

Azotan wapnia jako wielofunkcyjna domieszka do betonu

20 LAT EWOLUCJI DOMIESZKI

Zastosowanie domieszek do betonu rozszerza możliwości jego stosowania, także w trudnych warunkach wymagających specjalnych własności. Na przestrzeni lat badano i wprowadzono na rynek wiele domieszek nieorganicznych i organicznych. Po przeszło 20 latach stosowania, azotan wapnia okazał się bardzo wszechstronną domieszką.

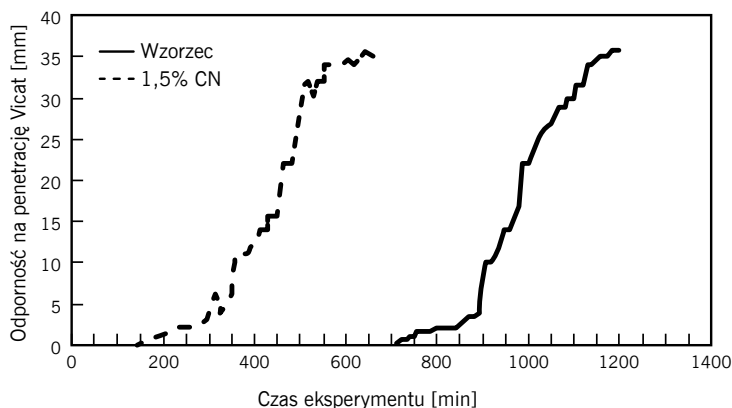
Początkowo stosowany jako bezchlorowy przyspieszacz wiązania, wkrótce stał się popularny jako domieszka dla niskich temperatur – „anti-freeze”. Przyspieszanie wiązania było również wykorzystywane dla kompensacji opóźnienia wiązania przez plastyfikatory. Na przestrzeni lat zauważono też, że użycie azotanu wapnia prowadzi w większości przypadków do umiarkowanej poprawy długoterminowej wytrzymałości na ściskanie. Wreszcie stwierdzono efekt hamowania korozji stali zbrojeniowej, wywoływanej przez chlorki. Przyspieszenie wiązania może być uzyskane przez małe dawki (w zakresie 0,2% – 1,0% masowo suchej domieszki do masy cementu). Interakcja z polimerami oraz poprawa wytrzymałości wymaga

umiarkowanych dawek (1% – 3%). Dla hamowania korozji potrzebne są wyższe dawki (3% i więcej).

TRYB DZIAŁANIA

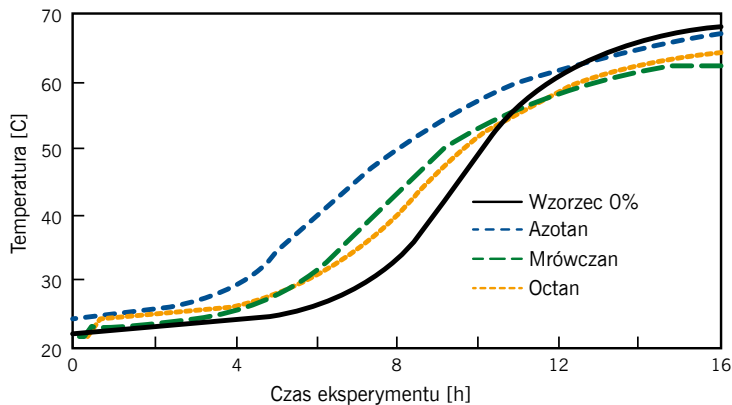
Azotan wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), w dalszej części nazywany CN) był używany jako przyspieszacz wiązania od wczesnych lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku i jest dobrze sprawdzony, a wiele firm na świecie produkujących domieszki używa go od wielu lat. Obecnie, przyspieszanie wiązania spełnia kilka funkcji, jak betonowanie w niskiej temperaturze, poprawianie powierzchni czy kompensacja opóźnienia wiązania betonu. Efekt hamowania korozji został odkryty dziesięć lat później, a obecnie prace rozwojowe koncentrują się na symulowaniu procesu i badaniach długoterminowych. CN jest niekorozyjny i z tego względu korzystniejszy od powodującego korozję (ale silnie przyspieszającego) chlorku wapnia. W odróżnieniu od azotanu sodu, popularnej domieszki dla niskich temperatur, uwadnianie CN eliminuje efekt ostabiania soli sodowych. A w przeciwieństwie do azotynu wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$), prawdopodobnie najbardziej zbliżonej substancji, CN jest nieszkodliwy dla środowiska, bardziej ekonomiczny i łatwiej dostępny.

Profil wiązania szwedzkiego cementu konstrukcyjnego przy 5°C



Rys. 1. Profile penetracji Vicat dla zaprawy CEM I 42.5 N ($w/c = 0,50$) przy 5°C z 1,5% CN i bez CN

Przebieg temperatury przy równorzędnych dawkach



Rys. 2. Wykresy temperatury w funkcji czasu dla betonu CEM I 42,5R z równorzędnymi dawkami rozpuszczalnego wapnia z azotanu, octanu i mrówczanu w porównaniu z betonem wzorcowym

PRZYSPIESZANIE WIĄZANIA

W przeszłości, przyspieszacz do betonu był synonimem domieszki poprawiającej jednorodną wytrzymałość na ściskanie. Dopiero w późniejszych latach, z wprowadzeniem norm europejskich, przemysł zaczął rozróżniać przyspieszacze wiązania i twardnienia, realizując niezależnie praktyczne stosowanie obu domieszek.

Zgodnie z normą europejską dla domieszek EN 934-2 z roku 2001, przyspieszacz wiązania musi zapewniać przynajmniej 30-minutowy czas wiązania przy 20°C i maksymalnie 60% wstępnego czasu wiązania wzorca przy 5°C mierzonego na zaprawie o takiej samej płynności. Przyspieszacz twardnienia powinien dawać przynajmniej 120% wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z wzorcem po jednym dniu przy 20°C i przynajmniej 130% wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z wzorcem po 2 dniach przy 5°C, mierzonego na betonie o takiej samej płynności. Ustalono również wymagania dla wytrzymałości długoterminowej i dla powietrza. W poszukiwaniu ekonomicznie atrakcyjnego akceleratora bezchlorowego pojawił się azotan wapnia (CN), jako alternatywa dla chlorku wapnia, poprzednio powszechnie stosowanego jako przyspieszacz twardnienia żelbetu, jak opisali JUSTNES i NYGAARD (1993) [10].

CN powinien być łączony z innymi składnikami (np. tiocyjanant sodu, NaSCN), aby działał jako akcelerator twardnienia. Przyspieszanie wiązania zaprawy cementowej w temperaturze 5°C przez 1,5% CN jest pokazane na rys. 1 – próba Vicata. Profile ewolucji temperatury w izolowanym betonie (tzn. semi-adiabacyjne) (p. rys. 2) i wczesna wytrzymałość na ściskanie dla sześcianów betono-

wych (p. rys. 3) utwardzanych przy 20°C, zostały zmierzone dla różnych dawek CN. Skład betonu odpowiadał $w/(c+s) = 0,45$ i 4 % dymowej wymianie krzemionki cementu zarówno dla CEM I 52,5R-LA i CEM I 42,5R. Efekt przyspieszania CN był również porównywany z dodatkami octanu wapnia, $Ca(CH_3COO)_2$, i mrówczanu, $Ca(HCOO)_2$, w ekwimolarnych stężeniach Ca^{2+} dla 3,5% CN dodanego do betonu CEM I 42,5R. Octan i mrówczan wapnia dawały takie samo przyspieszenie według profilów temperatury z rys. 2, podczas gdy CN wykazał silniejszy efekt przyspieszania, pomimo dominacji rozpuszczalnych jonów wapnia w efekcie przyspieszania wiązania. Zauważmy, że krzywe temperatury są przesunięte w stronę krótszych czasów (wiązania) bez podwyższania temperatury maksymalnej, co jest ważne dla uniknięcia pęknięć termicznych w masywnych strukturach. Dzisiejsze cementy z dodatkami tylko nieznacznie zmieniają obraz. Wyniki testów z cementem CEM II A-V 42,5 R (lotny popiół) i kilkoma akceleratorami wiązania są zestawione w tabl. 1 (czas wiązania) i tabl. 2 (parametry wytrzymałościowe). Odpowiednio do tego, dodatek azotanów prowadzi do wcześniejszego wiązania w porównaniu z dodatkiem mrówczanu. Azotan wapnia jest korzystniejszy od azotanu sodu, jeżeli chodzi o poprawę zarówno wytrzymałości krótkoterminowej, jak i długoterminowej. Szczegółowe wyniki można znaleźć w JUSTNES (2011) [8]. Efekty synergii CN z nowoczesnymi superplastyfikatorami, opartymi na polikarboosylacie, były zaobserwowane zarówno w postaci nieznacznie poprawionej reologii, jak i wcześniejszego wiązania, jak pokazano w tabl. 3. Efekt zależy również od używanego cementu. Istnieją zatem korzyści, szczególnie przy niskich temperaturach, ze stosowania CN i tych z nieopóźniającego efektu z superplastyfikatorami.

PRZECIWDZIAŁANIE OPÓŹNIANIU WIĄZANIA PRZEZ PLASTYFIKATORY

Jednym z praktycznych zastosowań przyspieszaczy wiązania jest przeciwdziałanie efektowi opóźnienia wiązania przez plastyfikatory. RETTVIN i MASDAL (1995) [14] wykazali, że dodatki CN do betonu dawały przyspieszenie wiązania proporcjonalne do dawki aż do 0,50% masy cementu. Opisali oni również zastosowanie CN (w dawce 0,25%) dla zapewnienia optymalnej szybkości formowania ślizgowego podczas budowy szybów dla konstrukcji Troll Gravity Base Structure (wysokości 369 m) na Morzu Północnym (p. rys. 4), dla przeciwdziałania efektowi opóźnienia lignosulfonianu sodu, używanego jako plastyfikator. CN jest szeroko używany jako składnik w łączonych produktach firm domieszkowych i ma zmienną nazwę, przez co trudno jest dowiedzieć się, jakie konstrukcje betonowe rzeczywiście go zawierają. Jednakże potwierdzono, że zawierają go imponujące konstrukcje, jak nowy budynek Opery w Oslo (Norwegia) lub Międzynarodowe Lotnisko Incheon w Korei Południowej. JUSTNES i PETERSEN (2001, 2002) [10, 11] pokazali, że CN może częściowo przeciwdziałać opóźnieniu przez plastyfikatory przy utrzymaniu reologii wykazanej przez lepkość plastyczną i granicę plastyczności według modelu Bingham dla zapraw z różnymi lignosulfonianami i CN w tabl. 4. Chlorek wapnia, $CaCl_2$ i tiocyjanian sodu, NaSCN był również stosowany dla porównania. Jednodnio-

Tabl. 1. Czas wiązania [godz:min] dla zaprawy cementowej w temperaturze 5°C bez domieszek i z popularnymi akceleratorami wiązania dla standardowego cementu FA

Czas wiązania	Początkowy [godz:min]			Końcowy [godz:min]		
	0,0	0,8	1,2	0,0	0,8	1,2
Dozowanie w [%]						
$Ca(NO_3)_2$	08:21	09:16	07:35	14:21	11:16	10:05
5 $Ca(NO_3)_2$: 1 NH_4NO_3	08:21	08:06	07:09	14:21	11:21	09:39
$Ca(HCOO)_2$	08:21	11:36	10:45	14:21	14:21	13:45
$NaNO_3$	08:21	08:43	08:06	14:21	10:58	10:21
$Ca(NO_2)_2$	08:21	10:05	08:54	14:21	13:05	11:39

Tabl. 2. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek zaprawy związanych przy 5°C bez domieszek i z popularnymi przyspieszaczami wiązania przy 0,8% równoważnym dozowaniu dla standardowego cementu FA

Parametr wytrzymałościowy	$\sigma_{e,1d}$ [MPa]	$\sigma_{1,1d}$ [MPa]	$\sigma_{e,28d}$ [MPa]	$\sigma_{1,28d}$ [MPa]
Wzorzec	2,2 ± 0,1	0,6 ± 0,1	45,2 ± 1,2	7,0 ± 0,2
$Ca(NO_3)_2$	3,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	46,5 ± 0,6	6,9 ± 0,3
5 $Ca(NO_3)_2$: 1 NH_4NO_3	3,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	46,6 ± 0,6	7,1 ± 0,1
$Ca(HCOO)_2$	2,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	48,0 ± 0,5	7,1 ± 0,1
$NaNO_3$	3,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	43,5 ± 0,7	6,6 ± 0,1
$Ca(NO_2)_2$	2,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	49,4 ± 1,0	6,9 ± 0,4

Tabl. 3. Stosunek wody do cementu (w/c) i czasy wiązania dla zaprawy o takiej samej płynności bez domieszek i z azotanem wapnia (CN) i superplastyfikatorem (SP) oddzielnie i w połączeniu wskazującym na synergię

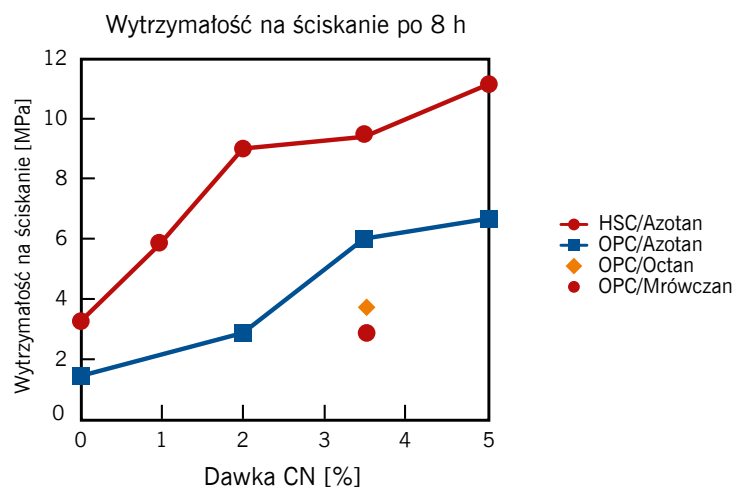
Cement	Mieszanka	Płynność [mm]	Stosunek w/c [-]	Początkowy czas wiązania [godz:min]	Końcowy czas wiązania [godz:min]
CEM I 42,5 R (Norweski cement, „odporny na siarczan”)	Wzorzec	162	0,500	08:37	12:22
	1% CN	156	0,501	05:19	09:54
	0,5% SP	162	0,456	07:35	10:55
	1% CN/0,5% SP	157	0,450	03:40	07:10
CEM I 42,5 R (Szwedzki, „cement konstrukcyjny”)	Wzorzec	173	0,500	07:22	10:22
	1% CN	174	0,498	04:38	07:23
	0,5% SP	177	0,409	05:45	07:55
	1% CN/0,5% SP	174	0,403	00:45	02:10

wa wytrzymałość tych zapraw, podana w tabl. 5, wskazuje na przeciwdziałanie opóźnieniu.

EFEKT SYNERGII Z SUPERPLASTYFIKATORAMI

Silne reduktory wody, tak zwane superplastyfikatory (SP), nie wykazują znacznego działania opóźniającego i z tego względu nie poświęcono im wiele uwagi w badaniach. Ale wyniki przedstawione przez JUSTNES (2010) [7] pokazały, że istnieją synergie w zmniejszaniu czasu wiązania w porównaniu z SP i CN stosowanymi oddzielnie oraz że połączenie poprawia także działanie uplastyczniające. Podobnie FELEKOGLU et al. (2010) zaobserwowali, że SP i CN poprawiają czas wiązania.

Rys. 3. Wczesna wytrzymałość na ściskanie (8 h) dla betonu opartego na CEM I 52,5R-LA (HSC) i CEM I 42,5R (OPC) z różnymi dawkami azotanu wapnia (CN)



Rys. 4. Troll – platforma wiertnicza na Morzu Północnym. Szyby formowane ślizgowo przy użyciu ligno-sulfonianu jako plastyfikatora i CN dla optymalizacji szybkości wyciągania bez podnoszenia maksymalnej temperatury



WZROST WYTRZYMAŁOŚCI DŁUGOTERMINOWEJ

Kiedy jest stosowany czysty CN jako przyspieszacz wiązania, zwiększa się bardzo wczesna wytrzymałość (np. 8 h na rys. 3 i w tabl. 2), ale nie wytrzymałość jednodniowa dożądanego poziomu. Jednakże często zwiększa się wytrzymałość długot-

Tabl. 4. Lepkość i granica plastyczności z dopasowania liniowego krzywych płynięcia dla zapraw 1:3 (w/c = 0.5) z różnymi kombinacjami domieszek 10 minut po dodaniu wody

Mieszanka po 10 minutach	Lepkość μp [Pa·s]	Granica plastyczności τ_0 [Pa]	Współczynnik regresji, r^2
0,3% Borresperse (BSP) Ca	1,43	56,5	0,9978
0,3% BSP Ca / 0,5% CN	1,47	58,8	0,9949
0,3% BSP Ca / 1% CN	1,57	67,2	0,9982
0,3% BSP Ca / 1% CN / 0,2% NaSCN	1,53	53,1	0,9968
0,3% BSP Ca / 1% CaCl_2	1,55	65,0	0,9930
0,3% Wafex P	1,26	49,5	0,9976
0,3% Wafex P / 1% CN	1,51	52,2	0,9966

Tabl. 5. Wytrzymałość na ściskanie [MPa] dla zapraw 1:3 (w/c = 0.5) z różnymi kombinacjami domieszek w funkcji czasu

Mieszanka	1 dzień	3 dni	7 dni	28 dni
Wzorzec (0%)	18,4±0,6	34±2	44±2	54±2
0,3% Borresperse ¹ (BSP) Ca	5,8±0,1	31±1	46±2	59±2
0,3% BSP Ca / 0,5% CN	10,3±0,2	34±1	46±1	65±2
0,3% BSP Ca / 1% CN	13,2±0,3	33±2	43±1	59±2
0,3% BSP Ca / 1% CN / 0,2% NaSCN	15,4±0,3	35±1	47±1	66±3
0,3% BSP Ca / 1% CaCl_2	15,0±1	39±1	49±2	61±3
0,3% Wafex P ²	0,5±0,3	30±1	44±1	59±1
0,3% Wafex P / 1% CN	8,3±0,2	28±1	40±2	58±3

¹Lignosulfonian ze zmniejszoną zawartością cukru, ²Lignosulfonian zawierający naturalne cukry

Tabl. 6. Wytrzymałość na ściskanie $\sigma_{c,1d}$ [MPa] dla zapraw 1:3 (w/c = 0,5; CEM II A-V 42.5 R, wiązany w izolowanych formach) z różnymi dawkami CN. Dla temperatury otoczenia -5°C wystarczająca jest dawka 1% do 2% CN, ale dla niższych temperatur potrzebne są wyższe dawki

Dawka CN w [%]	Temperatura w [°C]	
	-5	-10
0	3,38	1,26
1	6,39	1,90
2	7,28	3,02
3	6,25	3,16
4	6,86	3,85

terminowa (powyżej 28 dni), pomimo takiej samej porowatości, jak pokazano dla 220 dni na rys. 5 (te same mieszanki jak na rys. 3) i w tabl. 2. Ten efekt wydaje się silnie zależny od typu cementu.

DOMIESZKA DLA BETONU STOSOWANEGO W ZIMIE

CN jest dopuszczony jako domieszka przeciwmrozo- wa dla betonowania zimowego, z typowym dozowa- niem 0,5% – 1,5% suchego CN do masy cementu. Jednakże nie ma standardowego testu dla domieszek przeciwmrozowych i próba często obejmuje okres zamrażania w stanie świeżym i rozmrożenie przed badaniem wytrzymałości (tzn. czy beton wytrzyma- je wczesne zamarznięcie?). W ten sposób, działanie przeciwmrozo- we CN jest jednym z głównych zasto- sowań praktycznych, jest wynikiem przyspieszania wiązania. „Ciepły” beton dostarczony przez betoniarkę, wla- ny do „zimnego” szalunku wiąże wcześniej i zacznie wytwarzać ciepło hydratacji zapobiegające zamarzaniu w porównaniu z betonem bez CN.

Badania w warunkach silnego mrozu były wykony- wane przy użyciu standardowego cementu z lotnym popiołem (CEM II A-V 42.5), a ich wyniki są podane w tabl. 6. Zgodnie z tym, betonowanie do tempera- tury -10°C wydaje się możliwe bez ryzyka. Z drugiej strony, dla temperatur otoczenia poniżej -10°C, daw- ki 4% suchego CN nie są wystarczające. Szczegóło- we wyniki można znaleźć w JUSTNES (2012) [9]. Można stwierdzić, że w warunkach silnych mrozów zalecana jest izolacja i szybkowiążące cementy. Do- datkowo wydaje się istnieć możliwość wykorzystania superplastyfikatorów w połączeniu z CN dla redukcji wody; pierwsze produkty są już dostępne.

KARAGÖL et al. (2013) [13] potwierdzili, że CN może być używany „do betonowania w niskiej tem- peraturze bez dodatkowych środków ostrożności”. Uwaga była skupiona na zakresie temperatur pomię- dzy -5°C a -20°C. Wynikiem było to, że CN poprawia wytrzymałość na ściskanie otrzymanego betonu, zatem nie może on całkowicie skompenso- wać efektu od zamarzania.

Spostrzeżenia CULLU et al. (2013) [4], dotyczą- ce CN w połączeniu z HEA (hydroksyetylamina), potwierdzają działanie jako akcelerator wiązania w warunkach mrozu. Zaobserwowano jednak obni- żenie wytrzymałości. FELEKÖGLU et al (2010) [5] badali połączenie polikarbonylatu z różnymi regu- latorami wiązania na wczesne wiązanie i wytrzy- małość, i stwierdzili, że najlepszym połączeniem wśród badanych była mieszanka azotanu i azotynu wapnia (sam CN nie był badany oddzielnie).

INHIBITOR KOROZJI

Hamowanie korozji stanowi główne zastosowanie w rejonie Bliskiego Wschodu, z uwagi na znaczne koncentracje soli w powietrzu. Al-AMOUDI et al (2003) [2] wskazali, że w przypadku zaatakowa- nia przez chlorki, azotan wapnia lub azotyn wap- nia są korzystnymi inhibitorami korozji. W przy- padku wody morskiej azotyn ma przewagę, a dla nieplukanego kruszywa korzystniejszy jest azotan. JUSTNES (2005) [6] dał krótki przegląd inhibitorów korozji stali zbrojeniowej w betonie, wywołwanej chlorkami, a w szczególności porównywał działanie CN i bardziej popularnego inhibitora – azotynu wap- nia. Wśród innych badań, przeprowadzono prostą

próbę zalania prętów zbrojeniowych w środku cylindrów betonowych z domieszką chlorku w recepturze. Cylindry są przechowywane przez lata w temperaturze 38°C przy wilgotności względnej 90% z dostępem powietrza i okresowo sprawdza się występowanie pęknięć w wyniku ekspandującego tworzenia rdzy. Rys. 6 pokazuje takie pręty zbrojeniowe po 4 latach i wykazuje, że stal bez CN jest silnie skorodowana, natomiast próbka z 2% CN ma tylko plamki rdzy na powierzchni, a próbka z 4% CN nie wykazuje śladów korozji na powierzchni (marginalnie tylko na żeberkach). Stwierdzono, że CN jest przynajmniej tak samo skuteczny jako inhibitor, jak azotyn wapnia, a w dodatku jest tańszy i mniej szkodliwy.

BALONIS et al. (2011) [3] badali wpływ obecności azotanu wapnia i azotynu wapnia na procesy hydratacji cementu. Stwierdzili oni, że azotan jest silniej wbudowywany i wolniej uwalniany z sieci betonu niż azotyn. Powodem wolniejszego efektu CN w porównaniu z azotynem wapnia w przyspieszonych badaniach korozji może być wolniejsza kinetyka CN, jak to pokazał AI-MEHTHEL et al. (2009) [1], ale dobre wyniki w długotrwałym badaniu praktycznym są bardziej ważne w praktyce, ponieważ korozja jest powolnym procesem.

UWAGI KOŃCOWE

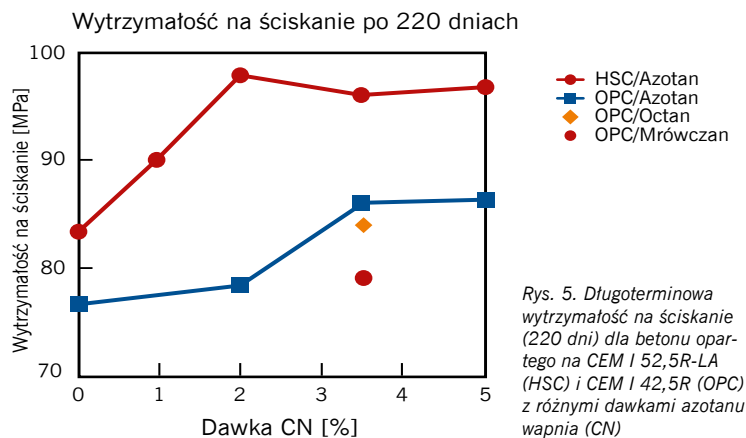
Azotan wapnia jest domieszką do betonu, która 1) przyspiesza wiązanie, 2) przeciwdziała opóźnieniu przez plastyfikatory przy utrzymywaniu własności reologicznych, 3) długoterminowo podwyższa wytrzymałość na ściskanie, 4) działa przeciwmrozowo i 5) jest inhibitorem korozji stali powodowanej przez chlorki.

Uzasadnione jest zatem nazywanie go wielofunkcyjną domieszką betonu.

prof. dr Harald Justnes
Chief Scientist at SINTEF
Building and Infrastructure, Norway
dr inż. Wolfram Franke
Scientific Engineer at Yara Technology Centre
Norway

Literatura

- 1 AI-MEHTHEL M., AI-DULAJAN S. AI-IDI S.H., SHAMEM M. and ALI M.R. (2009): "Performance of generic and proprietary corrosion inhibitors in chloride-contaminated silica fume cement concrete..". *Construction and Building Materials* 23 (2009), pp 1768-1774
- 2 AI-AMOUDI O.S., MASLEHUDDIN M., LASHARI A.N. and ALMUSALLAM A.A. (2003): "Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete". *Cement & Concrete Composites* 25(2003), pp. 439-449
- 3 BALONIS M., GLASSER F.P. and MEDALA M. (2001): "Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates". *Advances in Cement Research*, doi: 10.1680/adcr.10.00002
- 4 CULLU M. and ARSLAN M. (2013): "The effects of antifreeze use on physical and mechanical properties of concrete produced in cold weather". *Elsevier, Composites: Part B* 50 (2013), pp. 202-209 FELEKOGLU B., TOSUN K., BARDAN B. (2010): "Compatibility of a polycarboxylate-based superplasticiser with different set-controlling admixtures". *Elsevier. Construction and Building Materials* 25 (2011), pp. 1466-1473
- 5 FELEKOGLU B., TOSUN K., BARDAN B. (2011): "Compatibility of a polycarboxylate-based superplasticiser with different set-controlling admixtures". *Elsevier. Construction and Building Materials* 25 (2011) 1466-1473



Rys. 5. Długoterminowa wytrzymałość na ściskanie (220 dni) dla betonu opartego na CEM I 52,5R-LA (HSC) i CEM I 42,5R (OPC) z różnymi dawkami azotanu wapnia (CN)

- 6 JUSTNES H. (2005): "Corrosion Inhibitors for Concrete", *Proceedings of the International Symposium on Durability of Concrete I Memory of Prof. Dr. Raymundo, Rivera*, 12-13 May, 2005, Monterrey, N.L. México, pp. 179-199
- 7 JUSTNES H. (2010): "Calcium Nitrate as a Multifunctional Concrete Admixture. Using Calcium Nitrate (CN) in monolithic building and in production of concrete products". *Presentation at the Monolith Show, 27 - 28th of October, 2010. Moscow, Expocenter*
- 8 JUSTNES H. (2011): "Accelerators for setting time and strength of Portland cement blended with fly ash". *SINTEF project report 3D1215.01*
- 9 JUSTNES H. (2012): "Nitcal as anti-freezing agent". *SINTEF project memo 3D1216.01*
- 10 JUSTNES H. and NYGAARD E.C. (1993): *Technical nitrate as Set Accelerator for Cement. Nordic Concrete Research, Publication No. 13 (1993), pp. 70-87*
- 11 JUSTNES H. and PETERSEN B.G. (2001): "Counteracting Retardation of Cement Setting by Other Admixtures with Calcium Nitrate", *Proc. 5th CANMET/ACI Int. Symp. Advances in Concrete Technology, July 29 - August 1, 2001, Singapore, ACI SP 200-3, pp. 39-49*
- 12 JUSTNES H. and PETERSEN B.G. (2002): "Counteracting Plasticizer Retardation of Cement Setting with Calcium Nitrate", *Proc. Int. Conf. Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction, Dundee, Scotland, 9-11 September, 2002, p. 259-267*
- 13 KARAGÖL F., DEMIRBOGA R., KAYGUSUZ M.A., YADOLLAHI M.M. and POLAT R. (2013): "The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive strength of concrete exposed to low temperatures". *Elsevier, Cold Regions Science and Technology* 89 (2013), pp. 30-35.
- 14 RETTVIN Å. and MASDAL T. (1995): "Use of Calcium Nitrate Solution as Set-Accelerating Admixture in Slip forming of High Strength Concrete". *Proc. ERM-CO'95, Istanbul, Turkey, 1995*

Rys. 6. Pręty zbrojeniowe wyjęte z cylindrów betonowych z domieszką 3,2% NaCl po 4 latach przechowywania w temperaturze 38°C przy wilgotności względnej 90%. Górne pręty z wzorca, pręt środkowy z betonu z 2% CN, a dolny pręt z betonu z 4% CN

