

## Korozja zaczynu z żużla wielkopieczowego w wodnym roztworze $\text{NH}_4\text{Cl}$

## Corrosion of blastfurnace slag paste in aqueous solution of $\text{NH}_4\text{Cl}$

**Słowa kluczowe:** alkalicznie aktywowany żużel, amonu chlorek, korozja

**Key words:** alkali activated slag, ammonium chloride, corrosion, blastfurnace slag

### 1. Wstęp

Poznanie trwałości wyrobów budowlanych produkowanych z produktów ubocznych jest obecnie ważnym zagadnieniem środowiskowym, energetycznym i budowlanym. Jednym ze stosowanych produktów ubocznych jest granulowany żużel wielkopieczowy, który po zmieleniu i po chemicznej aktywacji może być stosowany jako spoiwo. Prace z jego wykorzystaniem w budownictwie trwają już co najmniej od początku XX wieku, ale na skalę przemysłową zastosowanie spoiwa żużlowego rozpoczęło się na Ukrainie między 1960 a 1964 rokiem (1–3). Żużel wielkopieczowy jest produktem ubocznym produkcji surowki żelaznej, w stosunku do której jego udział wynosi około 10% masy brutto (4). Zastąpienie cementu granulowanym żużlem wielkopieczowym traktuje się jako proekologiczne. Jest to jednak surowiec, który wymaga kontroli składu przed jego wykorzystaniem. Głównym tego powodem jest brak stałości zawartości fazy szklistej. Zmienność składu wynika ze specyfiki procesu wielkopieczowego poszczególnych hut, przede wszystkim warunków granulacji (5, 6). W związku z tym trzeba oznaczać zawartość szkła w każdej stosowanej partii żużla. Ponadto, ze względu na niekorzystne właściwości spoiwa żużlowego, do których należy duży skurcz autogeniczny i suszenia, szybka karbonatyzacja, powstawanie wykwitów i mikrospękań, wydaje się, iż najrozsądniejsze jest jego stosowanie do produkcji wyrobów pracujących pod ziemią (2, 7–9). Wynika z tego konieczność rozpoznania korozji stwardniałego spoiwa żużlowego, spowodowanej składem wody gruntowej, która może zawierać niekorzystne składniki, na przykład jony amonowe.

Prac nad korozją zaczynu z aktywowanego żużla wielkopieczowego jest niewiele, dotyczą one głównie betonu z cementu hutniczego, jednak jest to już zupełnie inne zagadnienie (10, 11). W przypadku aktywowanego żużla wielkopieczowego badaniami objęto proces karbonatyzacji (8, 9, 12), korozję siarczanową (13, 14) oraz odporność na działanie wody morskiej (15).

### 1. Introduction

Understanding the durability of construction products manufactured from by-products is currently an important environmental, energy and construction issue. One of the used by-products is granulated blastfurnace slag, which after grinding and chemical activation with alkalis became a good binder. Works with its use in construction have been going on at least since the beginning of the 20th century, but on an industrial scale, the use of slag binder began in Ukraine between 1960 and 1964 (1-3). Blast furnace slag is a by-product in the production of pig iron, in relation to which its share is about 10% of gross mass (4). Substitution of cement with granulated blastfurnace slag is considered to be a pro-ecological activity. However, it is a raw material that still requires composition control before its use. The main reason for this is the lack of stability of the vitreous phase content. The variability of the composition results from the specificity of the blastfurnace process treatment in different steelworks, principally granulation process (5, 6). Therefore, it is important to verify the glass content of each slag. Moreover, due to the unfavorable properties of slag binder, such as high chemical, autogenous and drying shrinkage, rapid carbonation, the formation of efflorescence's and micro-cracks, it seems that it is the most reasonable to use it for the production of products working in the soil (2, 7-9). This results in the need to recognize the corrosion of hardened slag binder due to the composition of groundwater, which may contain unfavorable components, for example ammonium ions.

Works, on the corrosion of the activated blastfurnace slag paste are scarce, and mainly concern concrete made of metallurgical cement, but this is a completely different issue. In the case of activated blastfurnace slag, the research covered the carbonation process, chloride corrosion (8-12), sulfate corrosion (13, 14) and resistance to seawater (15).

This work is a continuation of the research described in earlier paper which concerned the corrosion of the blastfurnace slag in

Niniejsza praca stanowi kontynuację badań opisanych w pracy (14), które dotyczyły przebiegu korozji zaczynu z żużla wielkopieczowego w roztworze siarczanu amonowego. Podstawowym założeniem było zbadanie oddziaływania agresywnych roztworów o jednakowym stężeniu jonów amonowych. W artykule przedstawiono badania z zastosowaniem jonów amonowych i chlorkowych.

## 2. Materiał i metody badań

Skład chemiczny granulowanego żużla wielkopieczowego przedstawiono w tabelicy 1. Sumaryczna zawartość CaO+MgO+SiO<sub>2</sub> wynosiła 88%, stosunek (CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub> = 1,29, a powierzchnia właściwa według Blaine'a: 390 m<sup>2</sup>/kg. Współczynnik aktywności po 7 dobach był równy 53,4%. Zawartość siarczków: 0,6%.

Na rentgenogramie żużla zmieszanego z aktywatorem występuje podwyższenie tła, spowodowane szkłem, oraz krystaliczne składniki aktywatora: metakrzemian sodu, kwarc i w małych ilościach halit [rysunek 1].

Do żużla dodano 5% masowych aktywatora, którym był krzemian sodu. Zmielony żużel z aktywatorem zmieszano z wodą w stosunku masowym w/ż = 0,4. Po jednym tygodniu dojrzewania w formach o wymiarach 25 x 25 x 6 cm, w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze 20 ± 2°C i wilgotności względnej 60%, próbki wyjęto z form i umieszczono w wodzie na okres 5 miesięcy. Pojemnik z próbkami przechowywano w klimatyzowanym pomieszczeniu laboratoryjnym, w temperaturze 20 ± 2°C. Po tym okresie jedną z próbek zanurzano w nasyconym roztworze wodnym NH<sub>4</sub>Cl [o stężeniu 27%], co odpowiada stężeniu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> około 7,2 mol/dm<sup>3</sup>, analogicznie jak w pracy (14). Próbkę w roztworze przechowywano przez 19 dni w klimatyzowanym pomieszczeniu laboratoryjnym w temperaturze 22°C ± 2°C, w dygestorium, ze względu na wydzielanie się amoniaku. Próbkę opatrzone symbolem E-19.

the ammonium sulphate solution 14). The basic assumption was to study the impact of aggressive solutions with the same molar concentration of ammonium ions. This article presents research using ammonium and chloride ions.

## 2. Materials and methods

The chemical composition of granulated blastfurnace slag is shown in Table 1. Total content of CaO+MgO+SiO<sub>2</sub> was equal to 88%, the ratio of (CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub> = 1.29, and the specific surface area according to Blaine: 390 m<sup>2</sup>/kg. The activity coefficient after 7 days was equal 53.4% and sulphide content: 0.6%.

In the phase composition of the slag mixed with the activator, the background increase caused by glass is observed, as well as the crystalline activator components: sodium metasilicate, quartz and small amounts of halite [Fig. 1].

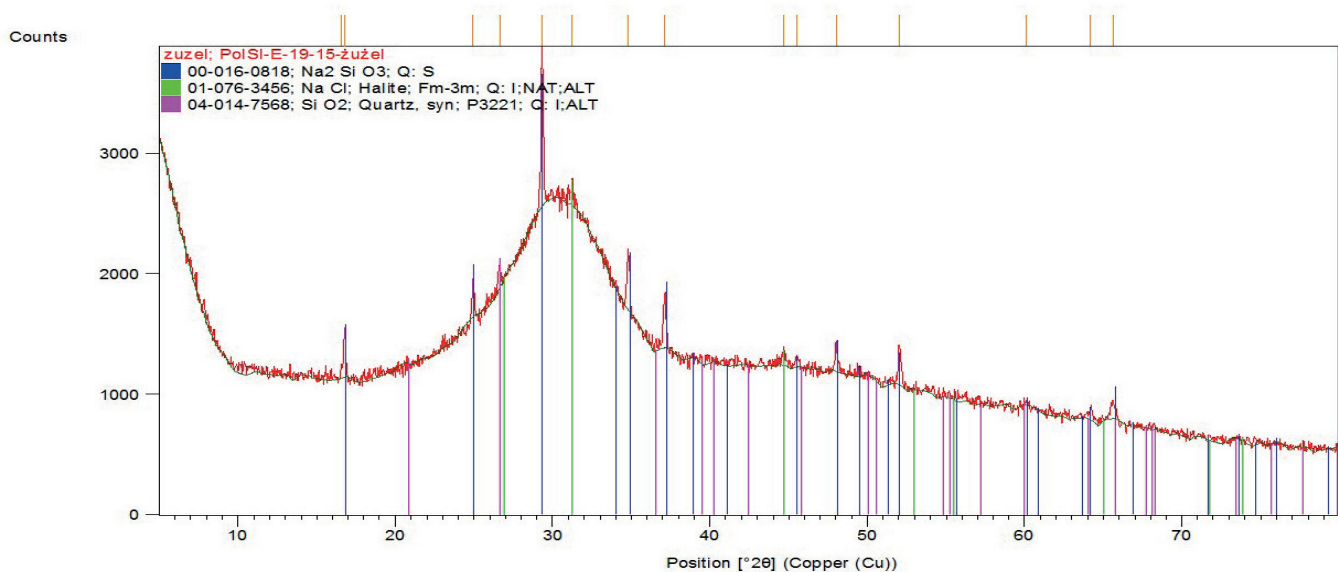
The 5% by mass of slag of sodium silicate as activator was added. The ground slag with activator was mixed with water at w/s = 0.4. After one week of hardening in moulds with the dimensions of 25 x 25 x 6 cm, in laboratory conditions at temperature of 20 ± 2°C and relative humidity of 60% the samples were demoulded and placed in water for 5 months. The sample container was stored in an air-conditioned laboratory room at the temperature of 20 ± 2°C.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO, %mas.

CHEMICAL COMPOSITION OF GRANULATED BLASTFURNANCE SLAG, % by mass

oxide	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
content	44.80	0.90	38.28	7.64	4.50



Rys. 1. Dyfraktogram żużla zmieszanego z aktywatorem

Fig. 1. XRD pattern of slag mixed with activator

Do badań mikrostruktury skorodowanego zaczynu żuźlowego zastosowano elektronowy mikroskop skaningowy Mira3 firmy Tescan z detektorem EDS firmy Oxford Instruments oraz Nova NanoSEM firmy FEI z detektorem EDS firmy EDAX. Zgląd napyłono węglem. Jakościowy skład fazowy preparatów w postaci sproszkowanych warstw skorodowanej próbki zbadano dyfraktometrem firmy PANalytical X'Pert MPD. Do oznaczenia zawartości jonów chlorkowych stosowano elektrodę jonoselektywną, przy czym równanie krzywej kalibracyjnej miało postać:  $C = \exp[(25,266 - SEM)/25,09]$ . Zawartość jonów siarczanowych oznaczono według normy (16). Odczyn sproszkowanych preparatów, kolejnych warstw żuźła badano bezpośrednio po sporządzeniu zawiesin pehametrem do wód zanieczyszczonych. Masowy stosunek wody destylowanej do masy spoiwa wynosił 10:1. W celu ograniczenia rozpuszczania się faz ustalenie pH nie trwało dłużej niż jedną minutę, po zmieszaniu zawiesiny.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Makroskopowa obserwacja skorodowanego zaczynu żuźlowego

Makroskopowe obserwacje przełamu próbki zaczynu ze spoiwa żuźlowego zanurzonego w wodnym, nasyconym roztworze chlorku amonu, w ciągu 19 dób wykazały brak zmian jej wymiarów [rysunek 2], które wystąpiły w próbkach poddanych korozji w siarczanie amonu (14).

Powierzchniowe, skorodowane warstwy zaczynu nie rozwarstwiały się. Wykazywały jednak odbarwienie po jednym tygodniu naturalnego suszenia. Na powierzchni przełamu, na głębokości od 10 do 15 mm, pojawiły się białe formy krystaliczne [rysunek 3].

#### 3.2. Mikroskopowe badania składu chemicznego fazy C(-A)-S-H i ziaren żuźła skorodowanego zaczynu żuźlowego

Badania zglądu pod skaningowym elektronowym mikroskopem metodą detektora elektronów wstecznie rozproszonych pokazały



Rys. 2. Próbkę z zaczynu żuźlowego po 19 dobach korozji w roztworze  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , po wykonaniu przełamu

Fig. 2. AAS paste sample after 19 days of immersion in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution, after fracture

After this period, one sample was immersed in saturated (27%) water solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , which corresponds to a concentration of approx. 7.2 moles of  $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$ , just like in earlier (14) examination. The sample in the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution was stored for 19 days in an air-conditioned laboratory room at temperature of  $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  in the fume hood, due to the rising odor of ammonia. The sample has been designed as „E-19”.

The Tescan Mira III electron microscope with the EDS detector from Oxford Instruments and the Nova NanoSEM by FEI with the EDS detector by EDAX were used to study the corroded slag paste microstructure. The phase composition of powdered specimens from a corroded samples was examined with a diffractometer of PANalytical X'Pert MPD. Chemical analysis of chloride ions content was measured with an ion selective electrode [according to the equation of the calibration curve  $C = \exp((25.266 - SEM)/25.09)$ ]. The content of sulphate ions was determined according to the standard EN 196-2:2005 (16). The phase composition of successive layers of slag paste, after powdering, was investigated directly after the suspensions were prepared, with a pH-meter for contaminated waters. The mass ratio of distilled water to the binder mass was 10:1. The pH adjustment did not last longer than 1 minute after the suspension was mixed, to reduce phases dissolution.

### 3. Test results with discussion

#### 3.1. Macroscopic examination of corroded activated slag paste

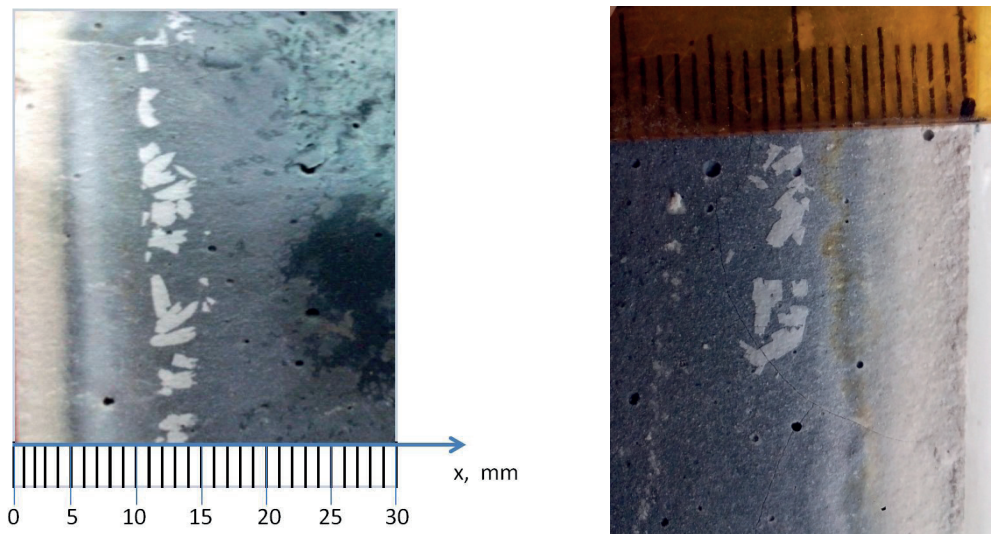
Macroscopic observations of the sample of AAS paste fracture, after immersion for 19 days in the saturated aggressive aqueous solution of ammonium chloride, did not showed any dimension change [Fig. 2], unlike the sample after corrosion in ammonium sulphate (14).

The surface layers of corroded slag paste did not delaminate. However, they showed discoloration after one week of natural drying. The white, flaky crystallites appeared on the surface of the surface fracture, at a depth of 10 to 15 mm [Fig. 3].

#### 3.2. Microscopic investigations of elemental composition of C(-A)-S-H phase and grains of slag of corroded slag paste

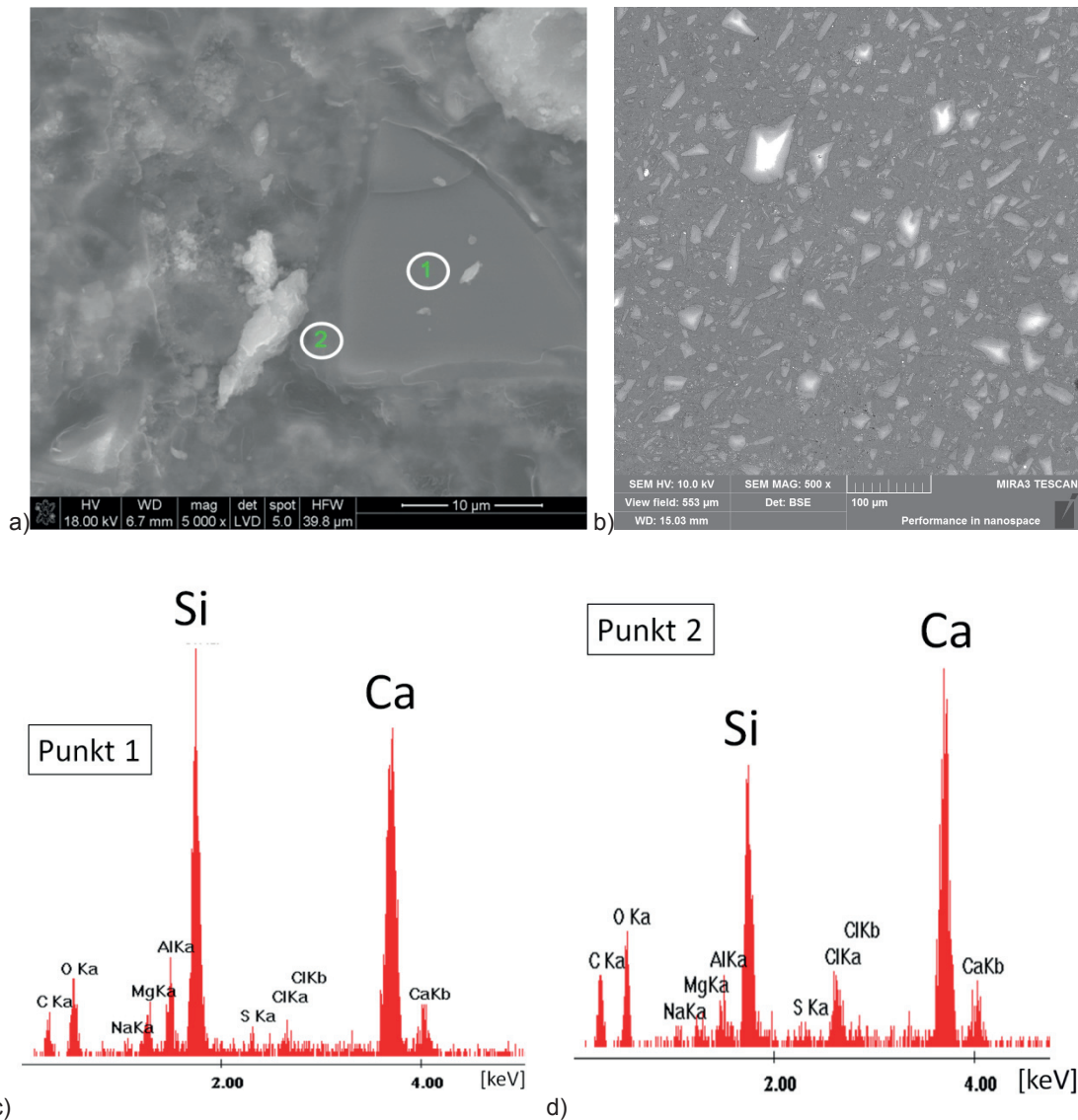
Examination of the polished section under the scanning electron microscope with the backscattered electron detector showed slag grains with edges of a different chemical composition ([arker] than the core [brighter] [Figs. 4a and 4b] at a depth of 4.5 mm from the external surface of the sample. The activated slag grain border had the higher Ca/Si ratio than the inactivated grain [Figs. 4c and 4d]. The XR micro-analyzes in points 1 and 2, shown in Fig. 4a, were measured at the depth of 4.5 mm. In point 2 there is a typical C-S-H phase, and the slag surface in point 1 shows changes, which also lead to the formation of this phase. The chemical composition of granulated slag granules corresponds to melilite  $[(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})$

ziarna żużla o brzegach o różnym składzie chemicznym: brzeg – ciemniejszy, rdzeń – jaśniejszy [rysunki 4a i 4b], na głębokości 4,5 mm od powierzchni próbki. Otoczka na ziarnie żużla, miała większy stosunek Ca/Si niż jądro ziarna [rysunki 4c i 4d]. Analizy wykonano w punktach 1 i 2, pokazanych na rysunku 4a. W punkcie 2 jest typowa faza C-S-H, a powierzchnia żużla w punkcie 1 wykazuje zmiany, zmierzające do powstania także tej fazy. Skład chemiczny ziarna granulowanego żużla odpowiada melilitowi  $[(Ca,Na)_2(Al,Mg)[(Si,Al)_2O_7]]$ , którego nie wykryto rentgenograficznie [rysunek 1], ze względu na bardzo małą zawartość.



Rys. 3. Przelam próbki zaczynu z aktywowanego żużla poddanego korozji w roztworze  $NH_4Cl$  po 2 tygodniach wysychania w warunkach laboratoryjnych

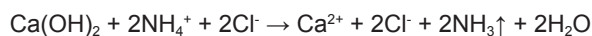
Fig. 3. Fracture of the activated slag paste subjected to corrosion in  $NH_4Cl$  solution after 2 weeks of drying in laboratory conditions



Rys. 4. Mikrostruktura zaczynu żużlowego oraz mikroanalizy powierzchni ziaren żużla – opis w tekście

Fig. 4. Microstructure and microanalysis of activated slag grains - description in the text

Inne krawędzie miały ziarna w warstwach bliższych zewnętrznej powierzchni próbki [rysunek 5a]. W odległości 2 mm od płaszczyzny kontaktu próbki z roztworem chlorku amonu ziarna miały nieregularne, postrzępione krawędzie, świadczące o ich rozpuszczaniu się w tym roztworze [rysunek 5b]. Jony amonowe, w zetknięciu z zasadową powierzchnią żużła, na której występują jony wapnia, przechodzą w amoniak (17), co powoduje uwolnienie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  do roztworu, a zatem duże odwapnienie próbki, zgodnie z reakcją:



Na rysunku 6 przedstawiono mikrostrukturę zglądu zaczynu żużlowego, zeszlifowanego prostopadle do zewnętrznej płaszczyzny kontaktu z agresywnym roztworem

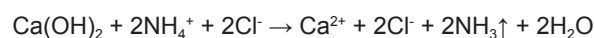
Płaszczyzna kontaktu próbki z agresywnym roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jest widoczna na zdjęciu 6a wzdłuż jego lewej krawędzi. Tak przygotowany zgląd w wyniku szlifowania i po napyleniu węglem umożliwił obserwację wnikania jonów w głąb próbki. Badania składu chemicznego tego zglądu przedstawiono jako procentową zawartość masową głównych pierwiastków na rysunku 7.

Zmienna zawartość krzemu, w stosunku do innych wykrytych pierwiastków, nie musi świadczyć o jego ubytku w matrycy. W niektórych obszarach jego ilość została zmniejszona w wyniku dużego nagromadzenia innych związków. Nie wyklucza się węglanów wapnia, ponieważ zaczyn żużlowy ulega zwykle silnej karbonatacji (8). W obliczeniach nie uwzględniono jednak węgla ze względu na wcześniejsze napylenie zglądu węglem.

Duża zawartość chlorków występuje w pasie, o prawie równomiernym rozkładzie, w odległości od powierzchni od 4,2 do 7 mm. W większej odległości, do 12,2 mm, widoczne są [rysunki 6 i 3] miejscowe nagromadzenia chlorków. Morfologicznie sól chlorkowa, prawdopodobnie  $\text{NaCl}$ , przybrała formę poskręcanych zlepieńców słupkowych [rysunek 8], ale występuje również w formie regularnej

$[(\text{Si,Al})_2\text{O}_7]$ , which was not detected in XRD patterns [Fig. 1], due to the very low content.

Another type of grain edge was found [Fig. 5a] in layers closer to the outer surface of the sample. At a depth of 2 mm from the contact surface of the sample with the ammonium chloride solution, the grains had irregular, jagged edges indicating their dissolution. Ammonium ions being in contact with alkaline surface of the slag were transformed into ammonia (17), with the releases of  $\text{Ca}^{2+}$  ions to the solution, and the high decalcification of the sample, according to the formula:



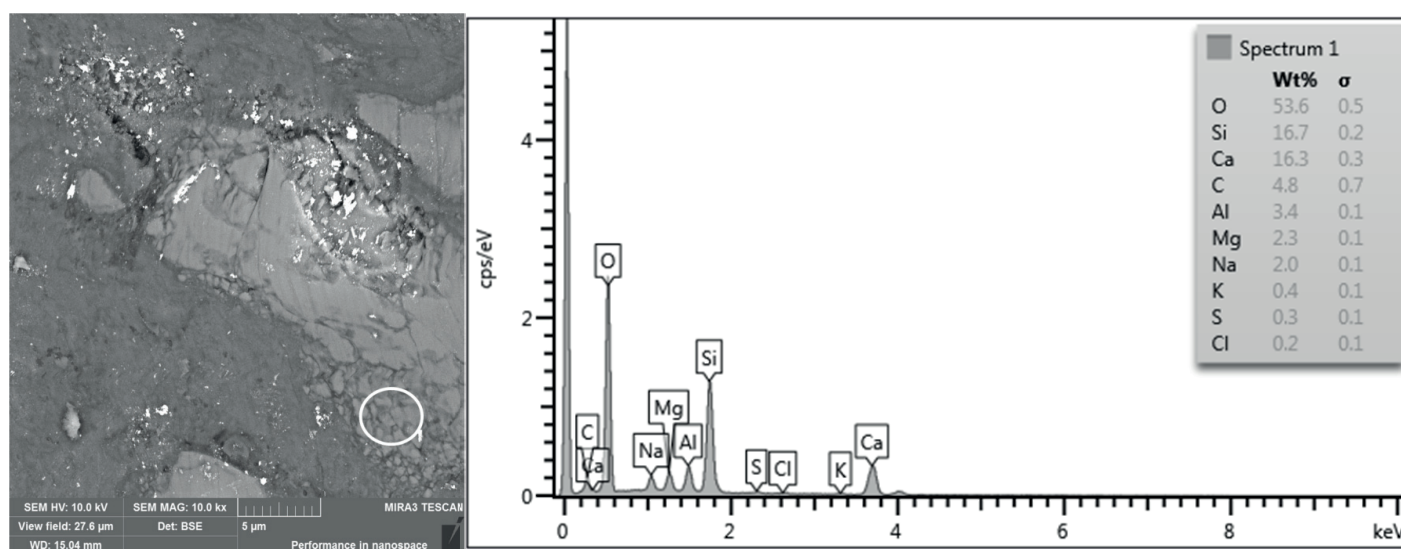
In Fig. 6 it is shown the microstructure of the section of slag paste, polished perpendicularly to the external surface, being in contact with an aggressive solution. The surface of the sample contact with the aggressive  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution is visible in the Fig. 6a along its left edge. The prepared polished section allowed the observation of the penetration of ions, deep into the sample. The SEM-EDS tests of the chemical composition of this sample were presented as a percentage of the mass content of the main elements in the Fig. 7.

The variable content of silicon, in relation to other detected elements, does not indicate its loss in the matrix. In some places it has been reduced by a large accumulation of other compounds. Calcium carbonates are not excluded because the slag paste usually undergoes strong carbonation (8). Carbon, however, was not included in the calculations due to its using to cover the samples surfaces.

The high chloride content was found in the strip, with almost uniform distribution at a distance of 4.2 to 7 mm. At a greater distance, up to 12.2 mm [Figs. 6 and 3], a local accumulation of chlorides is visible. Morphologically, chloride salt, probably  $\text{NaCl}$ , was in the form of twisted column conglomerates [Fig. 8], but it is also visible

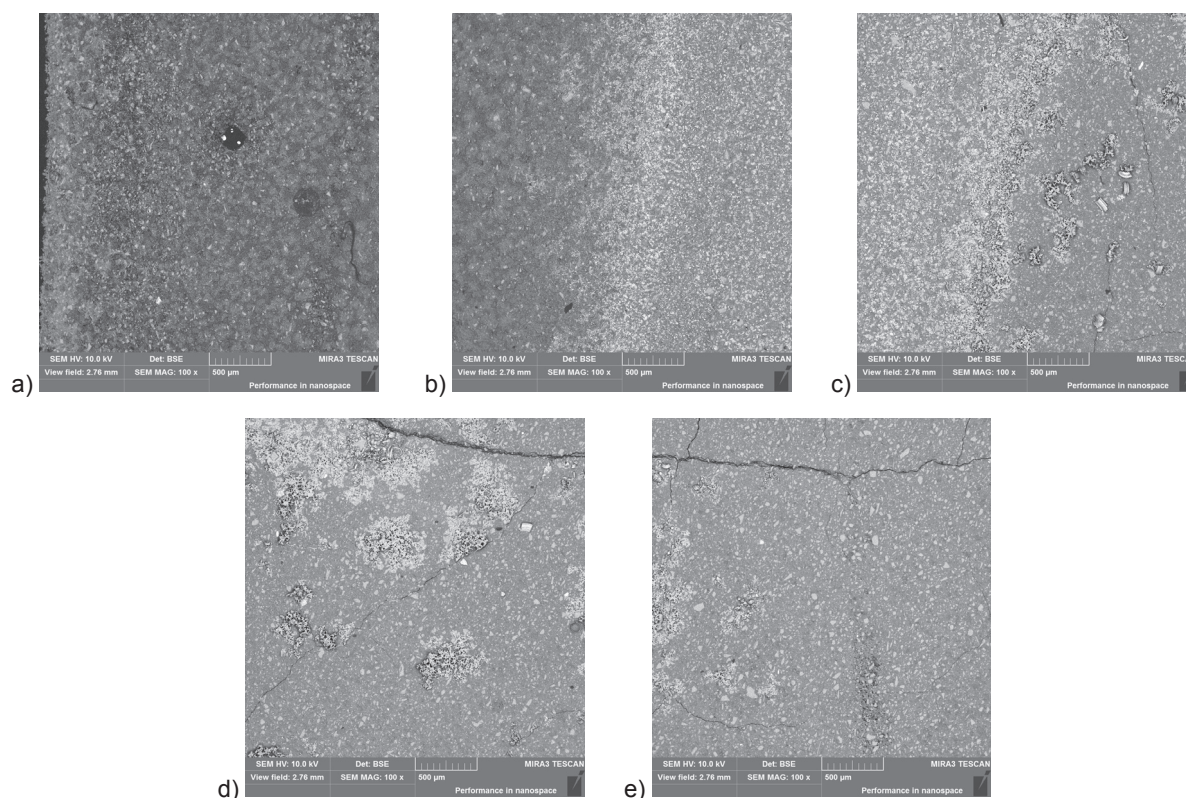
a)

b)



Rys. 5. Mikrostruktura zaczynu żużlowego. Widoczny rozpad ziarna, w odległości 2 mm od powierzchni próbki, w wyniku ługowania składników o większej rozpuszczalności. Ziarno żużla po działaniu roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – a i mikroanaliza ziarna – b

Fig. 5. Microstructure of slag paste. Dissolved slag grain, in the distance of 2 mm from external surface of the specimen after  $\text{NH}_4\text{Cl}$  attack – a and microanalysis of the grain – b

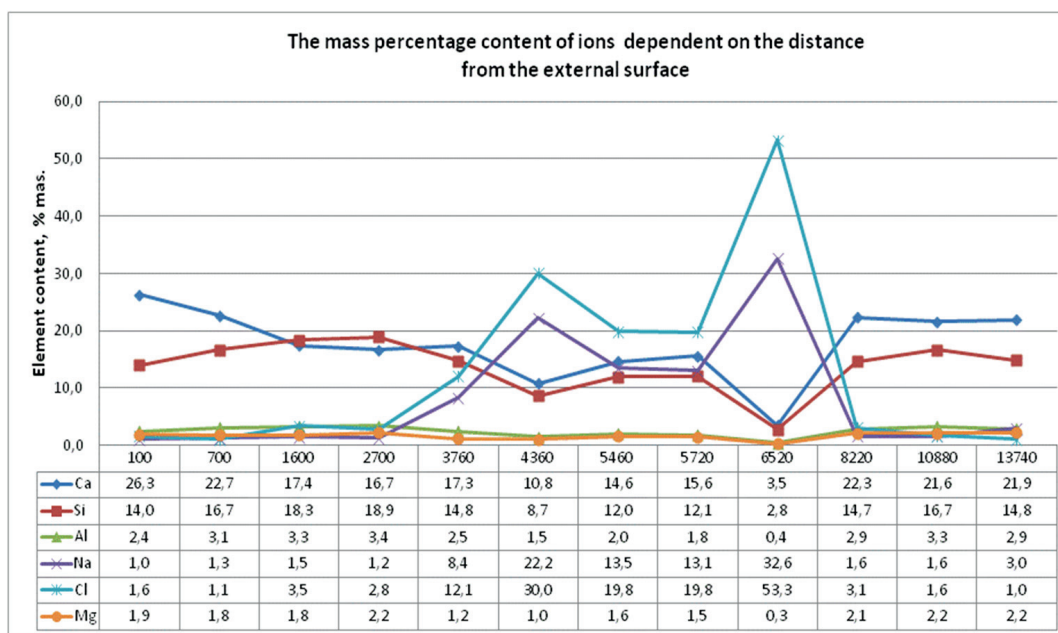


Rys. 6. Kolejne (a–e) obrazy zglądów, wykonanych jeden za drugim wzdłuż drogi transportu jonów. Szerokość jednego zdjęcia = 2,8 mm

Fig. 6. SEM-BSE images taken one after the other (a–e) along the ions transport path. The width of the area of one photo is 2.8 mm in reality

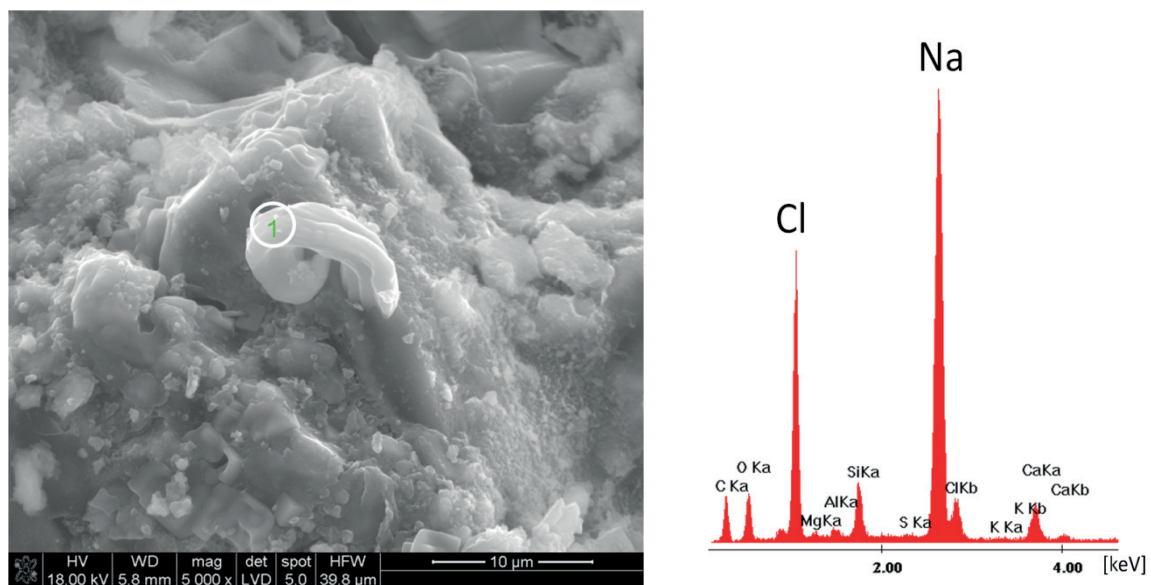
[rysunek 9, punkt 1]. Jony chlorkowe zawiera także sól Friedla [rysunek 9, punkt 2] dotowaną sodem na matrycy krzemowej. Utworzyły się również małe kryształy uwodnionego chlorku wapnia na powierzchniach ziaren żużla bogatych w wapń w strefach przesylenia chlorkami, otoczone fazą C-S-H [rysunek 9, punkt 3]. Jony Cl<sup>-</sup> wnikały pomiędzy warstwy C-S-H, a według Beaudoina i in. (20) ich zawartość jest zależna od stosunku Ca/Si.

in regular form [Fig. 9, point 1]. Friedel's salt is also containing chloride ions [Fig. 9, point 2] and with sodium chloride admixture. Small crystals of hydrated calcium chloride were also formed on the surface of grains of calcium-rich slag, in the zones of over-saturated with chlorides, surrounded by the C-S-H phase [Fig. 9, point 3]. Cl<sup>-</sup> ions penetrated into the C-S-H layers, and according to Beaudoin et al. (20) their content depends on the Ca/Si ratio



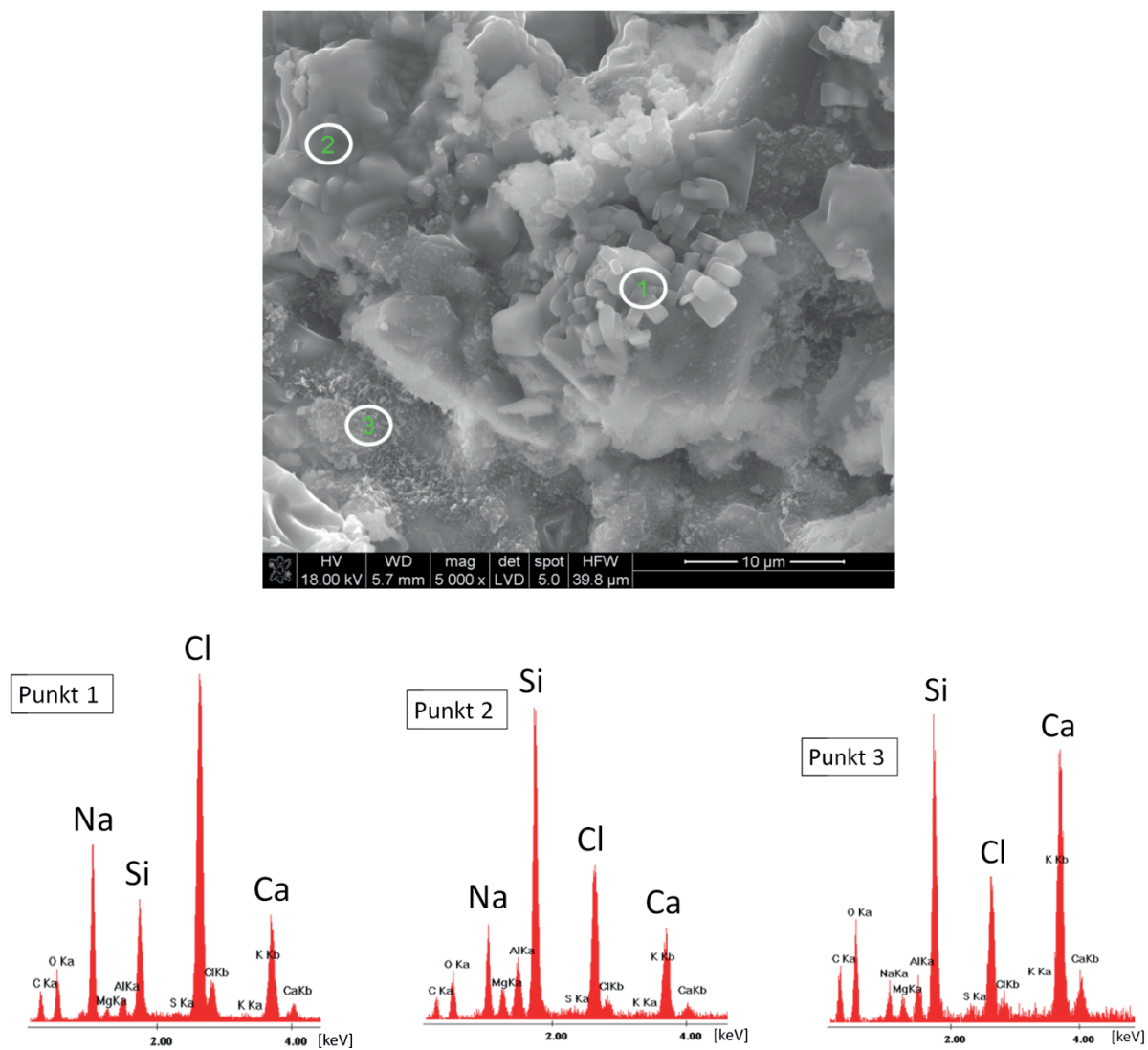
Rys. 7. Procentowa masowa zawartość jonów w spoiwie żużlowym w zależności od odległości [μm] od powierzchni próbki E-19

Fig. 7. The mass percentage content of ions in the slag binder dependent on the distance [μm] from the surface in E-19 specimen



Rys. 8. Chlorek sodu w odległości 8 mm od powierzchni próbki

Fig. 8. A sodium chloride in the distance of 8 mm from external surface of specimen



Rys. 9. Mikrostruktura i mikroanalizy w odległości 8,5 mm od powierzchni próbki, opis w tekście

Fig. 9. Microstructure and microanalysis at the distance of 8.5 mm from external surface of specimen – description in the text

Stosunek wapnia do krzemu [Ca/Si] w nieodwapnionej jeszcze fazie C(-A)-S-H, czyli od około 8 mm w głębi próbki wynosił 1,5, natomiast zaczął maleć ku powierzchni zewnętrznej, nawet do wartości nieznacznie mniejszej od 0,9.

Stosunek glinu do krzemu [Al/Si] był najmniejszy w warstwach o dużej zawartości NaCl, a od 8 mm w kierunku powierzchni próbki jego wartość malała, a następnie wzrosła przy brzegu – prawdopodobnie powstał gibbsyt [Al(OH)<sub>3</sub>].

Wynikami tych badań próbowano wytłumaczyć hipotezę [Radlińska i in. (9)], że sód, którego w roztworze w porach zaczynu żużlowego jest bardzo dużo, ulegał absorpcji przez fazę C(-A)-S-H, aby zbilansować niedobór ładunku po wylugowaniu wapnia w wewnętrznej warstwie, według modelu Diveta (5). Takie wyjaśnienie jest możliwe, ponieważ faza C(-A)-S-H uległa odwapnieniu. Według Stade'a, Honga i Glassera adsorpcja jonów potasu i sodu w fazie C-S-H rośnie ze zmniejszeniem stosunku Ca/Si. Najprawdopodobniej kationy glinu również uległy wylugowaniu, ponieważ zauważalna jest większa ich zawartość w warstwach powierzchniowych [0–3 mm] w stosunku do sodu. Stosunek Al/Na, waha się w granicach 2,3–2,7, natomiast poza frontem jonów chlorkowych [od 8 mm w głąb] ten stosunek wynosi od 1 do 2.

### 3.3. Jakościowy skład fazowy skorodowanego zaczynu żużlowego

Badania składu fazowego prowadzono z wykorzystaniem sproszkowanych warstw, które otrzymywano w wyniku szlifowania głowicą diamentową, z regulacją jej głębokości w materiale próbki. Pobrane warstwy poddano badaniom, których wyniki zestawiono na rysunku

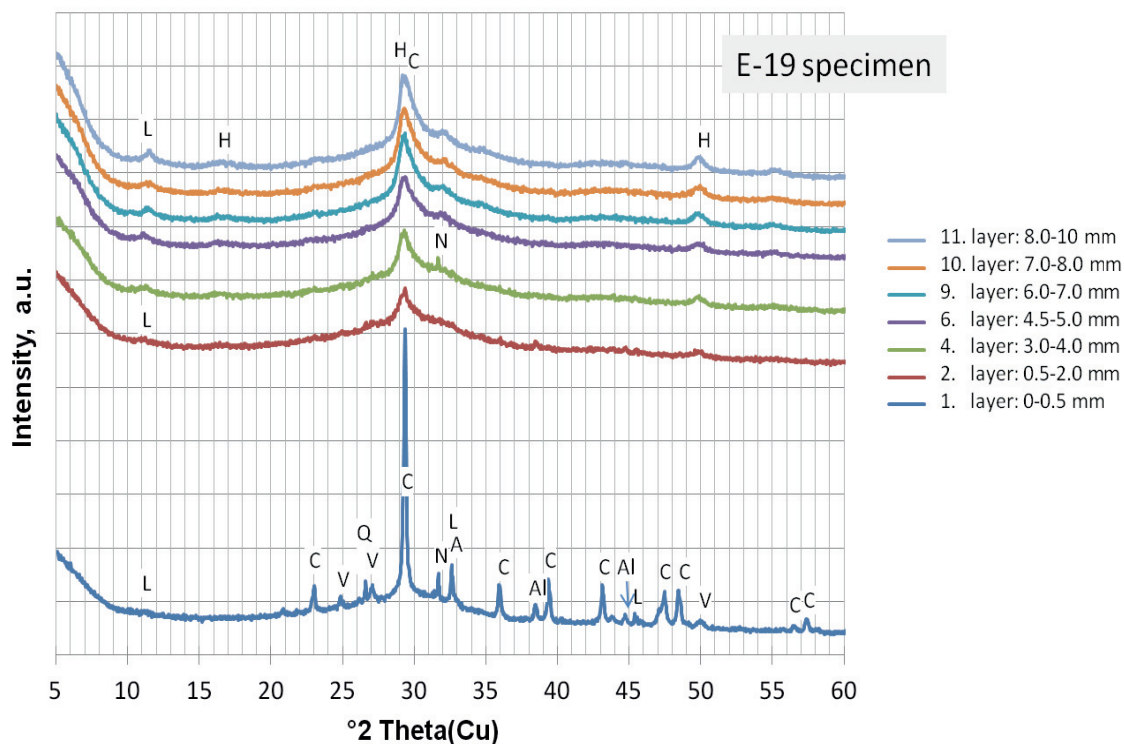
The ratio of calcium to silicon [Ca/Si] in the still not-decalcified C(-A)-S-H phase, i.e. to the depth of about 8 mm in the sample, was 1.5, however, it began to decrease towards the external surface, even below 0.9.

The ratio of silicon to aluminum [Al/Si] was the lowest in the layers of high content of NaCl. From the depth of 8 mm into the surface of the sample its value decreased and then increased at the edge, maybe because of gibbsite formation [Al(OH)<sub>3</sub>].

The results of these studies have tried to explain the theory [Radlińska et al. (9)], that the alkaline sodium, which has high concentration in the pore solution of the activated slag paste, was located in the interlayers of C(-A)-S-H gel to balance the charge deficiency after the removal of calcium in the inner layer of Stern according to the Divet model (5). This explanation is possible because the C(-A)-S-H phase has been decalcified. According to Stade, Hong and Glasser, adsorption of potassium and sodium ions in C-S-H increases with a decrease in the Ca/Si ratio. Most probably, aluminum cations have also been eliminated, because of their higher content in the layers at the external surface [0-3 mm], in relation to sodium: Al/Na is noticeable, ranging from 2.3-2.7, than outside the front of chloride ions (from 8 mm into deeper zones) with an diminution of Al/Na to 1-2.

### 3.3. Phase composition examination of corroded slag paste

Phase composition were examined using the powdered layers, which were obtained by grinding with a diamond head, with the adjustment of its depth in the sample material. The obtained lay-



Rys. 10. Dyfraktogramy warstw zaczynu żużlowego po korozji w wodnym roztworze chlorku amonu. Oznaczenia – jak w tablicy 2

Fig. 10. XRD patterns of AAS paste layers after corrosion in aqueous ammonium chloride solution. Designations – as in Table 2



10. Z badań tych wynika, że udział fazy C-S-H zmniejsza się przy przejściu od głębszych warstw do powierzchni próbki E-19. Zmniejszył się też udział fazy amorficznej [rysunek 10]. Fazy krystaliczne występujące w poszczególnych warstwach próbki skorodowanego zaczynu żużlowego przedstawiono również w tablicy 2.

Najwięcej krystalicznych faz w warstwie przy powierzchni stanowią odmiany polimorficzne węgla wapnia. Uwolnione jony wapnia z ulegającej dekalcyfikacji, a następnie karbonatyzacji fazy C(-A)-S-H, przyczyniły się do powstania waleritu ( $x = 4$  mm), a także aragonitu w strefach przy powierzchni ( $x = 0,5$  mm). Kalcyt był w każdej warstwie.

W wyniku reakcji zaczynu żużlowego z chlorkiem amonu powstała chlorkowa faza zwana solą Friedla (L), co jest typowe również w przypadku zaczynów z cementu (17–19). W stosunku do wcześniejszych badań (14, 17–19) uzyskane fazy różniły się halitem [NaCl], który występował prawdopodobnie jako mieszanina NaCl z  $\text{CaCl}_2$ . Krystalizacja NaCl może powodować powstanie mikrorys w materiale, ponieważ wiąże się z naprężeniami przekraczającymi wytrzymałość na rozciąganie betonu (20, 21). Ciśnienie krystalizacji halitu, zdefiniowane jako normalne naprężenie działające na powierzchnię ścianek porów, może osiągnąć 2,0 MPa (22). Na głębokości występowania halitu zauważono również bardzo małą zawartość hydrotalcytu – fazy glinianowo-magnezowej [3–4 mm]. Jednakże chlorek sodu wchodził również w ciąg chlorkowych roztworów stałych, o czym świadczy rozszerzony pik w pobliżu  $32^\circ$  [rysunek 10].

W warstwie od 0 do 3 mm wykryto glin, który najprawdopodobniej tworzył gibbsite.

Nie znaleziono hydrogranatu bogatego w krzemionkę, który w zaczynie gehlenitowym został wykryty w stężonym roztworze soli chlorkowej (23).

### 3.4. Badania pH i zawartości jonów $\text{Cl}^-$ i $\text{SO}_4^{2-}$ w skorodowanym zaczynie żużlowym

pH ekstraktów żużlowych przedstawiono na rysunku 11. Krzywa pH wykazuje duży wpływ reakcji chemicznych, zachodzących w spoiwie. W warstwie 5: 4–4,5 mm pH wyraźnie wzrosło o jedną jednostkę gdyż nastąpił nagły spadek zawartości jonów chlorkowych [rysunek 12]. W przypadku działania roztworu chlorku amonu na zaczyn cementowy (17–19) stężenie jonów chlorkowych również wykazuje dwa maksima. W odległości 5 mm od powierzchni występuje duże stężenie jonów chlorkowych, pochodzących prawdopodobnie z rozpuszczającej się soli Friedla. Sól Friedla zaczęła ulegać rozpuszczeniu prawdopodobnie od głębokości 6 mm w kierunku warstw powierzchniowych,

ers were tested and the results are summarized in Fig. 10. The results suggest that the proportion of the crystalline phase C-S-H [in the ICDD database saved as  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ] decreased from depth to the external surface of the E-19 sample. The share of the amorphous phase also decreased [Fig. 10], towards the external surface. The crystalline phases, identified in the individual layers of the corroded slag paste sample, are also shown in Table 2. The most crystalline phases in the layer at the surface are the polymorphic forms of calcium carbonate. The released calcium ions from the decalcification and subsequent carbonation of the C(-A)-S-H phase contributed to the formation of vaterite ( $x = 4$  mm), as well as aragonite, in zones near the external surface ( $x = 0.5$  mm). Calcite was in every layer.

As a result of the reaction of slag paste with ammonium chloride, the phase called Friedel's salt (L) was formed, which is also typical for cement paste (17-19). The difference to previous studies (14, 17-19) was to identify the halite [NaCl], which also appeared as calcium-substituted, probably forming a mixture of NaCl with hydrated  $\text{CaCl}_2$ . A high NaCl crystallization pressure can cause micro-cracks in the material, because it generates stresses in excess of the tensile strength (20, 21). The halite crystallization pressure, defined as normal stress acting on the surface of pore walls, can reach even 2.0 MPa (22). Hydrotalcite - magnesium aluminate phase was also observed in the very low amount in the area of pure halite [3 – 4 mm]. However, sodium chloride also entered the sequence of chloride solid solutions, as evidenced by the broaden peak, near  $32^\circ$  [Fig. 10].

The detection of quartz (Q) most probably indicates the remaining phases on the very edge of the sample.

In the layer from 0 to 3 mm, aluminum was found, which most likely formed gibbsite.

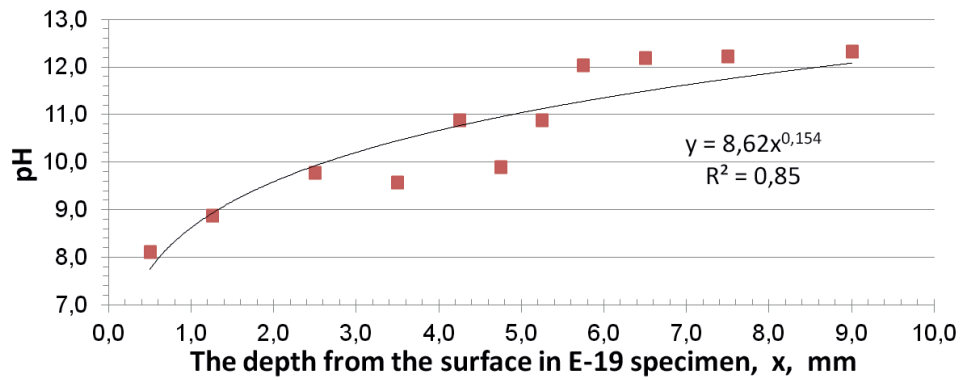
No silica-rich hydrogranate was found, which was detected in the gehlenite paste after immersion in a concentrated solution of chloride salt (23).

Tablica 2 / Table 2

FAZY KRystaliczne w poszczególnych warstwach próbki skorodowanego zaczynu żużlowego

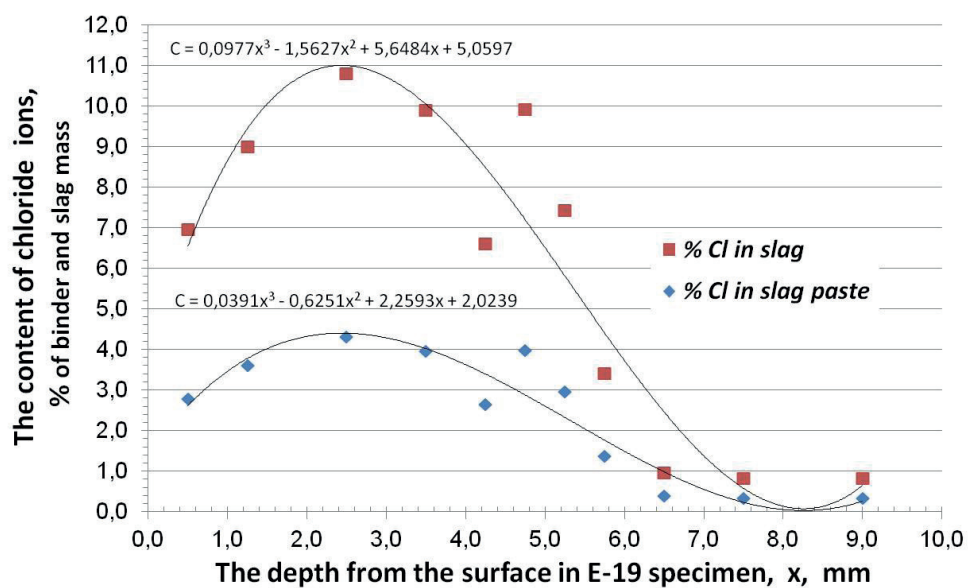
THE CRYSTALLINE PHASES IN SPECIFIC LAYERS OF THE CORRODED AAS PASTE SPECIMEN

Phase	Denotation on graph	layer: depth, mm:	1	2	4	6	9	10	11
			0-0.5	0.5-2	3-4	4.5-5	6-7	7-8	8-10
calcite	C	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	+	+	+	+	+	+	+
vaterite	V	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	+	+	+				
aragonite	A	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	+						
Friedel's salt	L	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$		?	?	+	+	+	+
quartz	Q	$\text{SiO}_2$	+						
halite	N	NaCl	+	+	+		?		?
aluminium	Al	Al	+	+					
hydrotalcite	T	$\text{Mg}_2\text{AlO}_7.5\text{H}_6\text{C}_{0.5}$			+				



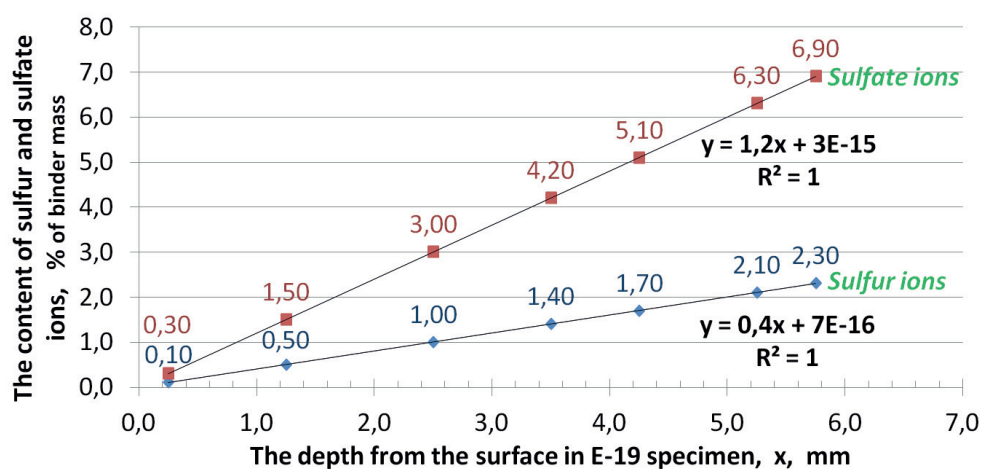
Rys. 11. Zmiany odczynu pH z głębokością w skorodowanym zaczynie żużlowym (z odległością od powierzchni próbki E-19)

Fig. 11. Changes in pH in layers of corroded slag paste at a distance from the external surface in E-19 specimen



Rys. 12. Procentowa zawartość jonów chlorkowych w masie skorodowanego żużla i zaczynu żużlowego w zależności od odległości od powierzchni próbki E-19

Fig. 12. Percentage content of chloride ions in the mass of the slag and in slag paste at a distance from the surface in E-19 specimen



Rys. 13. Procentowa masowa zawartość jonów siarczanowych i jonów siarczkowych w zaczynie żużlowym w zależności od odległości od powierzchni próbki E-19

Fig. 13. The mass percentage content of sulphate ions and sulfide ions in the slag paste at a distance from the surface in E-19 specimen

co może następować już przy pH w granicach 11,99–12,14 (24). Zawartość jonów chlorkowych przedstawiono w przeliczeniu na masę spoiwa oraz na masę żużla [rysunek 12]. Jak już wspomniano, faza C-S-H ma duże zdolności absorpcji jonów, nawet w porach mniejszych od 2 nm, gdzie tworzą się pary Ca-Cl i Na-Cl (25).

W związku z tym, że średnia zawartość siarczków w żużlu wynosiła około 0,6%, sprawdzono stężenie jonów siarczkowych w zależności od głębokości, w skorodowanych warstwach próbki. Wyniki podano dodatkowo w przeliczeniu na jony siarczanowe w masie spoiwa żużlowego [rysunek 13]. Na krótkim powierzchniowym odcinku 7 mm zawartość jonów siarczanowych zmalała liniowo w kierunku powierzchni próbki. Taki rozkład stężenia jest rzadko spotykany i może świadczyć o braku reakcji chemicznych jonów siarczanowych, a jedynie o ich dyfuzji.

#### 4. Wnioski

Makroskopowe obserwacje przełamu próbki E-19 zaczynu ze spoiwa żużlowego po korozji w roztworze chlorku amonu nie wykazywały zmian dostrzegalnych wzrokowo.

Z opisanych badań wynika, że przebieg korozji był strefowy – utworzyło się kilka granic frontów, podobnie jak w przypadku korozji zaczynu cementowego.

Ze względu na amorficzną budowę aktywowanego żużla fazy krystaliczne powstały w głównej mierze w strefie zewnętrznej – do około 0,5 mm, od powierzchni kontaktu z roztworem. W warstwach przy brzegu obserwowano zwiększoną zawartość węglanów wapnia oraz glinu, prawdopodobnie gibbsytu. Mikrostruktura przy powierzchni nie była porowata ani spękana [0–4,5 mm]. Jej nieciągłości wypełniały produkty karbonatyzacji. Jednak duża karbonatyzacja zaczynu żużlowego w strefach przy powierzchni jest inna niż zwykłego zaczynu cementowego, ponieważ jest związana z dekalcyfikacją układu  $M_2O-MO-M_2O_3-SiO_2-H_2O$  (M oznacza jony metali 1+, 2+ i 3+), w którym produkty hydratacji składają się głównie z żelu C(-A)-S-H o mniejszym stosunku Ca/Si.

Nie wykryto krystalicznych faz siarczanowych ani amonowych.

Krystalizację NaCl powodował aktywator sodowy. Jony sodu i chlorkowe występowały w porach żelu, do których przedostały się wraz z wchłanianą przez żel wodą.

Glin ulegał ługowaniu z fazy C-A-S-H od głębokości około 8 mm i przemieszczał się w kierunku powierzchni próbki. Podobna sytuacja miała miejsce również podczas korozji siarczanem amonu, co pozwala twierdzić, że zmniejszanie pH powoduje ługowanie Al występującego w fazie C(-A)-S-H. Do ługowania glinu z fazy C(-A)-S-H w znacznym stopniu przyczyniły się również jony sodu. Przy największej zawartości Na stosunek Al/Si był najmniejszy [= 0,14], w odległości 6,5 mm od zewnętrznej powierzchni próbki.

Zawartość jonów siarczanowych zmniejszała się liniowo w kierunku zewnętrznej powierzchni próbki.

#### 3.4. The pH, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content in corroded slag paste

The pH values of slag extracts are shown in Fig. 11. The introduced trend line of power variation is justified in the case of the decalcification process, but in this case deviations of the value from it are clearly noticeable, due to chemical reactions, which have occurred in the binder. In the 5. layer: 4 - 4.5 mm, the pH increased drastically by 1 unit and here also was a disturbance in the content of free chloride ions [Fig. 12], where their sudden drop was recorded, and what can be explained by the first maximum of their binding in NaCl or in C-S-H [according to Fig. 7]. In the case of ammonium chloride solution attack on cement paste (17-19) chloride ions concentration was presenting also two maxima. At a depth of 5 mm, there was a high content of chloride ions, probably derived from the dissolved Friedel's salt. Friedel's salt began to dissolve from a depth of 6 mm towards surface layers, because it can release chloride ions already at pH between 11.99 - 12.14 (24). The content of chloride ions is expressed as the mass of binder and mass of pure slag [Fig. 12].

The average sulphide content in the slag was about 0.6% and the concentration of sulphide ions was measured, depending on the depth in the corroded layers of the sample. The results were additionally presented as the sulphate ions content in the slag binder [Fig. 13]. In a narrow area of 7 mm thick, the sulphate ions content decreased linearly towards the external surface of the sample. This distribution of concentration is rare and may indicate a lack of chemical reactions of sulphate ions, but only their diffusion.

#### 4. Conclusions

Macroscopic observations of the fracture of the E-19 sample from the alkali activated slag paste subjected to the immersion in the aggressive ammonium chloride water solution suggested its unchanged state.

From the experimental results it appears that the corrosion of activated slag has zonal advancement and several fronts of destruction were created, as in the case of corrosion of cement paste.

Due to the amorphous hydrates formed of the activated slag, the crystalline phases were mainly located in the external zone – up to 0.5 mm. In the boundary layers there was an increased content of calcium carbonates and aluminum, probably gibbsite. The microstructure at the surface was not porous or cracked [0-4.5 mm]. Its discontinuities were filled with carbonization products. However, the strong carbonization of slag paste, in zones near the external surface, is different from ordinary cement paste, because it is associated with the decalcification of the  $M_2O-MO-M_2O_3-SiO_2-H_2O$  system (where M denotes metal ions with different load), in which the hydration products mainly consist of a C(-A)-S-H gel, with a low Ca/Si ratio.

No crystalline sulphate or ammonium phases were detected.

## Literatura / References

1. H. Kühl, Zement Chemie, Verlag Technik, Berlin (1952)
2. A. Fernández-Jiménez, J.G. Palomob, F. Puertasa „Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behaviour”, *Cem. Concr. Res.* **29**, 1313–1321 (1999).
3. V.D. Glukhovskiy, et al., „High strength slag-alkaline cements”, 7th ICCS, Vol. 3, Paris, V164–V168 (1980).
4. S. Aydın, B. Baradan, „Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars”, *Compos. Part B Eng.*, **57**, 166-172 (2014).
5. R. Benesch, Konstrukcja wielkiego pieca i jego urządzeń pomocniczych, AGH, Kraków, 1985
6. T. Baran, P. Francuz, „Właściwości cementów żuźlowych z dodatkiem granulowanego żuźła wielkopieczowego o różnej zawartości szkła”, *Cement Wapno Beton* **82**, 6, 375-382 (2015).
7. D.M. Roy, “Alkali-activated cements. Opportunities and challenges”, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 249-254 (1999).
8. N. Li, N. Farzadnia, C. Shi, „Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation”, *Cem. Concr. Res.*, **47**, 214-226 (2017).
9. H. Ye, A. Radlińska, „Carbonation-induced volume change in alkali-activated slag”, *Constr. Build. Mat.*, **144**, 635-644 (2017).
10. H.W. Song, V.Saraswathy, „Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag — An overview”, *Journal of Hazardous Materials*, **138**, 2, 226-233 (2006).
11. S.W. Yoo, S.J. Kwon, „Effects of cold joint and loading conditions on chloride diffusion in concrete containing GGBFS”, *Constr. Build. Mat.*, **115**, 247-255 (2016).
12. K.-I. Song, J.-K. Song, B.Y. Lee, K.-H. Yang, „Carbonation characteristics of alkaliactivated blast-furnace slag mortar”, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014 (2014).
13. M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović, V. Nikolić, „External sulfate attack on alkali-activated slag”, *Constr. Build. Mat.*, **49**, 31-39 (2013).
14. B. Słomka-Słupik, J. Podwórny, D. Łukowiec, „Corrosion of blastfurnace slag paste in aqueous solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ”, *Cement Wapno Beton* **21**, 6, 379-387 (2016).
15. H. El-Didamony, A.A. Amer, H.A. Ela-ziz „Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water”, *Ceramics International*, **38**, 5, 773-3780 (2012).
16. EN196-2:2005 - Metody badania cementu. Część 2 : Analiza chemiczna cementu.
17. B. Słomka-Słupik, J. Podwórny, M. Staszuk, „Corrosion of cement pastes made of CEM I and CEM III/A caused by a saturated water solution of ammonium chloride after 4 and 25 days of aggressive immersion”, *Constr. Build. Mat.*, **170**, 10 May 2018, 279-289 (2018).
18. B. Słomka-Słupik, A. Zybura: „Korozja zaczynów z cementów portlandzkich CEM I 42,5R i CEM I 42,5R-HSR/NA w roztworze chlorku amonu” *Cement Wapno Beton* **17**, 144-148 (2012).
19. B. Słomka-Słupik, A. Zybura: „Zmiany mikrostruktury zaczynu poddane dekalcyfikacji”, *Cement Wapno Beton* **15**, 333-339 (2010).
20. J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, *Cem. Concr. Res.* **20**, 875 (1990).
21. L. Divet, R. Randriambololona, D. Leger, *Silicates Ind.*, **70**, 25 (2007).
22. J. Desarnaud et al. „The Pressure induced by salt crystallization in confinement”, *Sci. Rep.* **6**, 30856; doi: 10.1038/srep30856 (2016).

NaCl crystallization caused a sodium activator. Sodium and chloride ions were present in the gel pores, to which they penetrated with the water absorbed by the gel.

The aluminum was removed from the C-(A)-S-H phase from a depth of about 8 mm and diffused towards the external surface of the sample. A similar situation occurred also during corrosion caused by ammonium sulphate, which allows to claim that under the effect of pH reduction, the Al ions have been washed out of the C-(A)-S-H phase. The sodium ions significantly contributed to the removal of aluminum from the C-(A)-S-H phase, as well. At the highest Na content, the Al/Si ratio was the lowest ( $= 0.14$ ), at a distance of 6.5 mm from the external surface of the sample.

The content of sulfate ions decreased linearly towards the external surface of the sample.

23. N. Shahidzadeh-Bonn, J. Desarnaud, F. Bertrand, X. Chateau, D. Bonn, „Damage in porous media due to salt crystallization” *Phys. Rev. E*, **81**, 066110 (2010).
22. K. Sekine, A. Okamoto, K. Hayashi, „In situ observation of the crystallization pressure induced by halite crystal growth in a microfluidic channel”, *American Mineralogist*, **96**, 1012–1019 (2011).
23. W. Kurdowski, S. Duszak, F. Sorrentino. „Corrosion of gehlenit hydrate in strong chloride solution” w „Calcium Aluminate Cements” (red. R.J. Mangabhai, F.P.Glasser), s. 371, IOM Communications, London (2001).
24. U.A. Birnin-Yauri, F.P. Glasser, „Friedel’s Salt: its solid solutions and their role in chloride binding”, *Cement and Concrete Research*, **28**, 12, 1713-1723 (1998).