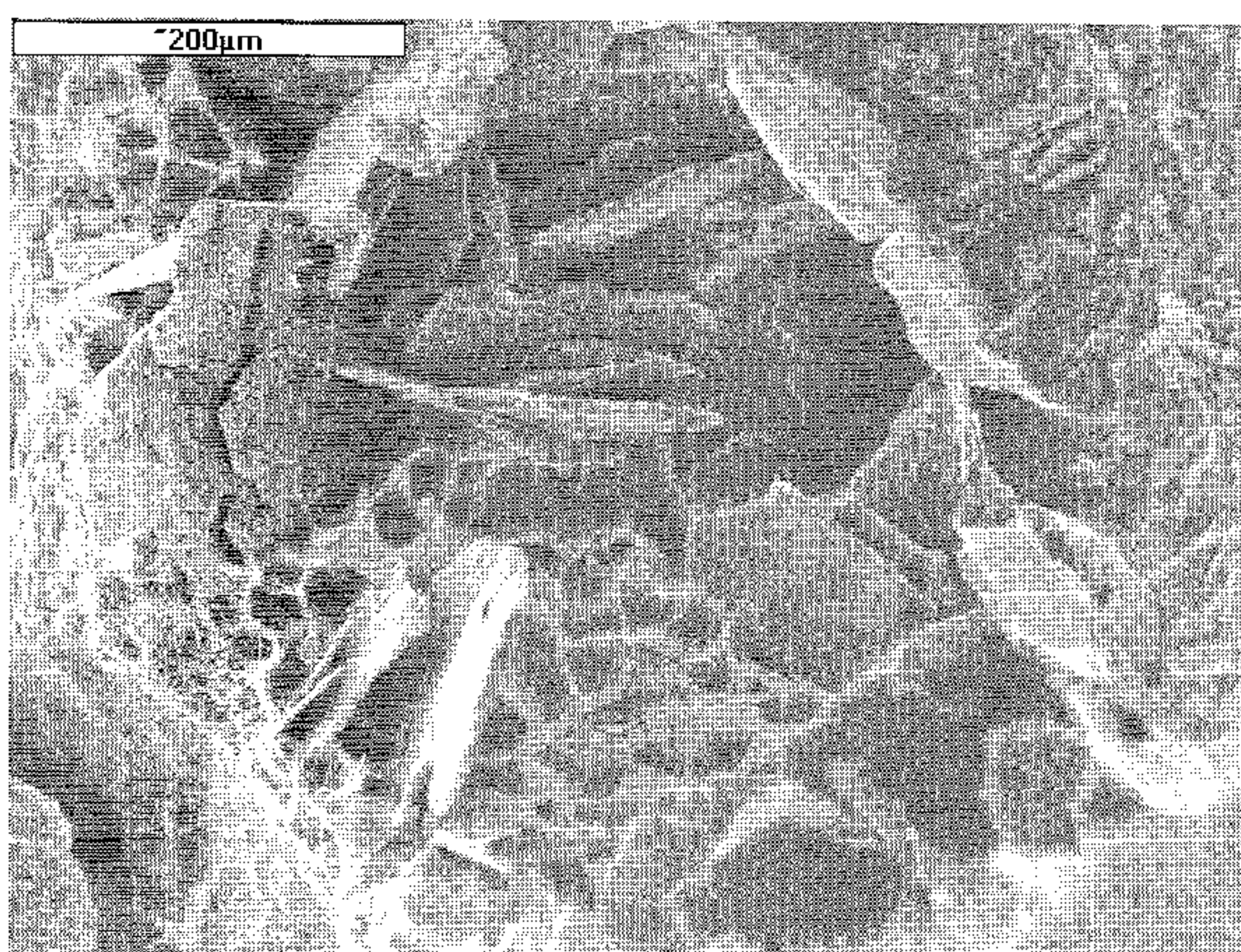
Rys. 10. Zaprawa z cementu CEM II/B-M (V-LL) po zniszczeniu. Skupisko kryształów taumazytu.

Fig. 10. Mortar of CEM II/B-M (V-LL) after destruction. Nest of thaumasite crystals.



Rys. 11. Zaprawa z cementu CEM II/B-M (S-LL) po zniszczeniu. Igły ettringitu.

Fig. 11. Mortar of CEM II/B-M (S-LL) after destruction. Needles of ettringite.



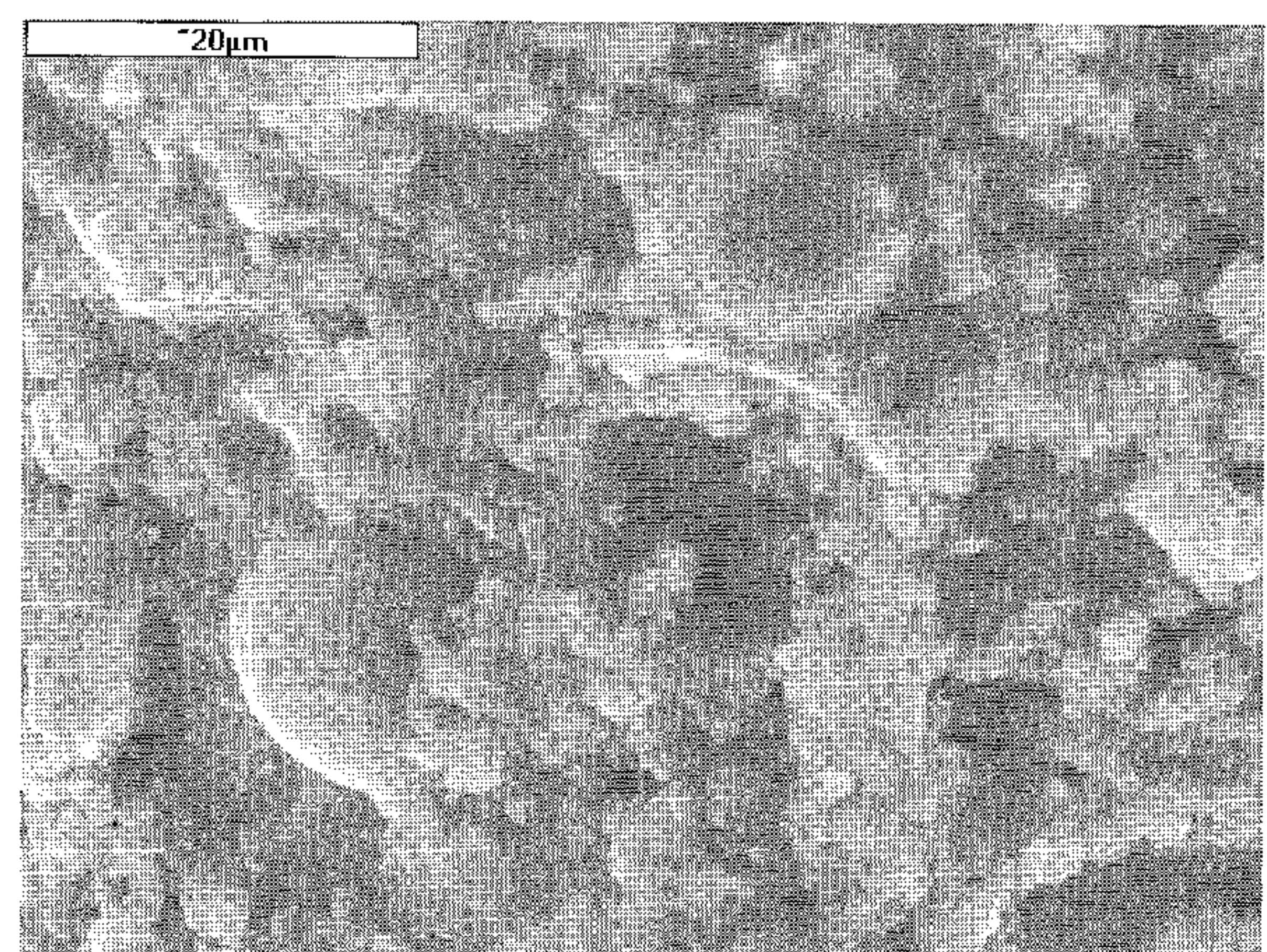
Rys. 12. Zaprawa z cementu CEM II/B-M (S-LL) po zniszczeniu. Skupisko igieł ettringitu i płytek soli Friedla.

Fig. 12. Mortar of CEM II/B-M (S-LL) after destruction. Nest of ettringite and plates of Friedel salt.

Również w zaprawie z cementu CEM II/B-M (S-LL) występuje dużo mikrospękań w matrycy cementowej. Obserwuje się dużą zawartość kryształów ettringitu (rys. 11) oraz dość dużo taumazytu. Stwierdzono również pewne ilości brucytu oraz nieduże ilości płytek soli Friedla (rys. 12).

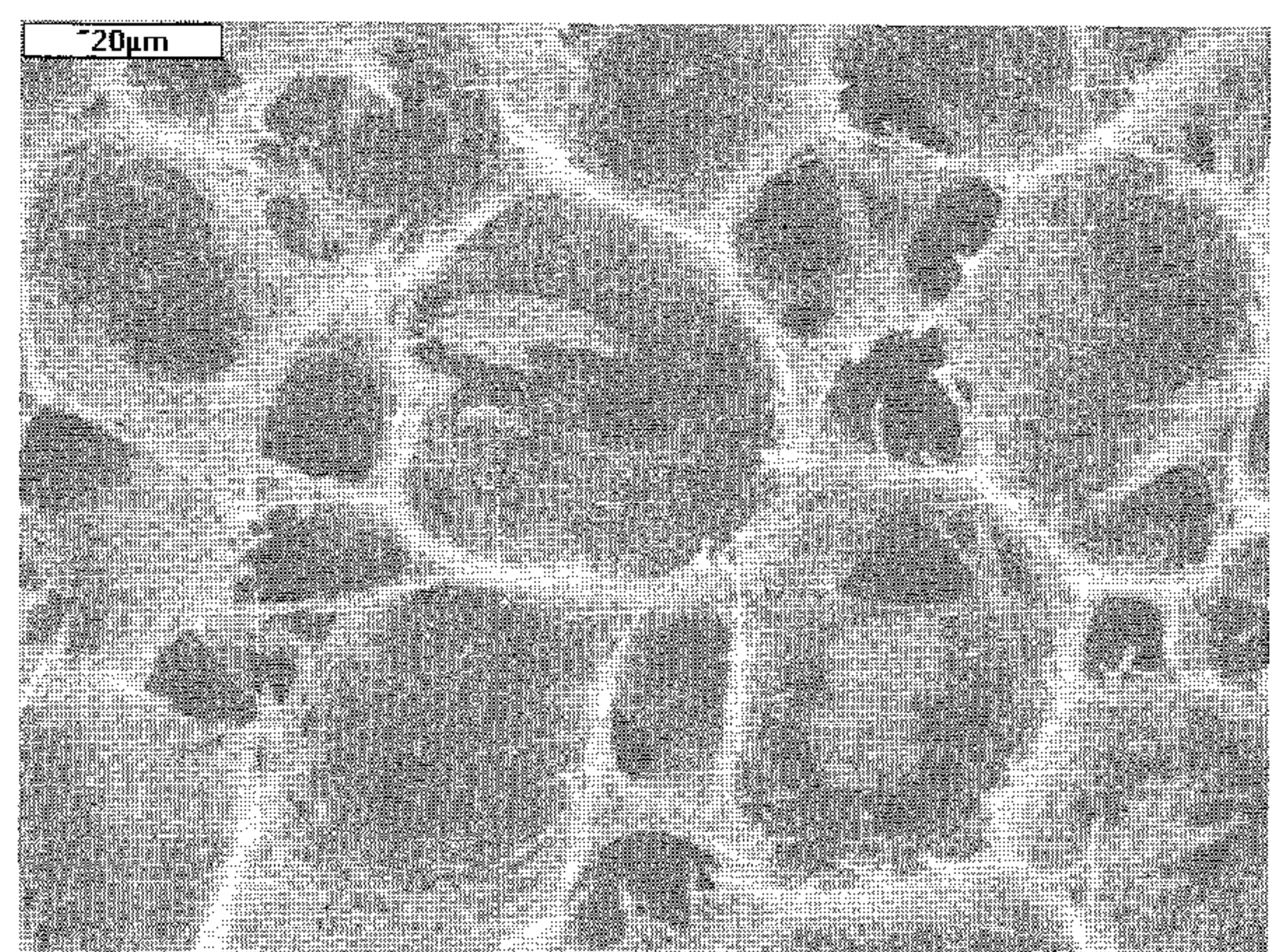
W zaprawie z cementu hutniczego CEM III/A, która wykazała nieduże zmiany liniowe po roku przechowywania w wodzie morskiej matryca cementowa wykazuje mało mikrospękań. Matryca ta zawiera duże ilości chloru, co wskazuje na duży stopień penetracji tych jonów do zaprawy. Obserwowano ponadto umiarkowaną zawartość ettringitu oraz bardzo małe ilości brucytu, gipsu i taumazytu.

Matryca zaprawy z cementu wieloskładnikowego CEM V/A jest bardzo zwarta z widocznymi dużymi ziarnami popiołu (rys. 13). Dominuje żel C-S-H, a zawartość mikrospękań jest mała. Głównymi produktami korozji są: ettringit występujący w postaci licznych skupisk iglastych kryształów (rys. 14) oraz płytki soli Friedla.



Rys. 13. Zaprawa z cementu V/A. Zwarta matryca z ziarnami popiołu.

Fig. 13. Mortar of CEM V/A. Compact matrix with fly ash grains.



Rys. 14. Zaprawa z cementu V/A. Skupisko ettringitu.

Fig. 14. Mortar of CEM V/A. Nest of ettringite.

content of ettringite (Fig. 11) and relatively great quantity of thaumasite were found. Also some content of brucite and small quantity of Friedel's salt (Fig. 12).

In the mortar of CEM III/A, which has shown a small expansion after one year of immersion in sea water, cement matrix has low

6. Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Rodzaj i ilość dodatku mineralnego ma bardzo duży wpływ na odporność na korozję wywołaną działaniem wody morskiej zapraw cementowych w różnych temperaturach.
2. Dużą odporność na działanie wody morskiej w temperaturze 20°C wykazują zaprawy z cementów zawierających dodatki żużla i popiołu, tj. CEM II/B-V, CEM II/B-S, CEM III/A i CEM V/A. Zaprawy z tych cementów wykazują po roku przechowywania w wodzie morskiej małe zmiany liniowe oraz dużą wytrzymałość.
3. Dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego ma bardzo korzystny wpływ na odporność zapraw cementowych na korozję wywołaną działaniem wody morskiej w temperaturze 5°C. Zaprawa z cementu hutniczego CEM III/A jako jedyna z badanych zapraw wykazała nieduże zmiany liniowe i małe spadki wytrzymałości po przechowywaniu przez 52 tygodnie w wodzie morskiej o temperaturze 5°C.
4. Wpływ dodatku popiołu na odporność korozyjną zapraw na działanie wody morskiej zależy od temperatury. W odróżnieniu od wyników uzyskanych w 20°C, dodatek popiołu krzemionkowego tylko nieznacznie zwiększa odporność zapraw cementowych na korozję wywołaną działaniem wody morskiej w temperaturze 5°C.
5. Zaprawy z cementów z dodatkiem wapienia wykazują małą odporność na działanie wody morskiej w obniżonej temperaturze. Wszystkie badane zaprawy wykonane z cementów z dodatkiem wapienia uległy zniszczeniu w temperaturze 5°C.
6. Na zaprawach cementowych przechowywanych w wodzie morskiej tworzy się charakterystyczna zbita warstwa powierzchniowa. Obserwacje pod mikroskopem skaningowym wykazały, że warstwa ta składa się z trzech stref zbudowanych z brucytu i kalcytu.

Literatura / References

1. S. Chłodziński, Cement-Wapno-Beton, nr 4, s. 204-214, (2005).
2. EN 197-1:2000, Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for PN-EN 197-1:2002, Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
3. J. Bensted, "Thaumasite sulphate attack - its scientific background and ramifications in construction". International Conference: Science of Cement and Concrete, p. 189-198. Cracow, June 20-21, (2001).
4. T. Vuk i in., Cement Concrete Research, vol. 32, s. 943-948, (2002).
5. J. Bensted, Word Cement, vol. 29, s. 102-105, (1998).
6. J. Bensted, Cement-Wapno-Beton, nr 1, s. 14-16, (2000).
7. N. J. Crammond, M.A. Halliwell, "Assesment of the conditions required for the thaumasite form of sulphate attack", K. L. Scrivener, J. F. Young (Eds.). Mechanisms of Chemical Degradation of Cement Based Systems. E&FN Spon, London, pp. 193-200, 1997.
8. Department of Environment, Transport and the Regions, "The thaumasite form of sulfate attack. Risks, diagnosis, remedial works and guidance on new constructions". Report of the TEG published by DETR. London, 1999.

quantity of microcracks. This matrix has a high chlorine content which shows that the penetration of these ions into the mortar is great. The content of ettringite was moderate and brucite, gypsum as well as thaumasite very small.

Cement matrix in mortar of CEM V/A is very compact with big fly ash grains (Fig. 13). Gel C-S-H is dominating and the microcracks content is small. The main corrosion products are: ettringite, forming several nests of fibre crystals (Fig. 14) and Friedel's salts plates.

6. Conclusions

From the results of investigation the following conclusions can be drawn:

1. The kind of mineral addition has a very pronounced influence on the resistance of mortars on sea water corrosion at different temperature.
2. High resistance on sea water at 20°C present mortars of cements containing slag and fly ash i.e. CEM II/B-V, CEM II/B-S, CEM III/A and CEM V/A. Mortars of these cements after one year of immersion in sea water show small expansion and high strength.
3. Blastfurnace slag addition has a very favourable influence on seawater resistance of cement mortar at 5°C. Mortar of CEM III/A as a only one from all examined mortars has shown small expansion and small strength decrease after 52 weeks immersion in sea water at 5°C.
4. The influence of fly ash addition on sea water resistance is dependent of temperature. Opposed to the influence of siliceous fly ash at 20°C, it addition only insignificantly increases the resistance to sea water at the temperature of 5°C.
5. The mortars of cements with limestone addition show poor resistance on sea water corrosion at lowered temperature. All mortars of cements with limestone addition were destroyed in sea water at 5°C.
6. On cement mortars immersed in sea water a characteristic, compact skin is formed. The SEM with EDS examination has shown that this skin is composed of three layers formed of brucite and calcite.
9. PN-EN 197-1:2002, Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
10. prENV 196-XX:1995, "Determination of the resistance of cements to attack by sulphate solution or by sea water".
11. PN-EN 206-1:2003 "Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność".
12. S. Chłodziński, Cement-Wapno-Beton, nr 3, s.101-106, (2002).
13. I.M. Helmy, Zement-Kalk-Gips, nr 3, s.139-144, (1991).
14. M.O. Farrell, S. Wild, B.B. Fabir, Cement Concrete Research, vol. 30, nr 5, s.757-765, (2000).
15. J. Calleja, 7th ICCO Paris, vol.1, VII-2/1, Paris 1980.