

Odporność chemiczna zapraw cementowych z dodatkiem metakaolinitu

Resistance of cement mortars with metakaolinite to chemical corrosion

1. Wstęp

Betony i zaprawy opierające się na tradycyjnym cemencie portlandzkim, wykazują małą odporność na korozję chemiczną. Przyczyny takiego stanu rzeczy tkwią w następujących czynnikach (1, 2):

- zaczyn cementowy zawsze zawiera wodorotlenek wapnia, który ze względu na swoją stosunkowo dobrą rozpuszczalność w wodzie jest podatny na korozję chemiczną (siarczanową, chlorkową, kwasową),
- zaczyn cementowy o stosunku w/c 0,5 jest tworzywem porowatym, zawierającym znaczną ilość porów otwartych, co w konsekwencji sprzyja szybkiemu transportowi w betonie gazów i wody wraz z rozpuszczonymi w niej agresywnymi substancjami chemicznymi.

Te niekorzystne właściwości matrycy cementowej można znacznie poprawić poprzez wprowadzenie do cementu portlandzkiego dodatków mineralnych wykazujących właściwości pucolanowe (3, 4). Stwierdzono doświadczalnie, że w wyniku stosowania dodatków pucolanowych do różnych spoiw mineralnych, obejmujących cement portlandzki, a nawet spoiwo żużlowo-alkaliczne, uzyskuje się betony i zaprawy wykazujące szereg korzystnych właściwości (5). Zmiany te są przede wszystkim wynikiem modyfikacji mikrostruktury tworzywa, wyrażającej się nie tylko zmniejszeniem porowatości, ale również poprawą struktury porów. Polega to na zmniejszeniu udziału porów kapilarnych, a zwiększeniu ilości porów żelowych, co jest wynikiem tworzenia się w trakcie reakcji pucolanowej dodatkowych ilości fazy C-S-H (6, 7). Efekt ten jest szczególnie pożądanym w obszarze strefy kontaktowej zaczynu cementowego z ziarnami kruszywa. Przyjmuje się, że obszar ten jest porowaty i odznacza się podwyższoną koncentracją wodorotlenku wapnia (8). Zachodząca reakcja pucolanowa powoduje wiązanie wodorotlenku wapnia, czego efektem jest zagęszczenie i zmniejszenie grubości strefy kontaktowej, a co za tym idzie, zwiększenie przyczepności matrycy cementowej do kruszywa. Ponadto w przypadku metakaolinitu, poza wspomnianą już fazą C-S-H, powstają także gliniany wapnia (C_4AH_{13} , C_3AH_6) oraz hydrat geh-

1. Introduction

The concretes and mortars made from ordinary portland cement show low corrosion resistance because of many reasons as listed below (1, 2):

- in cement paste there is also some amount of calcium hydroxide which is susceptible to the corrosion process in the presence of sulfates, chlorides and generally many acids, as it is readily soluble; it may be also the source of calcium carbonate efflorescences.
- cement paste is porous, with many "open" pores, and that is why the effective transport of gases and water with aggressive substances diluted in it is promoted.

These poor properties of cement matrix can be improved by use of mineral additives showing pozzolanic properties (3, 4). It has been found that after introducing of mineral additives to portland cement or even to alkali activated slag material the concretes and mortars subsequently produced reveal many advantageous properties (5). These changes are mainly the result of modified microstructure in which not only the porosity is reduced but also the pore structure is improved. The capillary porosity decrease with simultaneous gel porosity increase is observed due to the additional C-S-H phase, formed as a result of pozzolanic reaction (6, 7). This is particularly advisable in the interfacial area between the cement paste and aggregate. It has been generally accepted that the paste - aggregate interface is porous and enriched with calcium hydroxide (8). The pozzolanic reaction leads to the calcium hydroxide consumption and therefore the interfacial zone becomes thinner and dense; subsequently the adhesion of cement matrix to aggregate increases. Further on, in case of metakaolinite the calcium aluminates (C_4AH_{13} , C_3AH_6) as well as hydroghehinite C_2ASH_8 are formed, apart from the C-S-H (9, 10). The changes of hardened paste microstructure mentioned above bring about the reduction of concrete permeability. The structural changes result in the hampering of aggressive solutions migration; in these solutions the chloride and sulfate ions are often present. Therefore by the addition of metakaolinite to Portland cement the concre-

lenitu C_2ASH_8 (9,10). Wspomniane jakościowe i ilościowe zmiany w mikrostrukturze stwardniałego zaczynu cementowego, wpływają przede wszystkim na zmniejszenie przepuszczalności betonu. Wraz ze zmianą struktury porów w zaczynie cementowym zmniejsza się możliwość migracji w betonie agresywnych roztworów zawierających często jony chlorkowe i siarczanowe. Zatem dodając metakaolinit do cementu portlandzkiego możemy otrzymywać beton o zwiększonej trwałości w środowiskach korozyjnych, który może znaleźć zastosowanie w budownictwie hydrotechnicznym, górnictwie oraz do budowy oczyszczalni ścieków.

2. Badanie właściwości cementów z dodatkiem metakaolinitu

Jak już wspomniano w badaniach stosowano cementy przygotowane z klinkierów przemysłowych różniących się zawartością C_3A , do których dodano prażony kaolin. Był to kaolin szlamowany ze złoża Maria III (symbol FPW), pochodzący z Kopalni Surowców Mineralnych "Surmin-Kaolin" S.A. w Nowogrodźcu (11). Klinkier portlandzki oznaczony symbolem KG zawierał 11 % C_3A , natomiast klinkier o symbolu KR zawierał 3 % C_3A . Klinkiery te zmieszono w laboratoryjnym młynku kulowym do powierzchni właściwej mieszczącej się w przedziale 2800–3000 cm^2/g . Skład chemiczny oraz udziały składników w otrzymanych cementach podano w tablicach 1 i 2.

Niektóre właściwości uzyskanych cementów oznaczone zgodnie z normą PN-EN 196 podano w tablicy 3.

te of higher durability in corrosive environment can be produced. This concrete is recommended to engineering hydro-technical structures, to underground applications and sewage purification installations.

2. The properties of cements with metakaolinite addition

The laboratory made cements were used. The industrial clinkers differing with C_3A content were mixed with burnt kaolin. The slimed kaolin from the deposit III (notation FPW), originated from "Surmin-Kaolin" mine in Nowogrodziec in Poland was taken (11). The Portland cement clinker (further denoted as KG) of 11 % C_3A content or Portland cement clinker (KR) of 3 % C_3A was used as a first component. The clinkers were ground in a laboratory ball mill to the specific surface in the range of 2800–3000 cm^2/g . The chemical composition and percentage of particular components are given in table 1 and 2.

The properties of cements determined according to the PN-EN 196 standard are given in table 3.

The results thus obtained show that the burnt kaolin FWP added as 20% (cements 3 and 4) or 30 % (cement 5 and 6) does not cause any significant change of setting time, as compared with reference samples (cements 1 and 2). However, an increase of water demand is observed with burnt kaolin FWP content; this was expected in the light of very high specific surface of added material.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CHEMICZNE BADANYCH CEMENTÓW CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Rodzaj cementu Cement	Udział danego tlenku, % masowe Percentage of component in wt. %									
	Nr/No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	20,37	5,62	2,39	65,87	0,83	2,64	0,14	0,90	-	1,25
2	21,17	4,35	4,94	64,60	0,71	2,63	0,09	0,21	-	1,14
3	26,32	11,39	2,80	52,40	0,73	2,59	0,12	0,88	0,18	1,47
4	26,95	11,39	4,81	51,41	0,64	2,58	0,08	0,33	0,18	1,38
5	29,29	15,78	2,99	45,67	0,69	2,56	0,11	0,86	0,28	1,57
6	29,83	14,90	4,74	44,81	0,61	2,55	0,08	0,39	0,28	1,49

Tablica 2 / Table 2

RODZAJE CEMENTÓW UŻYWANYCH W BADANIACH COMPOSITION OF BLENDED CEMENTS

Składnik cementu Cement component	Zawartość danego składnika, % masowy Percentage of component in wt. %					
	Oznaczenie cementu/Cement No					
	1	2	3	4	5	6
KG	95	-	75	-	65	-
KR	-	95	-	75	-	65
Gips/Gypsum	5	5	5	5	5	5
MK	-	-	20	20	30	30

Uzyskane wyniki wykazują, że dodatek prażonego kaolinu FPW w ilości 20% (cementy 3 i 4) oraz 30 % (cementy 5 i 6) nie powoduje większych zmian czasu wiązania w stosunku do cementów bez tego dodatku (cementy 1 i 2). Obserwuje się jednak pewien wzrost wodożądności cementów wraz ze wzrostem dodatku pra-

Tablica 3 / Table 3

CECHY FIZYCZNE CEMENTÓW
PROPERTIES OF CEMENTS

Badana cecha Property	Rodzaj cementu / Cement No					
	1	2	3	4	5	6
Powierzchnia właściwa według Blaine'a, cm ² /g Blaine specific surface, cm ² /g	280	300	n. o. N. a.	n. o. N. a.	n. o. N. a.	n. o. N. a.
W/C	0,27	0,24	0,35	0,33	0,36	0,37
Czas wiązania, min. - początek Initial setting time, minutes	110	140	90	95	125	95
Czas wiązania, min. - koniec Final setting time, minutes	210	270	200	240	190	250

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ ZAPRAW NORMOWYCH
STRENGTH OF CEMENT MORTARS

Termin badania Age	Wielkość wytrzymałości na zginanie R _f // ściskanie R _c , MPa Flexural strength R _f // Compressive strength R _c , MPa					
	Rodzaj cementu / Cement No					
	1	2	3	4	5	6
2 dni/days	5,8//22,0	3,8//13,1	6,1//22,2	4,1//13,1	4,3//16,6	3,9//14,1
7 dni/days	7,3//28,4	5,3//33,1	7,6//33,7	7,7//30,0	7,0//28,1	7,1//25,6
28 dni/days	9,3//34,6	9,5//40,1	8,7//41,3	10,0//44,4	9,7//40,8	9,7//43,4
90 dni/days	9,0//37,9	9,7//42,5	9,8//44,2	10,1//44,1	11,3//45,3	10,1//45,5
360 dni/days	9,4//44,7	9,9//59,4	8,8//58,1	9,7//63,9	11,1//54,8	10,1//65,6

żonego kaolinu FPW, czego można było oczekiwać z uwagi na duże rozdrobnienie tego dodatku.

3. Właściwości zapraw normowych

Oznaczono wytrzymałość zapraw normowych (norma PN-EN 196-1) z badanych cementów po 2, 7, 28, 90 i 360 dniach dojrzewania. Uzyskane wyniki podano w tablicy 4 oraz pokazano na rysunku 1.

Uzyskane wyniki wskazują na bardzo korzystny wpływ metakaolinitu na wytrzymałość zapraw normowych po długich okresach dojrzewania, szczególnie po roku. Natomiast we wcześniejszych okresach twardnienia, zarówno 20% jak i 30% dodatek, niezależnie od rodzaju użytego klinkieru portlandzkiego, nie powoduje wyraźnego wzrostu wytrzymałości zapraw w stosunku do próbek porównawczych. Jednocześnie zwraca uwagę bardzo mały przyrost wytrzymałości cementów z tym dodatkiem pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania. Powyższe obserwacje wydają się wykazywać, że dodatek metakaolinitu spełnia rolę typowego dodatku pucolanowego.

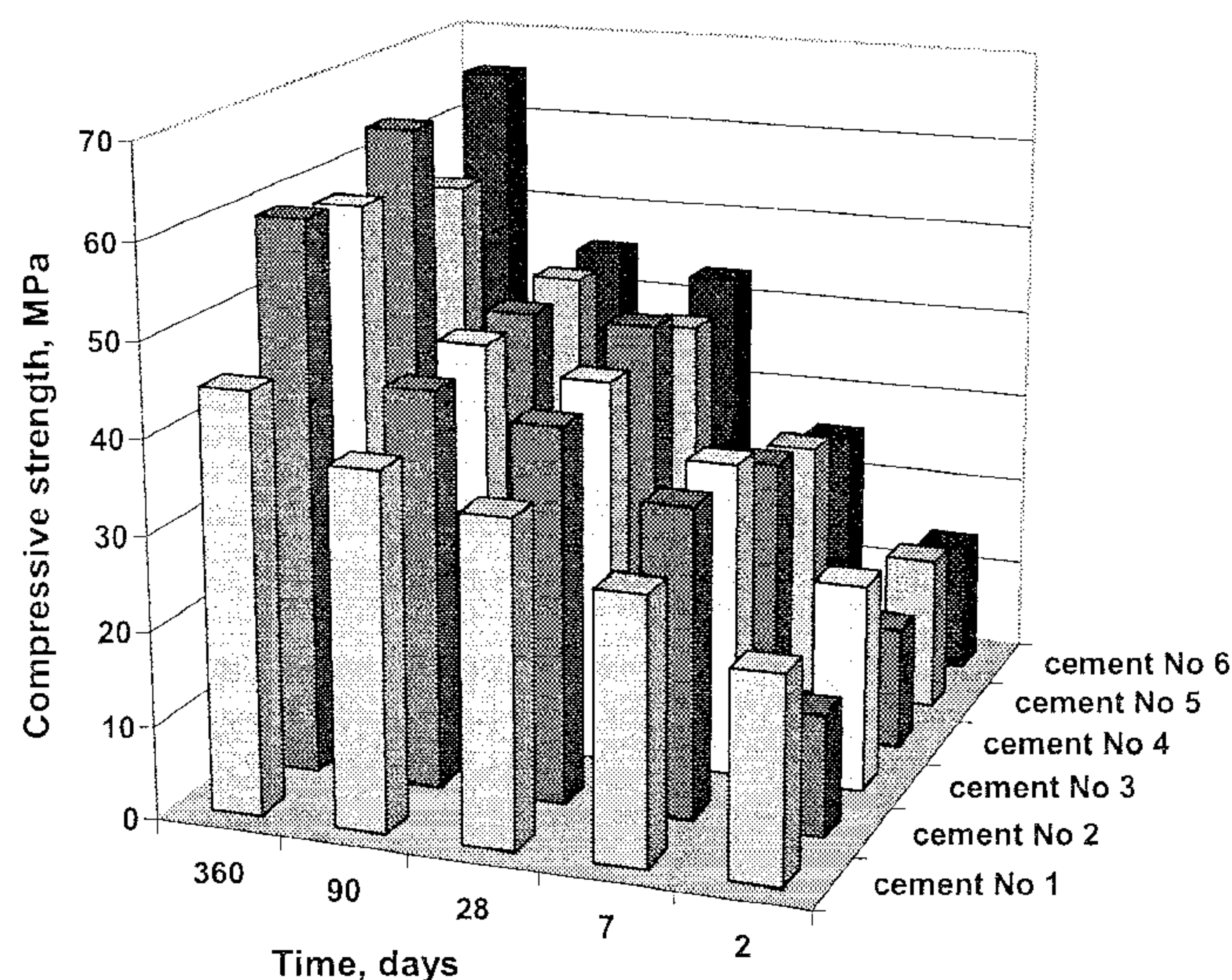
4. Badanie odporności na korozję chemiczną

Odporność na korozję chemiczną zapraw z cementów badano dwoma metodami, wykorzystując różne kryteria oceny ich trwało-

3. The properties of standard mortars

The compressive strength of standard mortars was tested (PN-EN 196-1 standard) after 2, 7, 28, 90 and 360 days maturing. The results are shown in table 4 and plotted in fig. 1.

The results thus obtained show a very positive effect of burnt kaolin addition on the strength of cement mortars, particularly after



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie zapraw normowych

Fig. 1. Compressive strength of cement mortars

ści. W pierwszej z zastosowanych metod kryterium tym były zmiany wymiarów liniowych spowodowane powstawaniem ekspansywnych produktów korozji. Natomiast podstawą oceny w drugiej z zastosowanych metod, były zmiany wytrzymałości zapraw normowych następujące w wyniku długotrwałego przechowywania próbek w środowiskach korozyjnych.

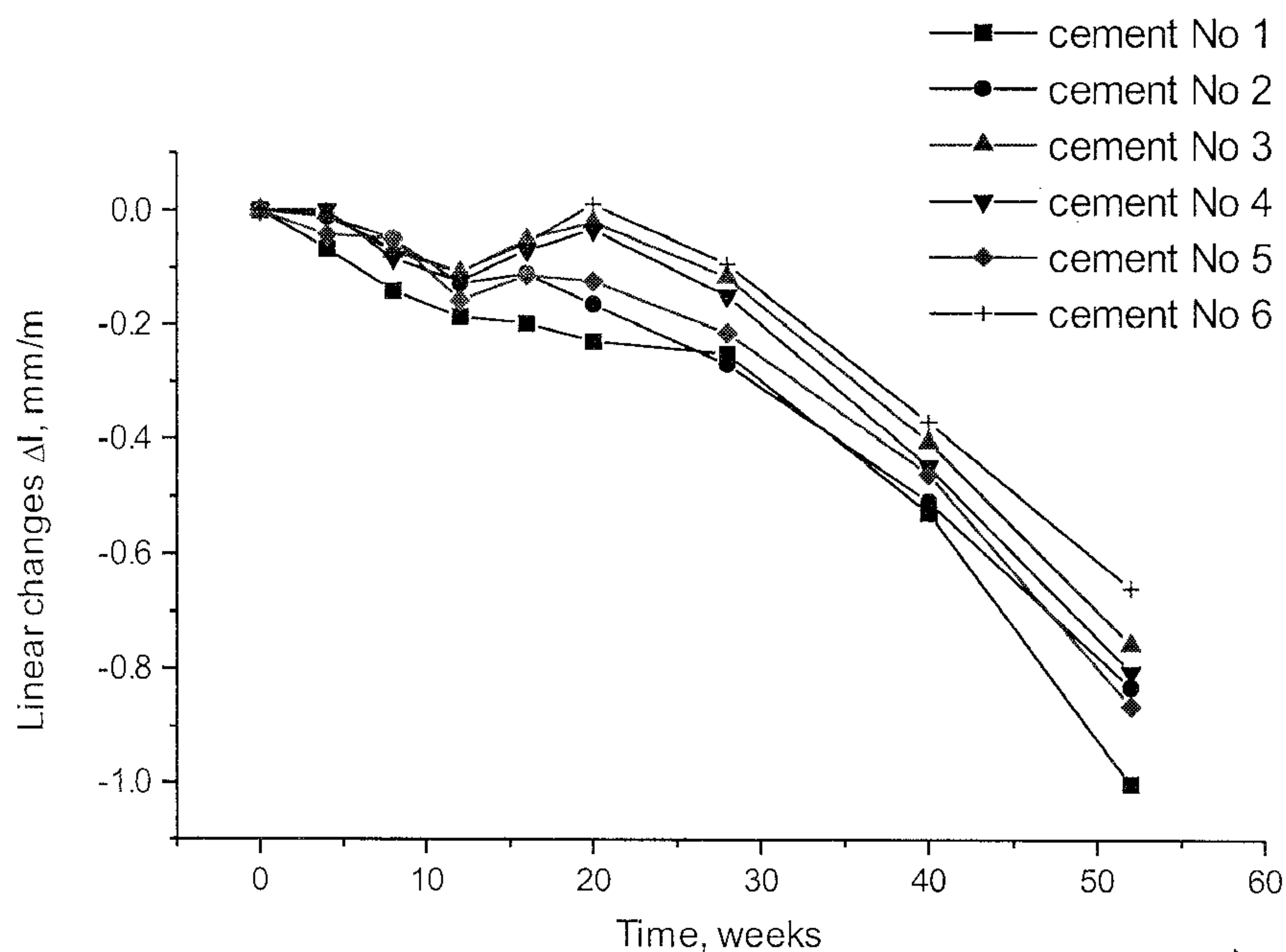
Pierwsza ze wspomnianych metod polega na określeniu zmian długości próbek w kształcie belek o wymiarach 20x20x160 mm, przechowywanych w znormalizowanym roztworze siarczanów lub sztucznej wodzie morskiej (12). Próbki do badań formowano z zaprawy normowej przygotowanej w sposób opisany w PN-EN 196-1. Zaprawa była zagęszczana w formach stalowych przy użyciu standardowej wstrząsarki laboratoryjnej, ale ze zmniejszoną do 10 liczbą wstrząsów. Próbki przechowywano w formach przez pierwsze 24 godziny w wilgotnej atmosferze, a następnie w wodzie destylowanej. Po 28 dniach dojrzewania w wodzie zmierzono długość próbek, a następnie umieszczono je w roztworach siarczanów. Jako środowiska korozyjne stosowano wodne roztwory siarczanu sodu i magnezu o stężeniu $16,0(\pm 0,5)$ g SO_4^{2-} na litr. Pomiarów zmian liniowych próbek, przechowywanych zarówno w środowiskach korozyjnych jak i w wodzie destylowanej, dokonywano po upływie: 4, 8, 16, 20, 28, 40 i 52 tygodni. Wyniki pomiarów pokazano na rysunkach 3-5. Z uzyskanych danych wynika, że największą ekspansję wykazują próbki zaprawy wykonanej z cementu portlandzkiego zawierającego 11% C_3A . Dodatek metakaolinitu wpłynął natomiast na zmniejszenie ekspansji zapraw, zarówno w przypadku cementu zawierającego wyższą jak i niższą zawartość C_3A .

Do określenia wytrzymałości zapraw poddanych działaniu siarczanów wykorzystano próbki w postaci beleczek o wymiarach 25x25x100 mm wykonane z zapraw normowych według PN-EN 196-1 i dojrzewających w wodzie (13). Po 28 dniach przechowywania w wodzie część próbek umieszczono w roztworach korozyjnych, natomiast pozostałą część przechowywano nadal w wodzie, jako próbki kontrolne. W tych badaniach zastosowano 5% roztwory wodne Na_2SO_4 i MgSO_4 . Określono wytrzymałość próbek po 90, 180 i 360 dniach działania roztworów siarczanów. Cementy odporne na siarczany powinny spełniać nierówność:

$$W_R = \frac{R_{agr}}{R_w} > 0,7$$

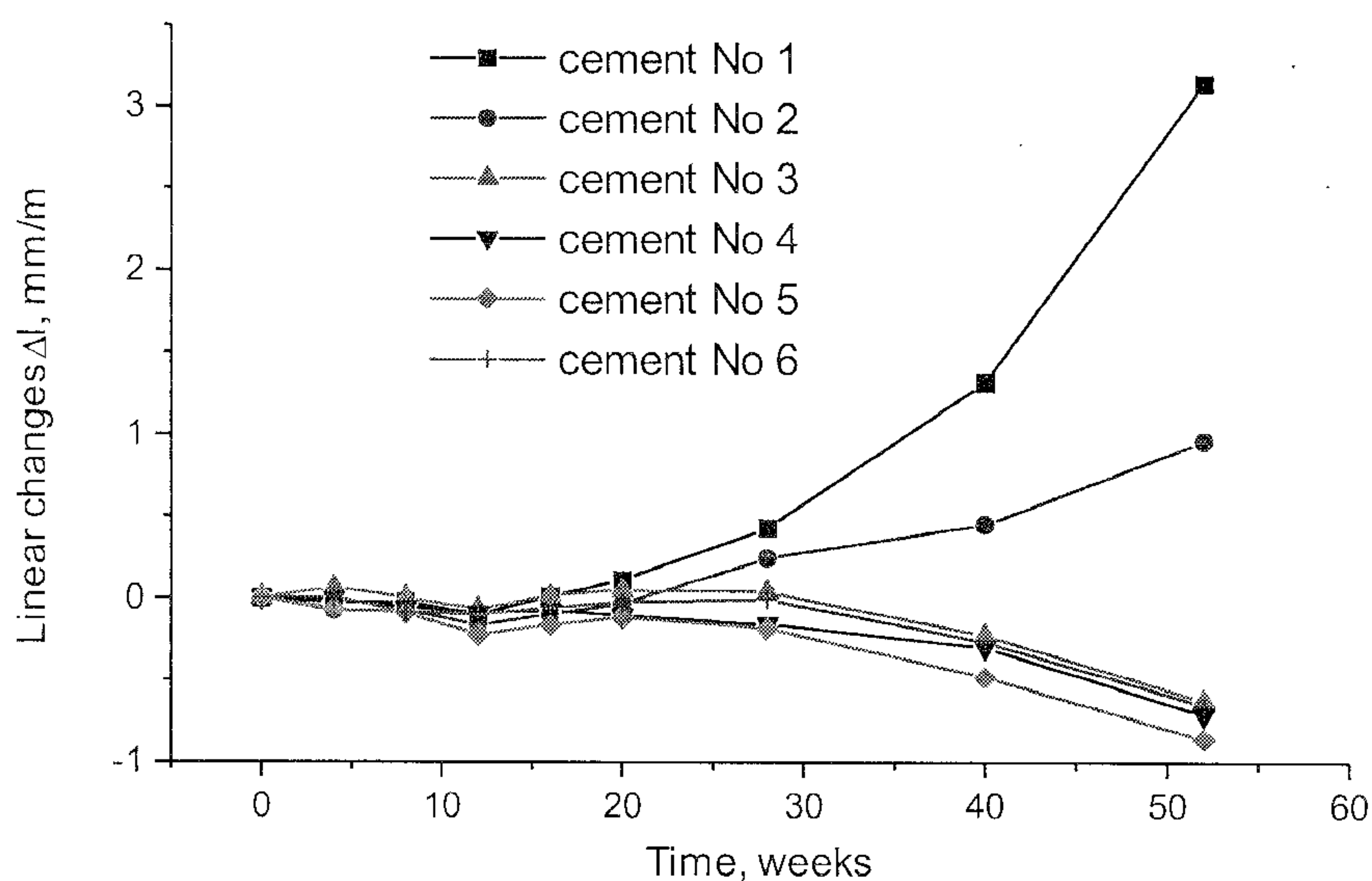
gdzie:

R_{agr} – wytrzymałość na zginanie lub ściskanie próbek po odpowiednim okresie przechowywania w środowisku korozyjnym,



Rys. 2. Zmiany liniowe próbek przechowywanych w wodzie

Fig. 2. Linear changes of standard mortars cured in water



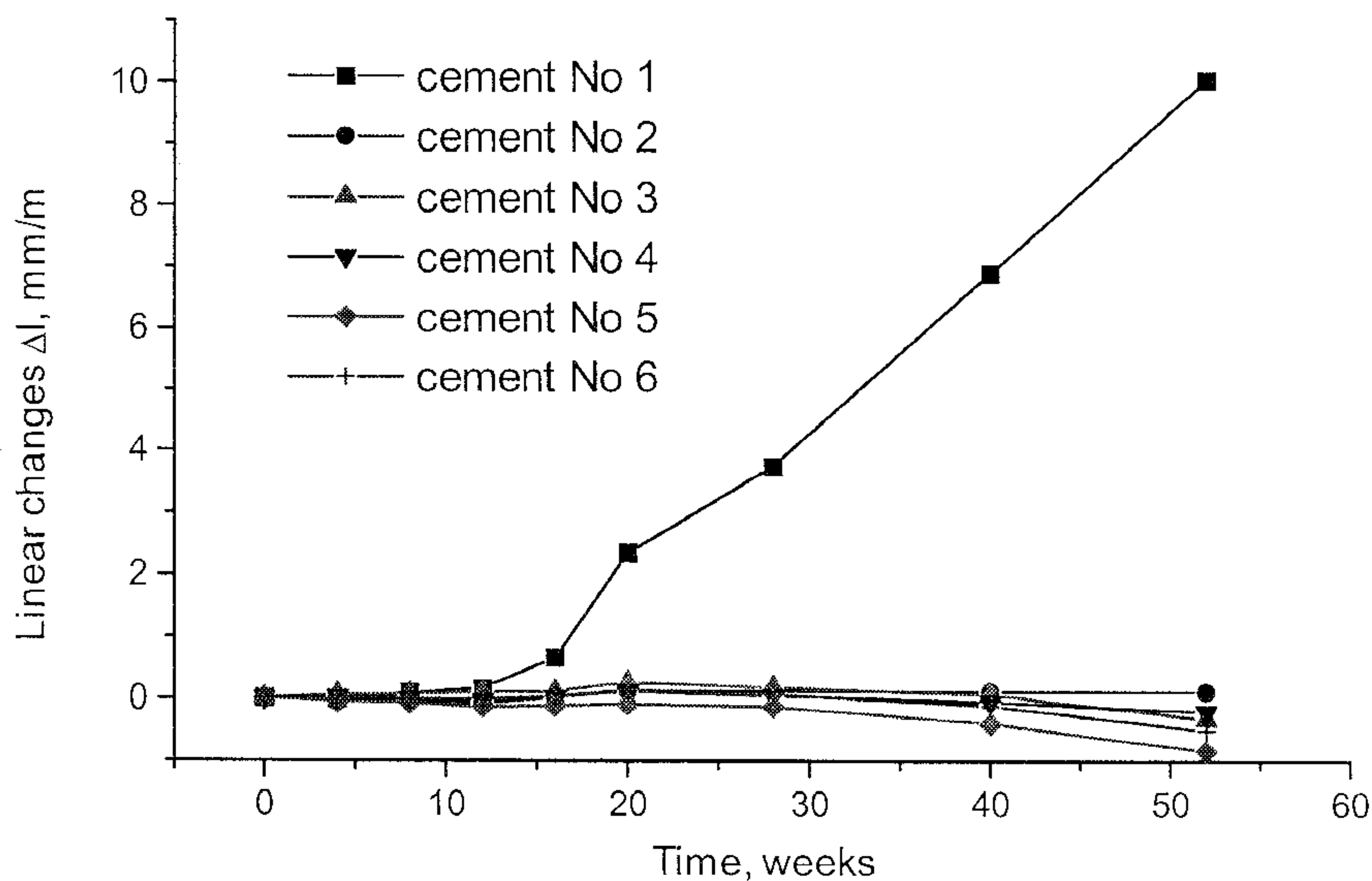
Rys. 3. Zmiany liniowe próbek przechowywanych w Na_2SO_4

Fig. 3. Linear changes of standard mortars cured in Na_2SO_4 solution

one year. However, at early age at 20% or 30% metakaolinite addition, irrespectively of clinker used, there is practically no strength increase. Simultaneously a very poor strength development is found between 29 and 90 days curing. Therefore one can conclude that the burnt kaolin FPW plays a role of typical mineral admixture of pozzolanic properties.

4. Studies of corrosion resistance

The corrosion resistance of cement mortars was tested using two methods and different durability criteria. In the first one the linear changes, resulting from the potential formation of expansive products, were determined. In the second method the changes of



Rys. 4. Zmiany liniowe próbek przechowywanych w MgSO₄

Fig. 4. Linear changes of standard mortars cured in MgSO₄ solution

R_w – wytrzymałość na zginanie lub ściskanie próbek po odpowiednim okresie dojrzewania w wodzie.

Otrzymane wyniki badań wytrzymałości wraz z wyliczonymi wartościami wskaźnika W_R podano w tablicy 5.

Zgodnie z oczekiwaniami otrzymane wyniki (tablica 5) potwierdzają brak odporności na korozję siarczanową zapraw normowych z cementu portlandzkiego o większej zawartości C_3A . Dodatek metakaolinitu do

tego klinkieru spowodował wyraźny wzrost odporności cementu na tę korozję. Efekt ten zależy jednak od rodzaju środowiska korozyjnego, jak również od okresu jego oddziaływania. Najmniejszą odporność wykazały zaprawy poddane działaniu roztworu siarczanu magnezu przez rok. Natomiast w przypadku drugiej grupy cementów, odznaczających się małą zawartością C_3A (3 %), otrzy-

Tablica 5 / Table 5

WYNIKI BADAŃ KOROZJI SIARCZANOWEJ

RESULTS OF SULFATE CORROSION OF CEMENTS

Rodzaj cementu Cement No	Rodzaj środowiska Aggressive solution	Wytrzymałość na ściskanie R_c , MPa Compressive strength R_c , MPa				Wartość wskaźnika W_R Index W_R		
		Czas, dni/Time, days				Czas dni/Time, days		
		28	(28+90)	(28+180)	(28+360)	(28+90)	(28+180)	(28+360)
1	woda/water	32,4	41,3	44,4	44,7	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	44,1	54,3	44,9	1,07	1,22	1,00
	MgSO ₄	-	40,7	40,0	29,5	0,98	0,90	0,66
2	woda/water	46,6	52,5	55,6	59,4	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	53,9	59,6	56,3	1,03	1,07	0,95
	MgSO ₄	-	51,0	48,2	40,6	0,97	0,87	0,68
3	woda/water	43,8	51,2	58,7	58,1	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	48,6	46,9	42,0	0,95	0,80	0,72
	MgSO ₄	-	50,2	41,5	46,1	0,98	0,71	0,79
4	woda/water	45,7	54,9	57,7	63,9	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	54,2	49,7	49,3	0,99	0,86	0,77
	MgSO ₄	-	53,0	52,2	54,7	0,96	0,90	0,86
5	woda/water	42,6	45,0	46,8	54,8	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	51,1	50,7	42,5	1,13	1,08	0,77
	MgSO ₄	-	48,2	54,7	47,9	1,07	1,17	0,87
6	woda/water	48,7	64,2	64,6	65,6	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	57,7	54,2	58,2	0,89	0,84	0,89
	MgSO ₄	-	59,7	63,3	60,0	0,93	0,98	0,91

strength characteristics of samples stored in corrosive media were taken in the assessment of durability.

The first procedure consists in the determination of linear changes for the samples in form of the 20x20x160 mm bars stored in standard sulfate solution or in artificial sea water (12). The mortars were prepared according to the PN-EN 196-1 standard. The mortar was cast in steel moulds, jolt 10 times, using standard jolting table and stored for the first 24 hours in humid air. Then they were put to the distilled water. The length of samples was measured for the first time after 28 days curing and the samples were transferred to the sulfate solutions. The sodium and magnesium sulfate water solutions with the concentration of $16,0 \pm 0,5$ g SO₄²⁻ per liter were used as corrosive media. The measurements of linear changes were carried out for the control samples (stored in water)

and for the samples cured in sulfates after 4, 8, 16, 20, 28, 40 and 52 weeks. The results are shown in figs 2-4. The data thus obtained show that the greatest expansion is observed for the mortar produced from portland cement with 11 % C_3A . The metakaolinite addition brings about the lowering of expansion both in case of cement mortars with low and high C_3A content.

The strength of mortars subjected to the attack of sulfates was measured on the samples in form of 25x25x100 mm bars. The mortars prepared according to the PN-EN 196-1 standard were cured in water (13). After 28 days curing in water the samples

mane dane doświadczalne potwierdzają ich dobrą odporność na korozyjne działanie siarczanów. Dodatek metakaolinitu do tego cementu spowodował dalszy wzrost jego odporności na korozję siarczanową oraz wyraźną poprawę wytrzymałości badanych zapraw.

5. Badanie mikrostruktury stwardniałych zapraw cementowych

5.1. Badanie porowatości zapraw cementowych

Przy zastosowaniu porozymetrii rtęciowej określono mikroporowatość i rozkład wielkości porów w badanych zaprawach normowych. W tym celu wykorzystywano porozymetr rtęciowy produkcji firmy Carlo-Erba, model PO-225. Uzyskane wyniki dotyczące zapraw po 180 dniach przechowywania w roztworach korozyjnych pokazano przykładowo na rysunku 5 dla cementu 3 i na rysunku 6 dla cementu 4.

Wybrane cementy zawierały 20% dodatek metakaolinitu, a ich wybór spowodowany był wykazywaną korzystną wytrzymałością. Na rysunkach tych pokazano również porowatość próbek przechowywanych w wodzie. Próbki zanurzone w roztworach siarczanów mają większą porowatość całkowitą. Natomiast porowatość kapilarna jest największa w przypadku próbek poddanych działaniu $MgSO_4$. Próbki zanurzone w roztworze Na_2SO_4 mają w przypadku zapraw z cementu 4 taką samą porowatość jak próbki wzorcowe w zakresie od 10 do 10 000 nm, natomiast niższą zarówno w

zakresie porów mniejszych od 10 nm jak i większych od 10 000 nm. W przypadku zaprawy z cementu 3 próbki zanurzone w roztworze Na_2SO_4 mają nawet niższą porowatość od zapraw dojrzewających w wodzie w zakresie porów kapilarnych o wymiarach od 20 do 8 000 nm. Należy podkreślić, że największą porowatość posiadają zaprawy przechowywane w roztworze siarczanu magnezu. Widać to szczególnie wyraźnie w przypadku zapraw wykonanych z cementu zawierającego 11 % C_3A , w których zarówno porowatość całkowita jak i udział porów kapilarnych są największe.

5.2. Badanie mikrostruktury zapraw cementowych

Do obserwacji mikrostruktury próbek zapraw poddanych korozji siarczanowej wykorzystywano mikroskop skaningowy JSM 5400

(apart from the reference ones) were transferred to the corrosive environment. The 5% Na_2SO_4 and $MgSO_4$ water solutions were used. The strength of samples after 90, 180 and 360 days storage in sulfates was determined. The criterion of cement resistance in this method is as follows:

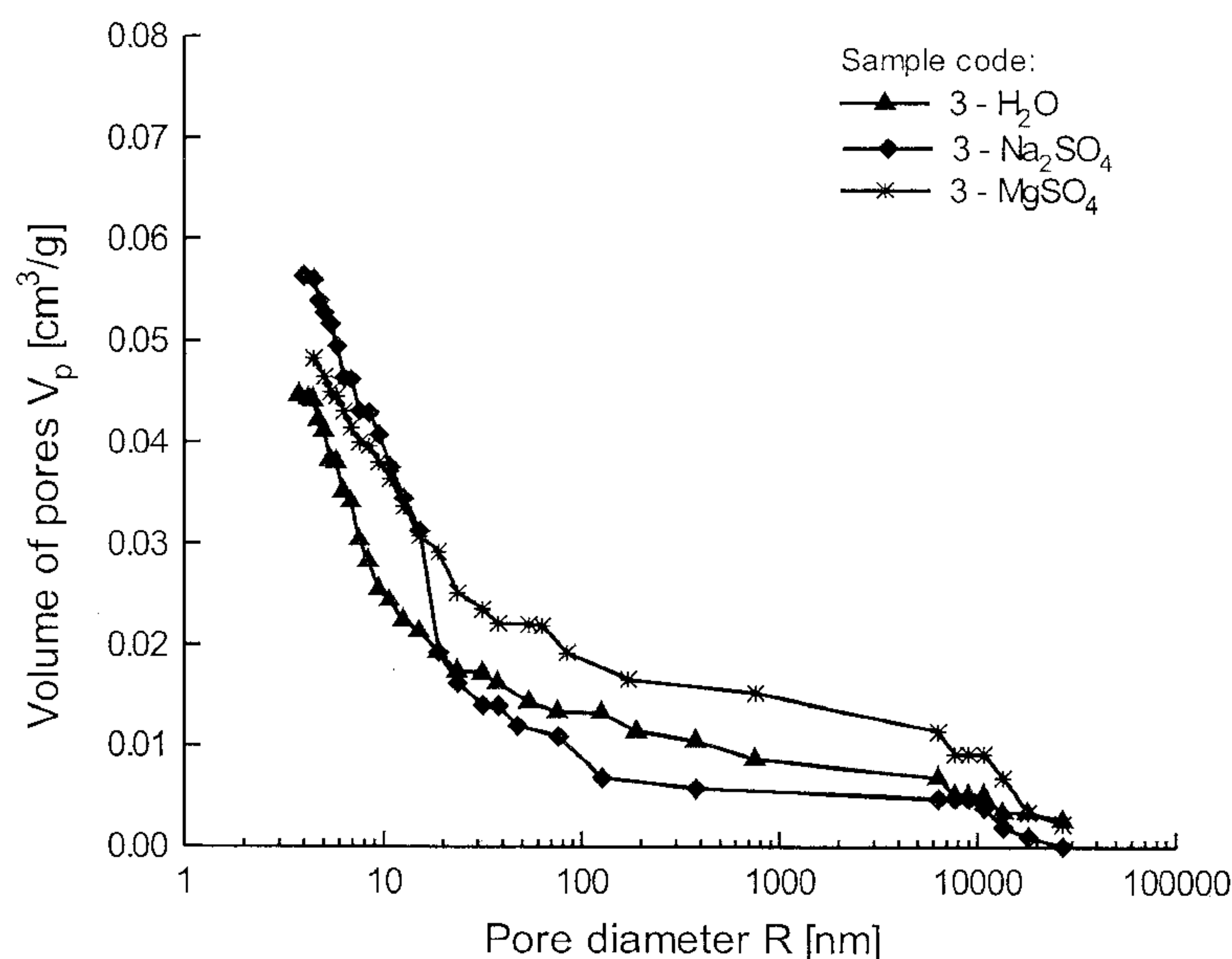
$$W_R = \frac{R_{agr}}{R_w} > 0,7$$

where:

R_{agr} – flexural strength or compressive strength after a give period of time of storage in corrosive environment,

R_w – flexural strength or compressive strength after a given period of time of storage in water.

The results thus obtained for strength values and calculated W_R values are given in table 5.



Rys. 5. Krzywa sumacyjna objętości porów w próbkach zapraw normowych wykonanych z cementu 3 po 180 dniach przechowywania w różnych środowiskach

Fig. 5. Cumulative curves of pore volume for mortar from cement 3 after 180 days storage in different corrosive media

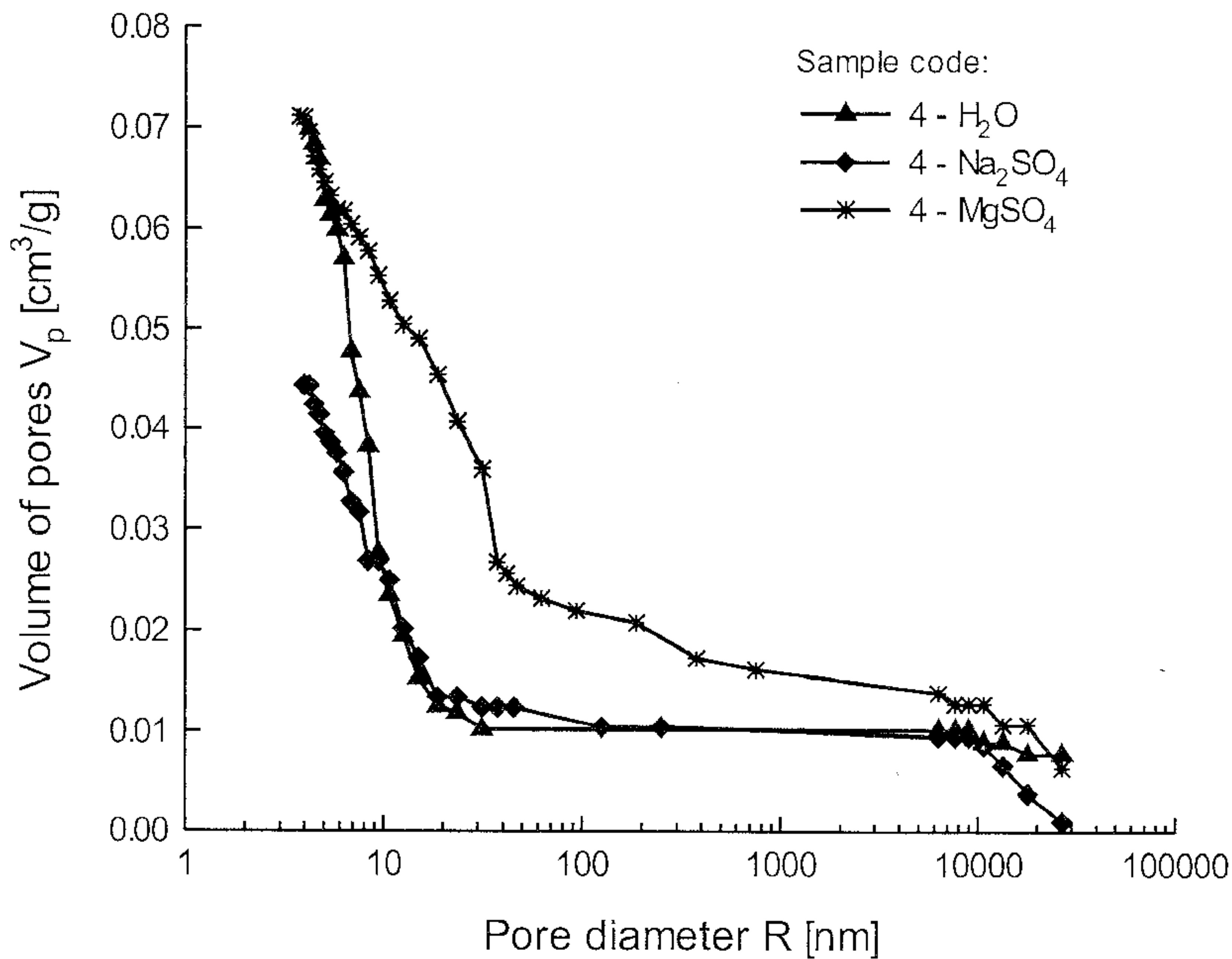
The results thus produced reveal (see table 5), as one could presume, poor corrosion resistance of mortar prepared using portland cement of higher C_3A content. The metakaolinite addition to clinker brings about the rise of corrosion resistance. The effect is bound to the composition of corrosive medium and time of storage. In case of cements with low C_3A content (3 %), a good corrosion resistance is proved by the experimental data. The metakaolinite addition further improves this resistance against the attack of sulfates.

5. Studies of hardened mortars microstructure

5.1. Porosity measurements

The porosity and pore size distribution in hardened mortars was determined using mercury porosimetry; for this purpose a mercury porosimeter Carlo-Erba, model PO-225 was used. The results related to the 180 days cured mortars, stored in corrosive solutions are shown in fig. 5 (for cement3) and in fig. 6 for cement 4.

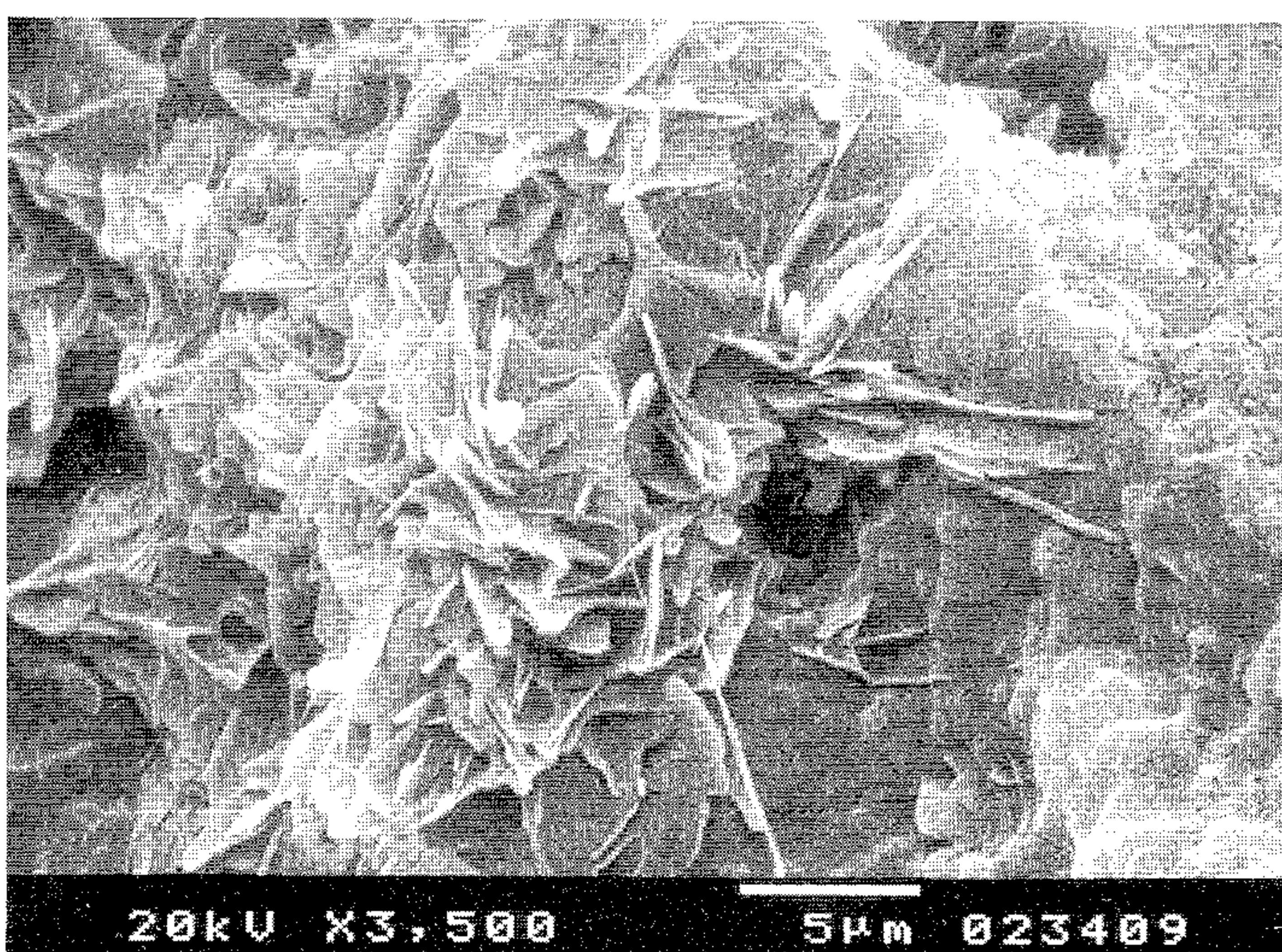
The selected cements, containig 20% metakaolinite, revealed relatively high strength. In the same figures the porosity of reference samples was also plotted. As one can notice, the samples stored in sulfates show higher total porosity, while the capillary porosity is the highest in case of the samples placed in $MgSO_4$. The sam-



Rys. 6. Krzywa sumacyjna objętości porów w próbkach zapraw normowych wykonanych z cementu 4 po 180 dniach przechowywania w różnych środowiskach

Fig. 6. Cumulative curves of pore volume for mortar from cement 4 after 180 days storage in different corrosive media

wyposażony w mikroanalizator dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS. Obserwacjami pod mikroskopem poddano powierzchnie przełamów próbek zapraw wykonanych z cementów 3 i 4 po okresie 180 dni przechowywania w roztworach siarczanu sodowego lub magnezowego. Charakterystyczne obrazy mikroskopowe pokazano na rysunkach od 7 do 10. W próbkach na ogół występuje typowy żel cementowy, stanowiący nanometryczną mieszaninę C-S-H i monosiarczanu (rys. 8). Obok żelu C-S-H, wśród produktów hydratacji stwierdzono ponadto występowanie heksagonalnych glinianów wapniowych. Przykładowy obraz takiej mikrostruktury pokazano na rysunku 7. Można rów-



Rys. 7. Próbką zaprawy z cementu 3 po 180 dniach przechowywania w Na_2SO_4 - zbita faza C-S-H i uwodniony glinian wapniowy

Fig. 7. Microstructure of mortar prepared from cement 3 after 180 days storage in Na_2SO_4 solution - compact C-S-H and calcium aluminate hydrate

ples put into the Na_2SO_4 solution show, in case of cement 4, the same porosity as the reference ones in the range from 10 to 10 000 nm, but higher above 10 000 nm and significantly higher below 10 nm, that is for the smallest pores. As relates to the mortars from cement 3 stored in Na_2SO_4 , the porosities are even lower than the values for the samples matured in water, in the range of capillary pores from 20 to 8 000 nm. It should be underlined that the mortars cured in magnesium sulfate exhibit the highest porosities. It is particularly visible for the mortars produced from cement with 11 % C_3A , in which both total porosity and capillary pores ratio is the highest.

5.2. Studies of cement mortars microstructure

The microstructure of mortars stored in corrosive media was observed under the scanning electron microscope JSM 5400 equipped with the X-ray energy dispersion microanalyser (EDS). Analysed were the fractured surfaces of mortar samples produced from cements 3 and 4, stored for 180 days in sodium or magnesium sulfates. The characteristic examples of microstructure are shown in figs 7-10. The gel-like product is found in the samples, being the mixture of C-S-H and calcium monosulfate (fig. 8). The hexagonal calcium aluminates occur together with C-S-H. The example of this is shown in fig. 7. The other morphological forms of C-S-H can be also observed.

In fig. 9 the hydrated aluminosilicate phase is present. Basing on the chemical composition studies in many spots, one can presume that the hydrogarnet is found in this area. In many places the ettringite and calcium monosulfate phases occur.

On the surfaces of samples there are some fields where the calcium hydroxide co-exists together with fibrous C-S-H. The example is shown in fig. 10.

6. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the data thus obtained:

- The metakaolinite addition to cement mortars brings about the increase of strength at later ages of maturing,
- 20% of metakaolinite gives no strength increase after 2 days curing,
- The effect of metakaolinite on the corrosion resistance in solution of sulfates (particularly MgSO_4) is positive, however the 30% addition is required.

The financial support from the Polish Scientific Research Committee is acknowledged (tutorial activity, grant no 11.11.160.117).

