

Dr inż. Wioletta Grzmil, dr hab. inż. Zdzisława Owsiak, prof. Politechniki Świętokrzyskiej
Politechnika Świętokrzyska w Kielcach

Wpływ karbonatyzacji betonu samozagęszczającego się z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego na wybrane jego właściwości

The influence of carbonation of self-compacting concrete with granulated blastfurnace slag addition on its chosen properties

1. Wprowadzenie

Beton podczas użytkowania konstrukcji budowlanych ulega procesom destrukcji. Jedną z przyczyn prowadzących do uszkodzeń konstrukcji żelbetowych jest karbonatyzacja warstwy powierzchniowej betonu. Z procesem karbonatyzacji związane jest zmniejszenie zasadowości roztworu w porach zaczynu cementowego oraz zmiana mikrostruktury betonu. Ta ostatnia powoduje początkowo uszczelnienie warstwy powierzchniowej betonu, o grubości do kilkunastu milimetrów. Aby po dłuższym okresie działania CO_2 doprowadzić do wzrostu zawartości dużych porów. Jakość tej warstwy ma szczególne znaczenie w kształtowaniu mrozoodporności betonu.

Opinie na temat wpływu mielonego żużla na proces karbonatyzacji, nie są jednoznaczne. Wyniki badań przedstawione przez Garbacika i in. (1, 2) wykazały, że betony wykonane z cementu portlandzkiego CEM I wykazują większą odporność na proces karbonatyzacji niż betony z cementów zawierających dodatki mineralne. Spotyka się opinie, że zwiększenie głębokości karbonatyzacji betonu nie występuje przy umiarkowanej zawartości żużla, nie przekraczającej 40% (3, 4). Według innych źródeł zwiększenie głębokości karbonatyzacji betonu z cementu z dodatkiem żużla wielkopieczowego może być związane w tym przypadku ze zmniejszeniem ilości wodorotlenku wapnia w stwardniałym zaczynie (5-7). Z drugiej strony mikrostruktura zaczynu cementowego z żużlem wielkopieczowym w wyniku hydratacji szkła żużlowego

1. Introduction

Concrete is deteriorating during the service life of constructions. The carbonation of concrete surface layer is one of the reasons, which lead to destruction of reinforced concrete constructions. Both, decreasing of alkalinity of concrete pore solution and change of concrete microstructure are related to carbonation process. Initially changes of microstructure lead to sealing of concrete surface layer, with thickness of several millimeters, but after longer period of exposition to CO_2 they eventually lead to increase of large pores content. The quality of this layer has a significant effect on concrete resistance to freeze-thaw cycles.

Opinion regarding the influence of blastfurnace slag addition on carbonation process is not clear. The results presented by Garbacik et al. (1, 2) indicated, that concretes made of ordinary Portland cement CEM I are more resistant to carbonation process than these made of cement with mineral addition. There are also the statements that increase of concrete carbonation depth does not appear when cement with moderate blastfurnace slag content is used, i.e. below 40% (3, 4). According to other investigations increase of carbonation depth of concrete made of cement with blastfurnace slag addition may be related to decrease of calcium oxide content in hardened cement paste (5-7). On the other hand comparing to Portland cement without mineral additions the microstructure of cement paste with blastfurnace slag is more compact due to hydration of slag glass and higher pores filling by C-S-H

jest bardziej zwarta, w związku z większym stopniem wypełnienia porów przez fazę C-S-H, w odniesieniu do zaczynu z cementu portlandzkiego bez dodatków mineralnych. Potwierdzają to wyniki badań przepuszczalności wody, która w zaprawie z żużlem wielkopieczowym jest kilkakrotnie mniejsza (8).

Mikrostruktura betonu z cementu z dodatkiem żużla wielkopieczowego nie stanowi jednak zabezpieczenia przed karbonatyzacją, której szybkość jest większa niż w przypadku betonu z cementu portlandzkiego (1, 9). Największy wpływ na zwiększenie szybkości karbonatyzacji ma niewłaściwa pielęgnacja betonu a także zwiększenie dodatku żużla do betonu większego od 50% (8, 10). W związku ze znacznie wolniejszą hydratacją żużla wymaga on dłuższej pielęgnacji i w przypadku betonu o tej samej wytrzymałości co w przypadku betonu z CEM I szybkości ich karbonatyzacji są zbliżone (11).

Właściwości technologiczne i fizyczne betonów samozagęszczających się umożliwiają ich stosowanie w budownictwie mostowym. Obiekty mostowe oraz elementy nawierzchni drogowych, stanowią szczególnie narażoną grupę konstrukcji na proces karbonatyzacji i cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Na powierzchnię elementów betonowych w tych obiektach również cyklicznie oddziałuje woda lub roztwory soli odładzających, a także ciągle dwutlenek węgla o stężeniu większym niż w naturalnym środowisku ($\text{CO}_2 > 0,03\%$). Technologia betonu samozagęszczającego się wymaga zwiększenia zawartości cząstek pylistych w mieszance betonowej, co uzyskuje się przez wprowadzenie jednego z dodatków mineralnych, między innymi granulowanego żużla wielkopieczowego.

W normie ACI 318-95 zaleca się ograniczenie zawartość żużla do 50 % masy całkowitej spoiwa (cement + żużel) w betonach narażonych na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odładzającej (8, 12). W pracy (13) wykazano, że beton zawierający granulowany żużel wielkopieczowy ma podobną odporność na zamrażanie w odniesieniu do betonu wykonanego z cementu portlandzkiego. W innych pracach (8, 14) przedstawiono korzystny wpływ żużla wielkopieczowego na powstawanie złuszczeń powierzchniowych betonu podczas zamrażania i rozmrażania, w obecności soli odładzającej.

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych betonu samozagęszczającego się z dodatkiem żużla wielkopieczowego oraz mikrostruktury jego warstwy powierzchniowej. Celem badań było wyjaśnienie wpływu procesu karbonatyzacji na mikrostrukturę warstwy powierzchniowej, a także na mrozoodporność tego betonu.

2. Materiały i metody badań

Badania przeprowadzono na próbkach betonów samozagęszczających się, nienapowietrzonych. Do wykonania betonów zastosowano: cement portlandzki CEM I 42,5 R, dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego w ilości 40% masy cementu, piasek naturalny 0÷2 mm, kruszywo żwirowe frakcji 2÷8 i 8÷16 mm oraz superplastyfikator z grupy polikarboksyla-

phase. It is confirmed by the results of water permeability, which in the case of mortar with blastfurnace slag addition is several times lower (8).

However, microstructure of concrete with blastfurnace slag addition does not ensure protection against carbonation, which rate is higher than in case of Portland cement (1, 9). In appropriate concrete curing as well as increasing the blastfurnace slag addition higher than 50%, are the main factors affecting the increase of carbonation rate of concrete (8, 10). Blastfurnace slag requires longer curing due to its significantly slower hydration, however, the carbonation rate is similar in the case of concrete with the same strength as concrete made of Portland cement CEM I (11).

Technological and physical properties of self-compacting concretes allow using them in bridge construction. Bridges and pavements belong to the construction group, which is specially exposed to carbonation process and cyclic freezing and thawing. Water or deicing salts solutions cyclically affect the surfaces of concrete elements of these constructions too. They are also constantly exposed to carbon dioxide of concentration higher than in natural environment ($\text{CO}_2 > 0,03\%$).

The technology of self-compacting concrete requires increasing of dust-like particles in concrete mix, what is achieved by introducing one of the mineral additions; granulated blastfurnace slag among others.

The ACI 318-95 Standard recommends limiting blastfurnace slag to 50% of total binder mass (cement + blast furnace slag) in concretes exposed to freeze and thaw, in presence of deicing salt (8, 12). It was indicated (13) that concrete containing blast furnace slag is similarly resistant to freeze and thaw comparing to concrete made of Portland cement. In other investigations positive influence of blastfurnace slag addition on scaling of concrete during freeze and thaw, in presence of deicing salt was presented (8, 14).

In the paper the results of physical properties of self-compacting concrete with blast furnace slag addition and microstructure of concrete surface layer were presented. The aim of the study was to examine the influence of carbonation process on microstructure of surface layer but also on freeze and thaw resistance of concrete.

2. Materials and methods

Investigations were performed on non-aerated self-compacting concrete samples. For concrete preparation following materials were used: Portland cement CEM I 42.5R, addition of granulated blastfurnace slag equal 40% of cement mass, 0÷2 mm natural sand, 2÷8 and 8÷16 mm fractions of gravel aggregate and polycarboxylate superplasticizer. The specific surface area of cement and blastfurnace slag were $357 \text{ m}^2/\text{kg}$ and $455 \text{ m}^2/\text{kg}$ respectively. Blastfurnace slag was added directly to concrete mix. The aggregate composition was as follows: 48% of sand, 33% and 19% of 2÷8 mm and 8÷16 mm gravel respectively. Water to binder ratio was 0.36. The composition and properties of concrete mix are given in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY I WŁAŚCIWOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ

COMPOSITIONS AND PROPERTIES OF CONCRETE MIX

Skład betonu / Composition of concrete, kg/m ³					
Cement	Żużel / Slag	Woda / Water	Piasek / Sand	Kruszywo / Aggregate, 2+16	SP
390	156	195	795	861	3,9
Właściwości mieszanki betonowej/Properties of concrete mix					
Gęstość objętościowa Bulk density	Średnica rozplywu Flow diameter	Czas rozplywu do średnicy Flow time to diameter of 500 mm		Czas wypływu z lejka V Flow time from V funnel	
ρ_b , kg/m ³	D, mm	T_{500} , s		Czas/Time, s	
2275	660	2,8		5	

tów. Cement miał powierzchnię 357 m²/kg, a żużel 455 m²/kg i był dodawany bezpośrednio do mieszanki betonowej. Skład kruszywa był następujący: piasek 48% , żwir frakcji 2÷8 mm 33%, a żwir frakcji 6÷8 mm 19%. Stosunek wodno-spoiwowym w/s wynosił 0,36. Skład oraz właściwości mieszanki betonowej podano w tablicy 1.

Próbki betonu przez 7 dni dojrzewały w wodzie, następnie przez 21 dni dojrzewały w warunkach laboratoryjnych. Po tym czasie zmierzono wytrzymałość na ściskanie i nasiąkliwości na próbkach 100 x 100 x 100 mm. Przyspieszoną karbonatyzację przeprowadzono na próbkach, które po podanym okresie dojrzewania, były przechowywane w komorze, w powietrzu o zawartości CO₂ = 4,5±0,5%, w temperaturze 20°C, wilgotności względnej 60±5%. Badanie przeprowadzono na próbkach o wymiarach 80 x 80 x 350 mm. Głębokość karbonatyzacji oceniano na świeżych przełamach próbek betonu po 28, 90 i 126 dniach ekspozycji, stosując roztwór fenoloftaleiny (15).

Badanie nasiąkliwości przeprowadzono na próbkach po karbonatyzacji i dojrzewających w laboratorium, mierząc masę wody w gramach zaabsorbowaną przez 1 cm² powierzchni próbki oraz penetrację wody wnikałej pod ciśnieniem 980 Pa w powierzchnię betonu (metoda Karstena). Pomiar nasiąkliwości powierzchniowej przeprowadzono na płytkach 150 x 150 x 55 mm, zgodnie z zaleceniami RILEM (15), a penetracji wody na kostkach 100 x 100 x 100 mm. Urządzenie pomiarowe składało się z butelki o średnicy 30 mm, do której była przymocowana kalibrowana rurka szklana. Ubytek wody w rurce spowodowany jej wnikiem do powierzchni betonu był uzupełniany, dla zapewnienia stałego ciśnienia.

Próbki betonu po karbonatyzacji i dojrzewające w warunkach laboratoryjnych poddano 56 cyklom zamrażania i rozmrażania w obecności 3% roztworu NaCl. Oznaczono masę odprysków w odniesieniu do powierzchni próbki betonu (metoda Boraas) (16).

Wykonano również badania zaczynów z cementu z dodatkiem 40% żużla o stosunku wodno-spoiwowym w/s = 0,3; przy czym żużel dawano w trakcie sporządzania zaczynu. Próbki zaczynów dojrze-

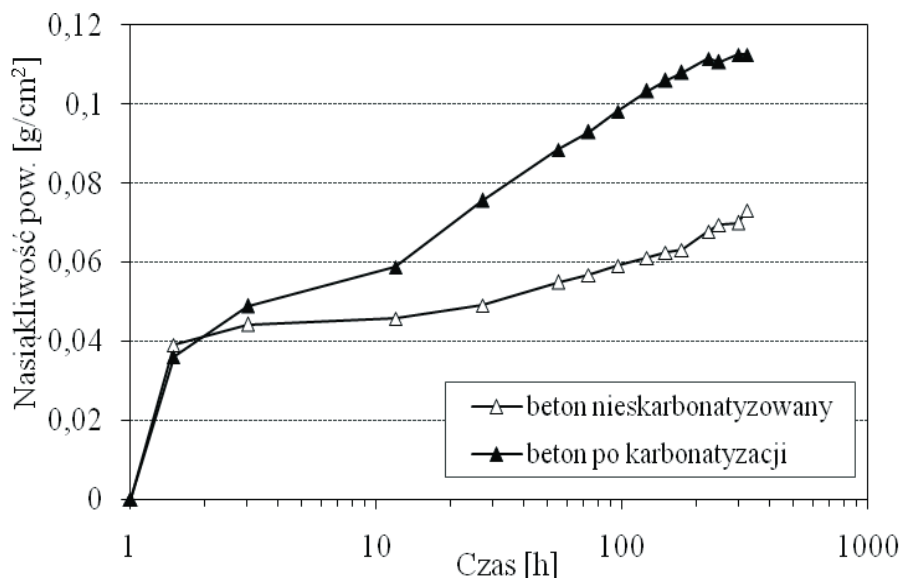
Concrete samples were cured in water for 7 days, then they were stored in laboratory condition for next 21 days. Compressive strength and absorbability of 100 x 100 x 100 mm samples were determined after that period. The accelerated carbonation was performed on samples, which after given curing time were stored at 20°C and 60±5% RH in a chamber providing the air containing 4.5±0.5% of CO₂. The test was performed on 80 x 80 x 350 mm samples. Carbonation depth was evaluated on fresh concrete fractures after 28, 90 and 126 days of exposure, with use of phenolphthalein solution (15).

The absorbability test was performed on samples after carbonation and cured in laboratory. Water mass per gram absorbed by 1 cm² of sample surface and water penetration, under pressure equal to 980 Pa, into concrete surface (Karsten method) were determined respectively.

According to RILEM recommendations (15) the surface absorbability tests were conducted on 150 x 150 x 55 mm plates, while water penetration on 100 x 100 x 100 mm cubes. Measuring device consisted of bottle with diameter of 30 mm, to which calibrated glass pipe was fastened. To ensure constant pressure, the water loss in the pipe, due to its penetration into concrete surface, was refilled.

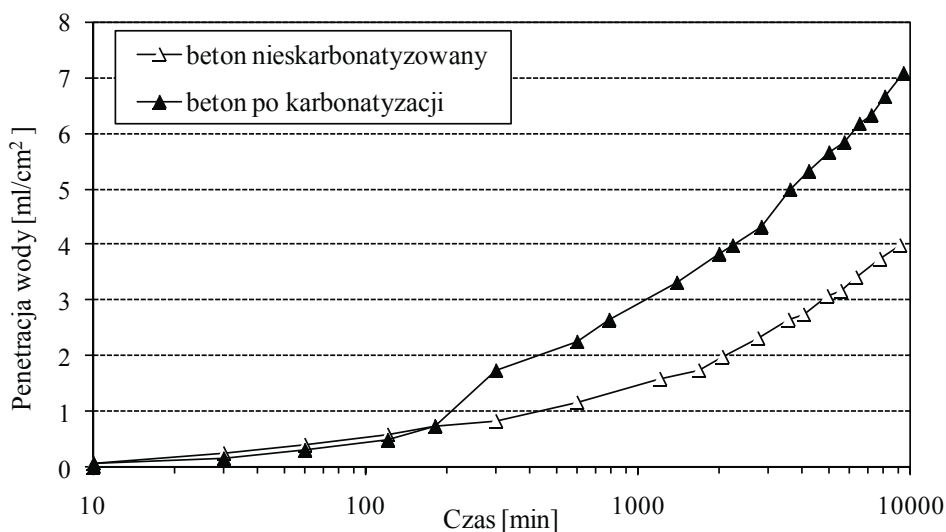
The concrete samples after carbonation and curing in laboratory conditions were exposed to 56 freeze and thaw cycles in the presence of 3% NaCl solution. The mass of scaling in relation to the concrete samples surface was determined (Boraas method) (16).

Pastes made of cement with 40% of blastfurnace slag addition and of water to binder ratio equal to 0.3 were also examined. Blastfurnace slag was added during paste preparation. Paste samples were cured and carbonated in the same way as concrete samples. The microstructure of pastes was investigated by scanning electron microscopy with X-ray microanalyses. Porosity of both, carbonated paste samples and cured in laboratory, was determined by mercury intrusion method. Phase composition of cement pastes was examined by X-ray diffraction method.



Rys. 1. Zmiana nasiąkliwości próbek betonu w czasie

Fig. 1. Absorbability changes of concrete samples with time



Rys. 2. Wnikanie wody pod ciśnieniem do betonu w funkcji czasu

Fig. 2. Penetration of water under pressure into concrete with time

wały i były poddawane karbonatyzacji w tych samych warunkach co próbki betonu. Mikrostrukturę i skład fazowy zaczynu, badano metodą mikroskopii skaningowej oraz wykonywano mikroanalizy rentgenowskie. Zbadano porowatość próbek zaczynu po karbonatyzacji oraz dojrzewającego w laboratorium za pomocą porozymetrii rtęciowej. Skład mineralny zaczynów oznaczono rentgenograficznie.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań wytrzymałości, nasiąkliwości oraz głębokości karbonatyzacji betonu zestawiono w tabelicy 2. Zmierzona głębokość karbonatyzacji wynosi 3 mm, na co niewątpliwie miał wpływ mały stosunek w/s = 0,36 oraz dojrzewanie próbek w wodzie przez 7 dni. Stwierdzono mniejszą głębokość karbonatyzacji, w przypadku

3. Results and discussion

The results of strength, absorbability and carbonation depth of concrete are presented in Table 2. Measured carbonation depth is 3 mm, which undoubtedly was influenced by low water to binder ratio of 0.36 and water curing of samples for 7 days. In the case of concrete with blast-furnace slag addition lower carbonation depth was found, what can be explained by low permeability and thereby limited carbonation range (7).

The concrete surface absorptivity changes after 4 months of accelerated carbonation and not carbonated concretes is presented in Fig. 1. The surface absorptivity of carbonated concretes after 5 days is around two times higher than absorptivity of not carbonated concretes. The results of water penetration into concrete surface are shown in Fig. 2.

The process of water penetration into concrete was similar to the surface absorptivity. However, in the first 2 hours surface absorptivity of concrete is significantly higher (Fig. 1). The curves of water penetration under pressure during 2 hours are the same in case of both concretes, however, after that period it is significantly higher in sample exposed to carbonation. Surface absorptivity and water penetration of this concrete was higher comparing to not carbonated concrete (Figs. 1, 2), what confirms negative porosity changes caused by carbonation (18).

Microstructure of concrete samples fractures, enriched in cement matrix, after carbonation is presented in Fig. 3a. As it could be

Tablica 2 / Table 2

WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI STWARDNIAŁEGO BETONU

RESULTS OF HARDENED CONCRETE PROPERTIES

Nasiąkliwość Absorbability, %		Wytrzymałość Strength f_{cm}^{28} MPa	Głębokość karbonatyzacji, Carbonation depth, d_k [mm] po upływie dni/after days		
n_w	n_o		28	90	126
2,83	6,43	65,0*	2	3	3

Uwaga: wytrzymałość próbek betonu dojrzewających w wodzie wynosiła 65 MPa, a 7 dni w wodzie i 21 w laboratorium 59 MPa

Note: strength of concrete samples cured in water was 65 MPa, while 7 days in water and 21 days in laboratory was 59 MPa

betonu z dodatkiem żużla wielkopieczowego, co można wyjaśnić jego małą przepuszczalnością a tym samym ograniczonym zasięgiem karbonatyzacji (7).

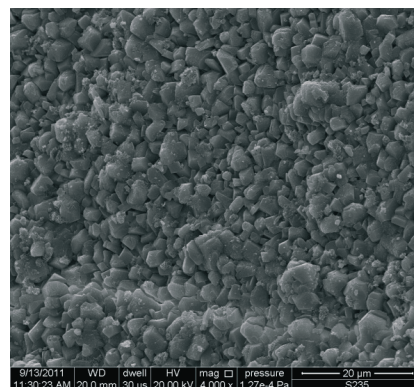
Przebieg zmian nasiąkliwości powierzchniowej betonów po 4 miesiącach przyspieszonej karbonatyzacji i betonów nieskarbonatyzowanych przedstawiono na rysunku 1. Nasiąkliwość powierzchniowa betonów skarbonatyzowanych po 5 dniach jest około dwukrotnie większa od nasiąkliwości betonów nieskarbonatyzowanych. Wyniki badań penetracji wody do powierzchni betonu pokazano na rysunku 2.

Przebieg penetracji wody do betonu był podobny do przebiegu nasiąkliwości powierzchniowej. Jednak w pierwszych 2 godzinach powierzchniowa nasiąkliwość betonu jest znacznie większa. (rysunek 1). Krzywe wnikania wody pod ciśnieniem pokrywają się w przypadku obu betonów w ciągu dwóch godzin, jednak po tym okresie są znacznie większe w próbce betonu poddanego karbonatyzacji. Beton ten miał większą nasiąkliwość powierzchniową i penetrację wody (rysunki 1 i 2), w porównaniu do betonu nieskarbonatyzowanego co świadczy o niekorzystnych zmianach porowatości spowodowanej karbonatyzacją. (18).

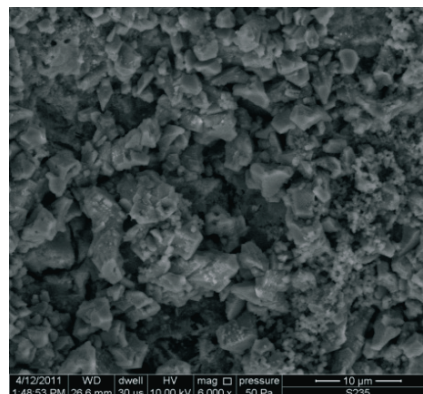
Mikrostrukturę przełamów próbek zaczynu po karbonatyzacji pokazano na rysunku 3a. Jak można było przewidywać w warstwie powierzchniowej betonu występował węglan wapnia. Natomiast mikrostruktura zaczynu po 56 cyklach zamrażania i rozmrażania miała znacznie więcej porów i to o dużych rozmiarach [rysunek 3b].

Wyniki pomiarów ubytku masy betonu po karbonatyzacji po kolejnych cyklach zamrażania i rozmrażania oraz dojrzewającego w laboratorium przedstawiono na rysunku 4.

Przeprowadzone badania wykazały, że odpryski powierzchniowe betonu nieskarbonatyzowanego przekroczyły dopuszczalny ubytek masy po 28 cyklach zamrażania i rozmrażania, a betonu skarbonatyzowanego po 16 cyklach. Po procesie zamrażania i rozmrażania w odpryskach betonu występuje głównie kalcyt. Brak waleritu



a)

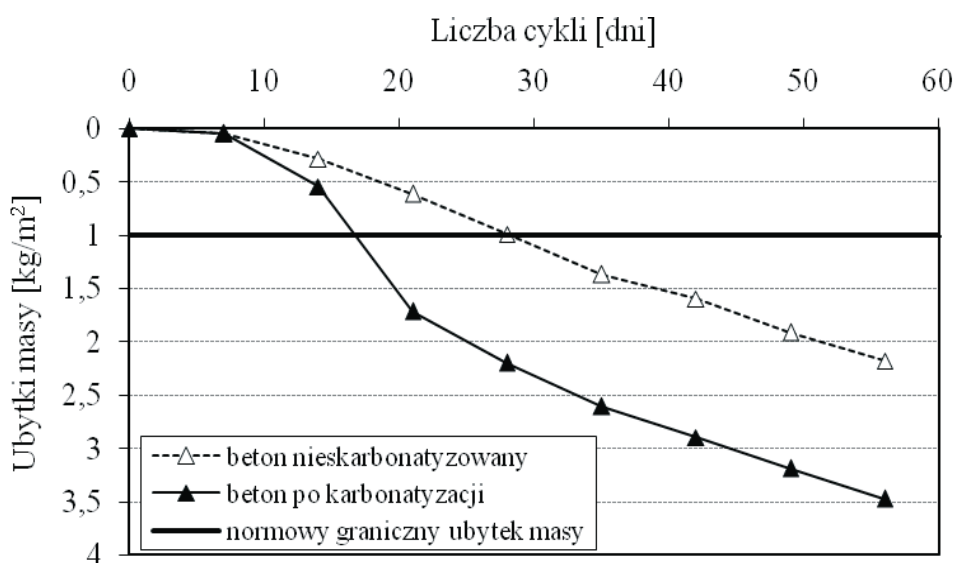


b)

Rys. 3. Obraz mikrostruktury próbki betonu, wzbogaconej w matrycę cementową, pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a) po karbonatyzacji b) po 56 cyklach zamrażania i rozmrażania w obecności roztworu NaCl

Fig. 3. Microstructure of concrete samples, enriched in cement matrix, under SEM: a) carbonated, b) after 56 cycles of freezing and thawing in the presence of NaCl solution.

predicted calcium carbonate was present in the concrete surface layer. Whereas, microstructure of cement paste after 56 freeze and thaw cycles was characterized by significantly higher content of pores, with large sizes (Fig. 3b).

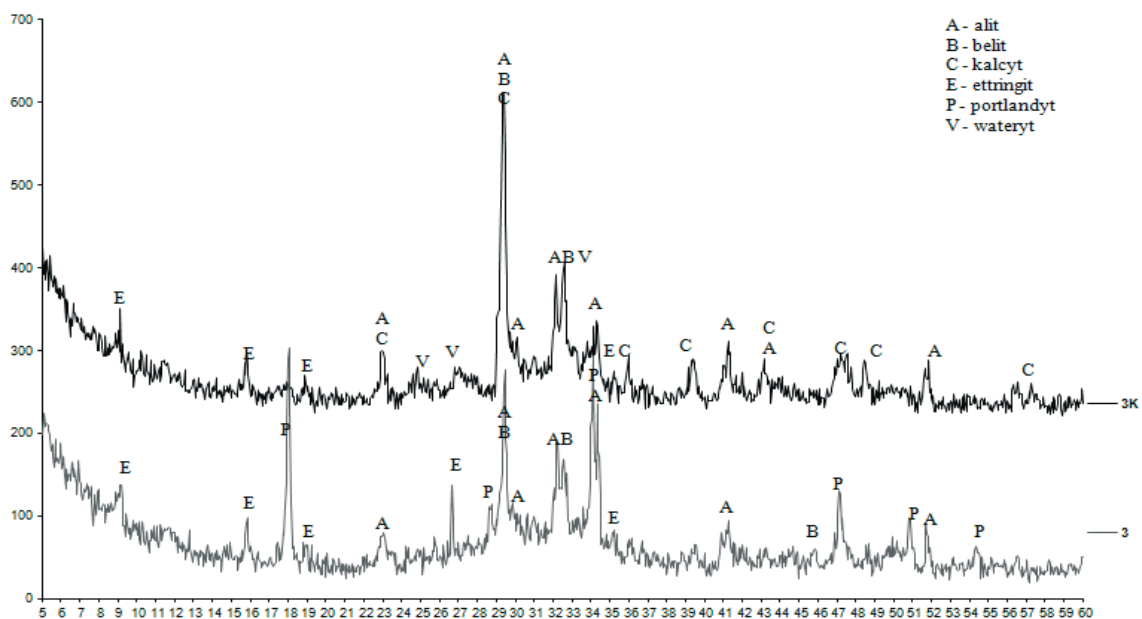


Rys. 4. Ubytek masy betonu po cyklach zamrażania i odmrażania

Fig. 4. Mass loss of concrete after freeze and thaw cycles

The concrete mass loss after carbonation, and after following freeze and thaw cycles and cured in laboratory are presented in Fig. 4.

Performed tests indicated that surface scaling of not carbonated concrete exceeded permissible mass loss limit after 28 freeze and thaw cycles, while in the case of carbonated concrete, after 16 cycles. After freeze and thaw process mainly calcite is identified in concrete scalings. Absence of walerite may result from its higher solubility in sodium chloride solution comparing to calcite (20). Carbonation with freezing and thawing in the presence of deicing salt affected the increase of scaled mass (Fig. 4). On the concrete surface, examined after every 7 cycles,



Rys. 5. Rentgenogramy zaczynu z dodatkiem żużla wielkopieczowego nie poddanego karbonatyzacji (próbka 3), oraz skarbonatyzowanego (próbka 3K)
 Fig. 5. XRD patterns of cement paste with blastfurnace slag without carbonation (sample 3) and carbonated (sample 3K)

może wynikać z jego większej rozpuszczalności w roztworze chloru sodu od kalcytu (20). Karbonatyzacja wpłynęła na zwiększenie masy odprysków, przy zamrażaniu i rozmrażaniu, w obecności soli odladzającej (rysunek 4). Na powierzchni betonu, sprawdzanej co 7 cykli, stwierdzono w przypadku betonu nie poddanego karbonatyzacji występowanie niewielkich ubytków, a na powierzchni betonu skarbonatyzowanego powstawanie większych odprysków betonu. Podobne zmiany podano w pracy (18), natomiast w pracy (6) stwierdzono, że w betonie z cementu z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego odpryski są mniejsze lecz ich głębokość jest proporcjonalna do głębokości karbonatyzacji.

Wyniki badania składu fazowego zaczynów metodą rentgenowską pokazano na rysunku 5.

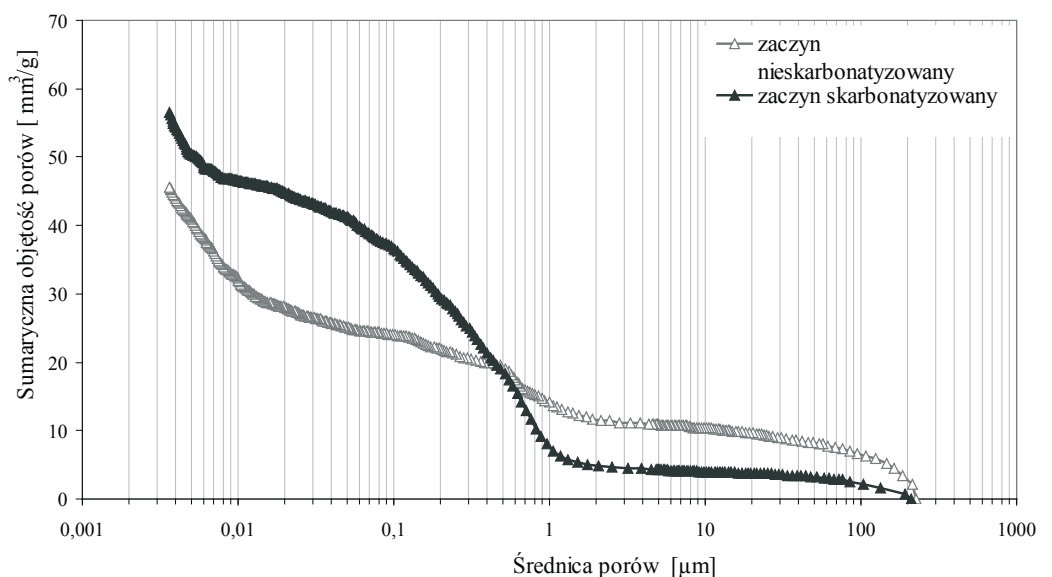
W zaczynach nieskarbonatyzowanych występują produkty hydratacji (portlandyt, ettringit), nieuwodnione fazy klinkierowe (alit i belit), oraz ślady kalcytu. W zaczynach po karbonatyzacji na rentgenogramie jest tylko refleks ettringitu lecz brak portlandytu. Natomiast są piki kalcytu i waterytu.

Kumulacyjna krzywa porowatości zaczynów cementowych z dodatkiem żużla, skarbonatyzowanych i nie poddanych działaniu CO₂ (rysunek 6), pokazuje że mniejszą o około 20% sumaryczną objętość porów ma ten ostatni zaczyn.

small scalings were found in the case of concrete not exposed to carbonation, while formation of bigger scaling was observed on the surface of carbonated concrete. Similar changes were presented in the paper (18), whereas it was stated (6) that scalings are smaller in concrete with blastfurnace slag addition, however, their depth is proportional to carbonation depth.

The phase composition of cement pastes, determined by XRD, is given in Fig. 5.

Hydration products (portlandite, ettringite), not hydrated clinker phases (alite and belite) and traces of calcite are present in not carbonated cement pastes. In the XRD pattern of cement pastes



Rys. 6. Krzywe kumulacyjne porowatości zaczynów cementowych po karbonatyzacji i nie karbonatyzowanych
 Fig. 6. Cumulative porosity curves of carbonated and not carbonated cement pastes

Tablica 3 / Table 3

POROWATOŚĆ ZACZYNÓW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM ŻUŻLA PO KARBONATYZACJI I NIE KARBONATYZOWANYCH
 POROSITY OF CARBONATED AND NOT CARBONATED CEMENT PASTES WITH BLAST FURNACE SLAG ADDITION

Zaczyn Paste	Porowatość zaczynów (objętość porów) / Porosity of pastes (pores volume), mm ³ /g				
	Sumaryczna objętość porów Total pores volume	Pory Pores < 10 nm	Pory/Pores 10 - 25 nm drobne pory kapilarne small capillary pores	Pory/Pores 25 - 100 nm średnie pory kapilarne medium capillary pores	Pory/Pores >100 nm duże pory kapilarne large capillary pores
Skarbonatyzowany Carbonated	56,6	10,1	2,7	7,4	36,4
Nieskarbonatyzowany Not carbonated	45,6	13,6	4,9	3,1	24,0

Zestawienie objętości porów w wybranych zakresach ich wymiarów umownych, przedstawione w tablicy 3, pokazuje że karbonatyzacja zaczynów z dodatkiem żużla wielkopieczowego spowodowała zmniejszenie objętości porów o umownej średnicy < 10 nm oraz porów kapilarnych drobnych (w zakresie 10–25 nm). Natomiast zwiększyła się zawartość średnich porów kapilarnych (w zakresie 25–100 nm), a także porów dużych, o średnicach większych od 100 nm. Zaczyn cementowy z żużlem ma po karbonatyzacji mniej zwartą mikrostrukturę. Przelamy próbek betonu pod mikroskopem skaningowym wykazały głównie obecność kalcytu, a także waterytu.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Karbonatyzacja betonu zawierającego dodatek żużla wielkopieczowego ma niekorzystny wpływ na trwałość betonu. Podczas zamrażania i rozmrażania próbek betonu nieskarbonatyzowanego masa odprysków jest mniejsza i są one małej grubości. a w przypadku betonu poddanego karbonatyzacji powstają większe ubytki betonu.
2. Beton poddany karbonatyzacji ma większą nasiąkliwość oraz większe jest wnikanie wody pod ciśnieniem do tego betonu.
3. W warstwie powierzchniowej zaczynu z dodatkiem żużla wielkopieczowego po karbonatyzacji występuje kalcyt oraz wateryt.
4. Mikrostruktura warstwy powierzchniowej zaczynu po karbonatyzacji jest mniej zwarta co powoduje prawdopodobnie zwiększoną nasiąkliwość i penetrację wody do betonu w porównaniu z próbkami betonu nieskarbonatyzowanego.

Literatura / References

1. S. Chłędziński, A. Garbacik: Cementy wieloskładnikowe w budownictwie. Wyd. Stow. Producentów Cementu, Kraków 2008.
2. A. Garbacik, S. Chłędziński: Wpływ dodatków mineralnych na karbonatyzację betonu. Ochrona przed korozją, nr 5s/AI, s.81-91 (2004).
3. G. Fagerlund: Trwałość konstrukcji betonowych. Wyd. Arkady, Warszawa 1997.

after carbonation only peak of ettringite is present, while portlandite is absent. Instead, calcite and vaterite are identified.

Cumulative porosity curve of cement pastes with blastfurnace slag addition, carbonated and not exposed to CO₂ action (Fig. 6), shows around 20% lower total pores volume in the latter case.

Results of pores volume in chosen ranges of conventional sizes, presented in Table 3, show that carbonation of cement pastes with blastfurnace slag addition caused decrease of pores volume of diameter < 10 nm and small capillary pores (in range of 10-25 nm). However, the contents of medium capillary pores (in range of 25-100 nm) as well as large pores, with diameters higher than 100 nm were increased. Microstructure of cement paste with blastfurnace slag after carbonation is less compact. Observations of concrete samples fractures under scanning electron microscope showed mainly the presence of calcite and vaterite.

4. Conclusions

Based on examination results the following conclusions were drawn:

1. Carbonation of concrete containing blastfurnace slag negatively influences the durability of concrete. During freezing and thawing cycles, the mass of scalls is lower and they are thin in the case of not carbonated concrete samples, while higher concrete mass loss is found in the case of concrete exposed to carbonation.
2. Concrete exposed to carbonation is characterized by higher absorbability. Water penetration under pressure of this concrete is higher too.
3. After carbonation exposure calcite and vaterite are identified in the surface layer of cement paste with blastfurnace slag addition.
4. Microstructure of cement paste surface layer after carbonation is less compact, what probably causes higher absorbability and higher water penetration comparing to not carbonated concrete samples.

4. Z. Ściślewski: Ochrona konstrukcji żelbetowych. Wyd. Arkady, Warszawa 1999.
5. L. Czarnecki, P. Woyciechowski: Metody oceny przebiegu karbonatyzacji betonu. Materiały II sympozjum naukowo-technicznego, Kraków 2008.
6. K. Sisanphon: Development of blast furnace slag mixtures against frost salt attack. *Cem. Concr. Comp.*, s. 630-638 (2010).
7. W. Kurdowski: Chemia cementu i betonu. Wyd. Polski Cement, PWN, Kraków 2010.
8. A.M. Neville: Właściwości betonu. Wyd. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000.
9. A. Łagosz, J. Deja: Ocena wpływu warunków pielęgnacji i stosunku w/c na szybkość procesu karbonatyzacji zapraw cementowych. *Cement Wapno Beton*, **4**, 207-216 (2012).
10. A. Bouikni i inni: Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Constr. Build. Mat.*, **23**, s. 2836-2845 (2009).
11. S. Nagataki, H. Ohga, E. Kyum Kim, Proc. 2nd Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolanas in Concrete (red. V.M. Malhotra), ACI SP-91, s.521, Madrid 1986.
12. Z. Rusin: Technologia betonów mrozoodpornych. Wyd. Polski Cement, Kraków 2002.
13. J.J. Valenza, G.W. Scherer: A review of salt scaling: I. Phenomenology. *Cem. Concr. Res.*, **26**, s. 1007-1021 (2007).
14. A. Bilodeau, V.M. Malhotra: Deicing salt scaling resistance of concrete incorporating supplementary cementing materials. CANMET Quebec, 1993, s. 191–228.
15. PN-EN 14630:2007: Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych - Metody badań-oznaczenie głębokości karbonatyzacji w betonie metodą fenoloftaleinowa.
16. RILEM Recommendation: Determination of the capillary absorption of water of hardened concrete. *Mat. and Structur.*, **32**, s. 178-179 (1999).
17. PKN-CEN/TS 12390-9:2007: Testing hardened concrete. Part 9: Freeze – thaw resistance. Scaling.
18. V.T. Ngala, C.L. Page: Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **27**, s. 995-1007, (1997).
19. O. Copuroğlu, E. Schlangen: Modeling of frost salt scaling. *Cem. Concr. Res.*, **38**, s. 27-39, (2008).
20. H. Song, S.J. Kwon: Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. *Cem. Concr. Res.*, **37**, s. 909 – 915, (2007).
21. J. Stark, H.M. Ludwig: Freeze-thaw and freeze-deicing salt resistance of concretes containing cement rich in granulated blast-furnace slag. Proc. 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg 1997, 4iv035 8pp.