

Jan Pizoń¹, Beata Łażniewska-Piekarczyk²

WYTRZYMAŁOŚĆ KRÓTKO- I DŁUGOTERMINOWA ZAPRAW MODYFIKOWANYCH DOMIESZKAMI PRZYSPIESZAJĄCYMI TWARDNIENIE

Wprowadzenie

We współczesnym świecie produkcja betonu towarowego oraz prefabrykowanych elementów żelbetowych w znacznym stopniu wykorzystuje możliwości modyfikacji właściwości zarówno świeżej mieszanki betonowej, jak i stwardniałego betonu za pomocą domieszek. W krajach, takich jak USA, Australia czy Japonia, nawet 90% betonu zawiera domieszki chemiczne, w Niemczech ponad 70%, a w Polsce ok. 40% [1] i według raportu Pracowni Badań Rynków Zagranicznych jest to tendencja rosnąca.

Wśród domieszek chemicznych możemy wyróżnić m.in. domieszki przyspieszające dojrzewanie betonu. Norma PN-EN 934-2 [2] wyróżnia dwa rodzaje tych domieszek - przyspieszające wiązanie i przyspieszające twardnienie betonu. Oba te typy działają, przyspieszając reakcje hydratacji zaczynu cementowego, i co za tym idzie, zwiększając ilość wydzielanego ciepła podczas tej reakcji.

Wykonawcy konstrukcji monolitycznych i producenci elementów prefabrykowanych chętnie sięgają po te środki ze względu na możliwość skrócenia czasu potrzebnego do rozformowania, transportu oraz wbudowania elementów w konstrukcję, zwiększając w ten sposób efektywność wykorzystania deskowań i form. Wykorzystanie domieszek przyspieszających pozwala również na wydłużenie sezonu, w którym możliwe jest wykonywanie konstrukcji betonowych. Możliwość betonowania w obniżonej temperaturze otoczenia, nawet do -5°C , jest zapewniona przez obniżenie punktu zamarzania wody zawartej w porach młodego betonu i zwiększenie ilości wydzielanego ciepła we wczesnej fazie twardnienia zaczynu cementowego [3-5].

¹ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, e-mail: jan.pizon@polsl.pl

² Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, e-mail: beata.lazniewska-piekarczyk@polsl.pl

Niestety, istnieje kilka zagrożeń wynikających z wykorzystania tych środków. Niebezpieczeństwa te to na przykład możliwość wystąpienia zwiększonego skurczu [3, 6, 7], zagrożenie korozją stali zbrojeniowej i samego betonu [3, 8, 9]. Ze względu na korozję normatywnie [10] ograniczono możliwość stosowania chlorku wapnia w konstrukcjach żelbetowych. Kolejnym zagrożeniem jest możliwość osiągnięcia przez beton istotnie niższych wytrzymałości po dłuższym czasie życia konstrukcji w porównaniu do betonu niemodyfikowanego. Norma [2] określa wymagania wytrzymałości betonów modyfikowanych domieszkami przyspieszającymi wiązanie. Po 28 dniach beton musi osiągnąć minimum 80% wytrzymałości betonu kontrolnego, a po 90 dniach jego wytrzymałość 28-dniową. W przypadku betonów zawierających domieszki przyspieszające twardnienie wytrzymałość po dobie dojrzewania musi wynosić minimum 120% wytrzymałości betonu kontrolnego w 20°C, po 28 dniach być nie mniejsza niż 90% i minimum 130% po 48 godzinach dojrzewania w 5°C.

Innymi metodami podniesienia wytrzymałości betonu jest stosowanie cementu portlandzkiego, zwiększenie klasy cementu i zmniejszenie stosunku wodno-cementowego. Pierwsza z tych metod nie wpisuje się jednak w ideę zrównoważonego rozwoju ze względu na wysoką energochłonność procesu produkcji klinkieru portlandzkiego. Producenci coraz częściej wykorzystują cementy zawierające dodatki mineralne - mielony granulowany żużel wielkopiecowy, popioły lotne czy pyły krzemionkowe - odpady powstałe w procesach technologicznych z innych gałęzi przemysłu. Zmniejszenie stosunku wodno-cementowego może prowadzić do zmniejszenia wczesnej wytrzymałości betonu przez konieczność zastosowania superplastyfikatorów, które mogą zawierać drugorzędne składniki opóźniające wiązanie i twardnienie betonu [11-13].

Opisane powyżej zagrożenia można zredukować, stosując cement z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego. Pozwala on na zwiększenie trwałości konstrukcji przez zmniejszenie niebezpieczeństwa korozji, a także zmienia dynamikę narastania wytrzymałości i w niewielkich ilościach może zwiększać długoterminową wytrzymałość betonu. Poprawia również urabialność [14], a jako produkt odpadowy wpisuje się w koncepcję zrównoważonego rozwoju.

1. Badania i ich wyniki

1.1. Cel i zakres badań

W artykule przedstawiono w sposób kompleksowy wyniki badań wytrzymałości zapraw cementowych wykonanych z cementu portlandzkiego oraz cementu z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego w obecności domieszek przyspieszających twardnienie betonu.

Zakres badań obejmuje wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych w terminach od 12 godzin do 360 dni.

1.2. Składniki wykorzystane w badaniach

Do przygotowywania próbek do badań wytrzymałości na ściskanie wykorzystano cement portlandzki CEM I 52,5R oraz cementy z dodatkiem mielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego (MGŻW) w ilości 6%, 20% oraz 35%. Zawartość żuźla odpowiada normowemu [15] zakresowi dla CEM II/A i CEM II/B (odpowiednio 6÷20% i 21÷35%). Skład chemiczny cementu portlandzkiego oraz MGŻW został podany w tabeli 1.

TABELA 1

Skład chemiczny cementu portlandzkiego i mielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego

S.pr	Nier.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	P. wł. wg Blaine'a [cm ² /g]
CEM I 52,5R											
1,95	0,42	20,54	5,14	2,63	64,12	1,36	2,69	0,17	0,81	0,06	4230
Mielony granulowany żuźel wielkopieczowy											
		37,35	7,30	1,22	43,90	5,73	0,62			0,03	3870

W przypadku obu rodzajów cementu stosunek wodno-spoiwowy wynosił 0,5. W zaprawach niemodyfikowanych zastosowano stały stosunek wodno-spoiwowy. W zaprawach zawierających domieszki ilość wody zarobowej została pomniejszona o ilość wody zawartej w domieszce.

Do przygotowania zapraw stosowano normowy piasek CEN odpowiadający normie PN-EN 196-1.

Do badań użyto 4 rodzajów bezchlorkowych domieszek, określanych przez producentów jako przyspieszające twardnienie. W literaturze [3, 4, 7] związkom tym przypisuje się również działanie przyspieszające wiązanie. Środki te dodawano w dwóch dawkach - maksymalnej zalecanej przez producenta dawce i jej połowie. Charakterystykę zastosowanych środków podano w tabeli 2.

TABELA 2

Charakterystyka zastosowanych domieszek przyspieszających twardnienie

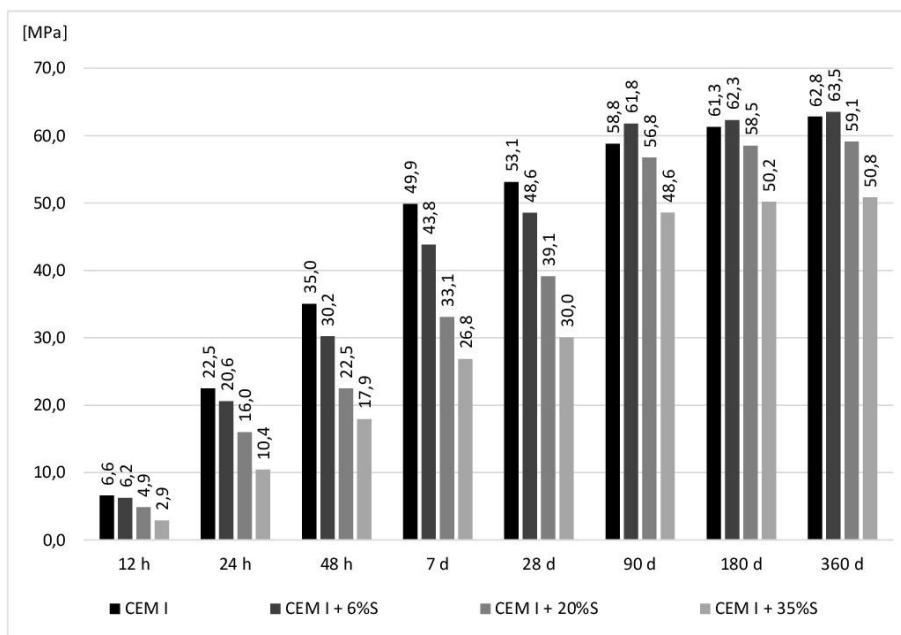
Symbol	Charakterystyka	Dawka zalecana [% m.c.]	Sucha masa [%]
ACC1	Domieszka przyspieszająca twardnienie na bazie mrówczanu wapnia	0,2÷5,0	50
ACC2	Domieszka przyspieszająca twardnienie na bazie zarodków fazy CSH	2,0÷4,0	20
ACC3	Domieszka przyspieszająca twardnienie na bazie azotanu wapnia	1,0÷3,0	< 5
ACC4	Domieszka przyspieszająca twardnienie na bazie trójetanolaminy	1,0÷2,0	< 5

1.3. Metodyka badań

Przygotowanie próbek oraz badania zostały przeprowadzone zgodnie z normą EN 196-1:2006 Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości. Temperatura składników użytych do wykonania zapraw oraz otoczenia była stała i wynosiła $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Próbki dojrzewały w stabilnych warunkach w komorze klimatycznej w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej 60%.

2. Omówienie wyników badań

Na początku określono wytrzymałość na ściskanie zapraw referencyjnych wykonanych z cementu portlandzkiego oraz cementów zawierających 6%, 20% i 35% mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego. Wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw niemodyfikowanych domieszkami przedstawia rysunek 1.



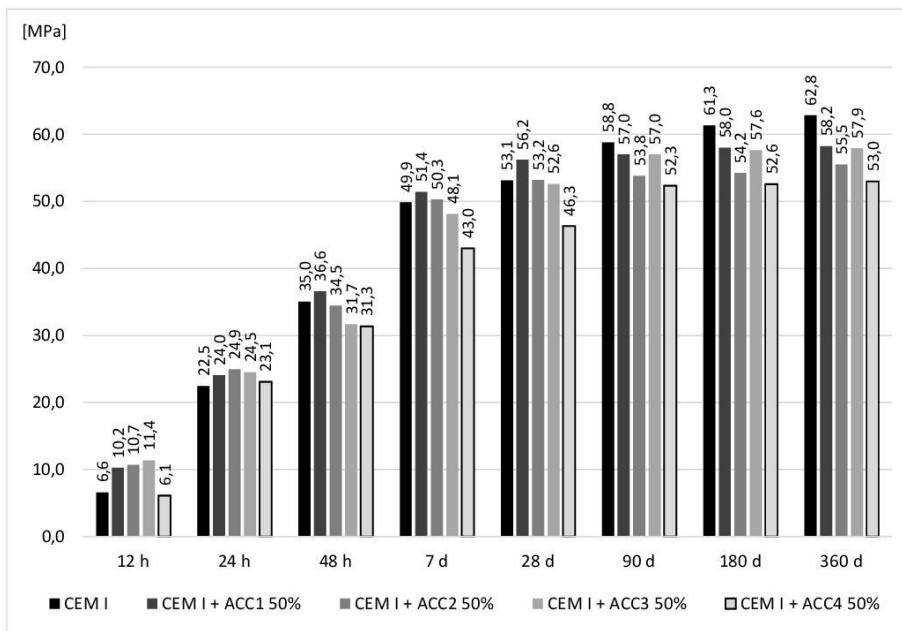
Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie niemodyfikowanych zapraw

W terminach od 12 godzin do 28 dni zaprawy z większą zawartością żużla wykazywały mniejszą wytrzymałość na ściskanie. Po 90 dniach dojrzewania i w późniejszych terminach próbki wykonane z 6% dodatkiem żużla wykazują się wyższą wytrzymałością niż zaprawy wykonane z cementu portlandzkiego, a te z 20% udziałem żużla osiągały porównywalne wyniki jak zaprawy z CEM I 52,5R. Uwzględniając powyższe, można stwierdzić, że cementy z niewielką ilością żużla mogą skutecznie zastępować cement portlandzki. Rysunek 1 pokazuje również,

że zaprawy z dodatkiem 35% żużla osiągają w późniejszych terminach wytrzymałość zbliżoną do wytrzymałości 28-dniowej zapraw z cementu portlandzkiego.

Kolejnym krokiem była modyfikacja zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego oraz cementu z 35% zawartością mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego domieszkami przyspieszającymi twardnienie.

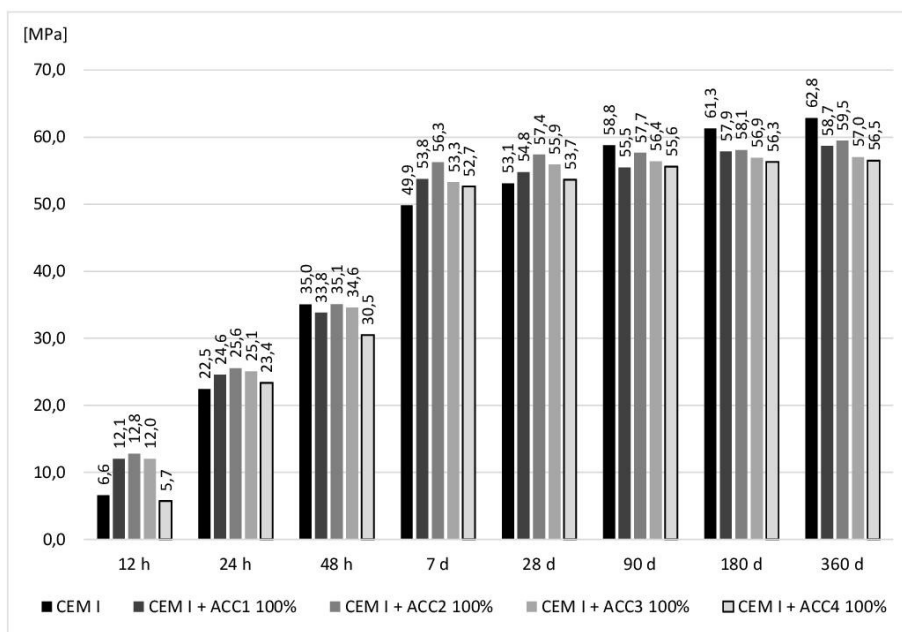
Rozpatrując wytrzymałość zapraw z cementu portlandzkiego modyfikowanych domieszkami przyspieszającymi, można zauważyć poprawę wytrzymałości na ściskanie w najwcześniejszych terminach. Szczególnie wyraźne jest to w przypadku badania po 12 godzinach, w którym wykazano, że poprawa wytrzymałości sięga 60% w przypadku połowy dawki domieszki i nawet 100% przy zastosowaniu pełnej dawki. Wyjątkiem jest tu domieszka ACC4 na bazie trójetanolaminy, która powoduje spadek wytrzymałości zapraw w najwcześniejszym terminie o ok. 10%.



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego w obecności połowy maksymalnej dawki domieszek

Po 24 godzinach przyrost wytrzymałości również występuje, ale nie jest to tak wyraźne. Domieszka ACC4 nie powoduje spadku 24-godzinnej wytrzymałości. W późniejszych terminach korzystne działanie domieszek przyspieszających w zaprawach z cementu portlandzkiego zanika. W terminach od 2 do 28 dni wytrzymałości są porównywalne (niższe lub wyższe w zależności od rodzaju zastosowanej domieszki) do próbki kontrolnej, a po tym terminie są każdorazowo niższe dla obu zastosowanych dawek domieszek. Nie są to jednak wyniki dużo niższe niż w przypadku zaprawy referencyjnej - maksymalny spadek wynosi 16% dla ACC4

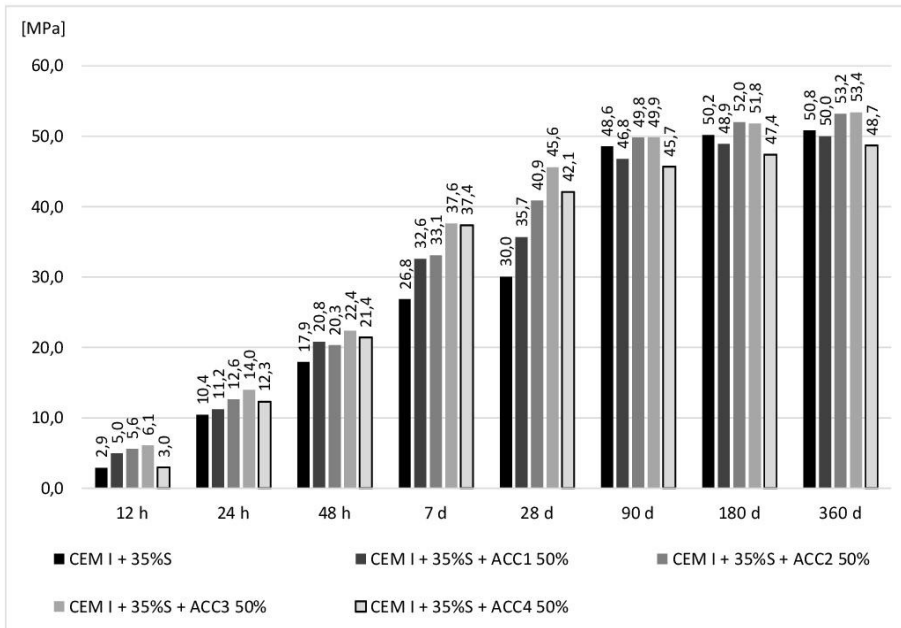
w połowie dawki, a najmniejszy ok. 4% dla ACC2 w pełnej dawce. Do 28 dnia tylko domieszki na ACC2 na bazie zarodków fazy CSH nie powodują spadku wytrzymałości niezależnie od zastosowanej dawki. Ona też powoduje najniższe spadki w późniejszych terminach przy zastosowaniu połowy dawki. Domieszka na bazie mrówczanu wapnia (ACC1) wykazuje podobne zależności w połowie maksymalnej dawki i ona również powoduje najniższe spadki w późniejszych terminach. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego modyfikowanych domieszkami przyspieszającymi twerdnienie w pełnej zalecanej dawce oraz jej połowie pokazane są odpowiednio na rysunkach 2 i 3.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego w obecności zapraw z maksymalnej dawki domieszek

W przypadku zapraw wykonanych z cementu z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego relacje wyglądają analogicznie w przypadku wytrzymałości po 12 godzinach dojrzewania, z tym że domieszka na bazie TEA (ACC4) nie powoduje pogorszenia wytrzymałości. Po 24 godzinach zauważyć można wyższą efektywność domieszek przyspieszających niż w przypadku zapraw z cementu portlandzkiego objawiającą się większymi procentowymi przyrostami wytrzymałości. W dalszych terminach badań również można zauważyć wzrost wytrzymałości tych zapraw. Szczególnie wyraźnie widać to po 7 i 28 dniach, kiedy to wzrosty są znaczące w przeciwieństwie do zapraw wykonanych z CEM I 52,5R. Po 90 dniach i później zaprawy z połową pełnej dawki domieszek przyspieszających twerdnienie wykazują podobną wytrzymałość do niemodyfikowanej zaprawy

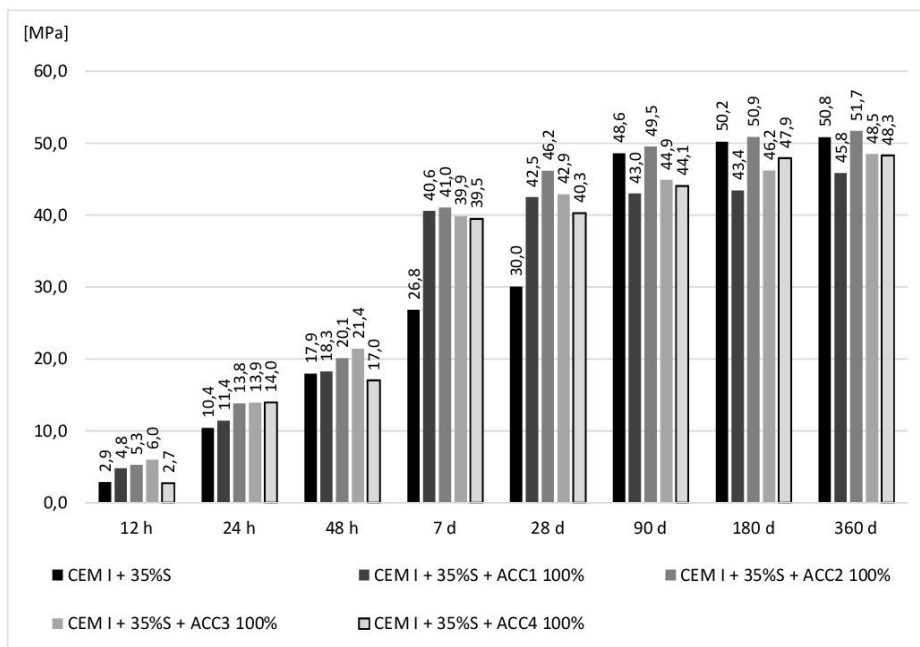
z cementu z 35% dodatkiem żużla ($\pm 5\%$). W przypadku pełnej dawki wyniki porównywalne z wartościami dla połowy dawki domieszek uzyskano jedynie przy użyciu zarodków fazy CSH (ACC2). Pozostałe domieszki powodowały spadek wytrzymałości w tych terminach od 4 do 14%. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego z 35% dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego, modyfikowanych domieszkami przyspieszającymi twerdnienie w pełnej zalecanej dawce oraz jej połowie pokazane są odpowiednio na rysunkach 4 i 5.



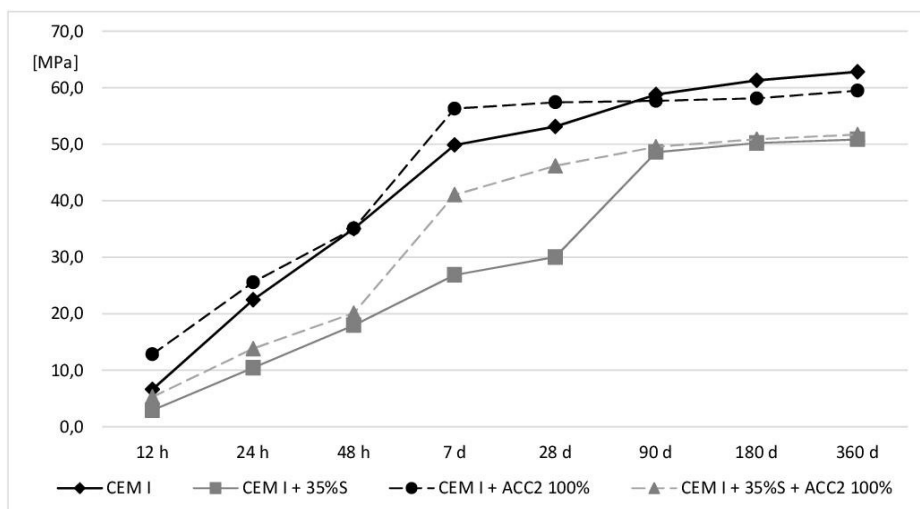
Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego z dodatkiem 35% MGŻW w obecności połowy maksymalnej dawki domieszek

Należy też zwrócić uwagę na dynamikę narastania wytrzymałości. Zaprawy z cementu portlandzkiego osiągały znaczną część swojej końcowej wytrzymałości (ok. 80%) już po 7 dniach, później dynamika narastania wytrzymałości spada. Im więcej żużla, tym późniejszy termin uzyskania wytrzymałości zbliżonej do końcowej. Zaprawy z dodatkiem żużla osiągną ją dopiero między 28 a 90 dniem.

Warto w tym miejscu zauważyć, że zaprawy z cementu z dodatkiem MGŻW modyfikowane domieszkami przyspieszającymi osiągną wytrzymałość zbliżoną do końcowej już po 7 dniach, w czym upodabniają się (zachowując oczywiście skalę) do niemodyfikowanej zaprawy z CEM I 52,5R. Przedstawiono to na rysunku 6. Należy pamiętać, że wyniki badań wytrzymałości są wartościami dyskretnymi, a linie łączące kolejne punkty mają na celu ułatwienie zaobserwowania zjawiska.



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu portlandzkiego z dodatkiem 35% MGŻW w obecności maksymalnej dawki domieszek



Rys. 6. Porównanie dynamiki narastania wytrzymałości w czasie dla zapraw wykonanych z CEM I 52,5R i cementu z dodatkiem MGŻW (linie ciągłe) i zapraw z tych samych cementów modyfikowanych domieszką ACC 2 (linie przerywane)

Podsumowanie

Wynik działania domieszek przyspieszających twardnienie na wczesną wytrzymałość zaprawy zależy od rodzaju cementu, jak również rodzaju samej domieszki. Największą efektywnością w przypadku cementu z dodatkiem mielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego wykazuje się domieszka na bazie zarodków fazy CSH, która powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie o ponad 100%. W zaprawach wykonanych z obu rodzajów cementu domieszka na bazie trójetanolaminy nie powoduje wzrostu 12-godzinnej wytrzymałości. Po 24 godzinach domieszki przyspieszające twardnienie działają efektywniej z cementem z dodatkiem żuźla niż z cementem portlandzkim. Domieszka na bazie azotanu wapnia powoduje wzrost o ok. 40%. W przypadku cementu portlandzkiego największy efekt działania domieszek przyspieszających twardnienie zauważalny jest po 12 godzinach dojrzewania. Po 24 godzinach efekt jest widoczny, lecz dużo mniejszy niż w przypadku cementu z dodatkiem żuźla.

Efekt działania domieszek przyspieszających twardnienie na 28-dniową wytrzymałość zaprawy zależy od rodzaju cementu oraz zastosowanej domieszki. Domieszki te wykazują się większą efektywnością w przypadku cementu z dodatkiem 35% mielonego granulowanego żuźla wielkopieczowego niż cementu portlandzkiego w terminach do 28 dni. Wytrzymałość zapraw z cementu portlandzkiego po 7 i 28 dniach dojrzewania wzrasta maksymalnie o 12% dzięki dodatkowi domieszki przyspieszającej twardnienie. W przypadku trójetanolaminy w połowie dawki notowany jest spadek wytrzymałości w tych terminach. W przypadku cementów zawierających mielony granulowany żuźel wielkopieczowy zauważalna jest wyraźna poprawa wytrzymałości w tych terminach. Najefektywniej działa domieszka na bazie azotanu wapnia w połowie zalecanej dawki oraz zarodków fazy CSH w pełnej dawce. W tych terminach wpływ domieszki na bazie trójetanolaminy również wykazuje korzystny wpływ na wytrzymałość na ściskanie.

Wpływ domieszki przyspieszającej twardnienie na długoterminową wytrzymałość na ściskanie zapraw zależy od rodzaju cementu, jak również domieszki. Wytrzymałość modyfikowanych domieszkami przyspieszającymi zapraw z cementu portlandzkiego po 90 dniach i później jest każdorazowo niższa niż próbki referencyjnej. Jednak w przypadku cementu z dodatkiem żuźla spadek późnej wytrzymałości nie występuje w przypadku niektórych domieszek (zarodków fazy CSH w maksymalnej dawce i jej połowie oraz azotanu wapnia w połowie maksymalnej dawki).

Literatura

- [1] Hebda L., Domieszki do betonu, *Chemical Review* 2014, 1, 60-63.
- [2] PN-EN 934-2 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Domieszki do betonu. Definicje i wymagania.
- [3] Ramachandran V.S., *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, Park Ridge 1995.

- [4] Kurdowski W., Chemia cementu i betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2010.
- [5] Nocuń-Wczelik W., Wasąg T., Styczyńska M., Miłoślawski G., Badania oddziaływania wybranych domieszek do betonu na proces hydratacji cementu portlandzkiego, V Konferencja Dni Betonu, Wisła 2008, 577-588.
- [6] Łukowski P., Domieszki do zapraw i betonów, Polski Cement, Kraków 2003.
- [7] Neville A.M., Properties of Concrete, Pearson, Harlow 2011.
- [8] Gołaszewski J., Ekonomiczne i ekologiczne aspekty stosowania domieszek do betonu, Magazyn Autostrady 2015, 6, 20-25.
- [9] Pizoń J., Łaźniewska-Piekarczyk B., Domieszki przyspieszające dojrzewanie betonu - działanie, korzyści i zagrożenia, polski rynek, Magazyn Autostrady 2014, 8-9, 14-16.
- [10] PN-EN 206-1 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [11] Pizoń J., Combination of lowered water-binder ratio and accelerators in terms of mechanical properties of slag cement mortars. Juniorstav 2016 18th International Conference of PhD Students proceedings, Brno 2016, s. 281 - abstrakt, pełny tekst na płycie CD.
- [12] Szwabowski J., Wpływ superplastyfikatora na czasy wiązania i jego konsekwencje w prowadzeniu robót betonowych, Reologia w Technologii Betonu, Gliwice 2001, 37-48.
- [13] Gołaszewski J., Kształtowanie urabialności mieszanki betonowej superplastyfikatorami, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
- [14] Giergiczny Z.: Dodatki mineralne - niezastąpione składniki współczesnego cementu i betonu. Materiały Budowlane 2009, 3, 46-50.
- [15] PN-EN 197-1 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonanych z cementu portlandzkiego i cementu z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego. Zaprawy zostały poddane modyfikacji domieszkami przyspieszającymi twardnienie o różnych bazach chemicznych. Wytrzymałość na ściskanie badana była w terminach od 12 godzin do 360 dni. Zauważono, że efektywność działania domieszek jest wyższa dla cementu z dodatkiem żużla w terminie do 28 dni. Po tym terminie niektóre domieszki również korzystnie wpływają na wytrzymałość tych zapraw. Wykazano, że nie można jednoznacznie stwierdzić, że każda domieszka przyspieszająca powoduje obniżenie długoterminowej wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonanych z niektórych rodzajów cementu. Zaprawy z cementu z dodatkiem MGŻW, modyfikowane domieszkami przyspieszającymi, osiągają wytrzymałość zbliżoną do końcowej już po 7 dniach, w czym upodabniają się (zachowując oczywiście skalę) do niemodyfikowanej zaprawy z CEM I 52,5R.

Słowa kluczowe: wytrzymałość na ściskanie zapraw, cement portlandzki, mielony granulowany żużel wielkopiecowy, domieszki przyspieszające twardnienie

Short- and long-term compressive strength of mortars modified with hardening accelerating admixtures

Abstract

This paper presents results of compressive strength tests for Portland cement mortars and mortars with addition of ground granulated blast furnace slag (GGBFS). Mortars were modified with usage of four different hardening accelerating admixtures. Compressive stress tests were conducted after 12 hours up to 360 days of curing. Effectiveness of those agents is higher for mortars made of cement

with addition of GGBFS up to 28th day. After this term some of those admixtures have profitable influence also. It is shown that not every hardening accelerating admixture cause decline of long-term compressive strength of mortars made of some types of cement. Mortars with addition of GGBFS obtains compressive strength after 7 days of curing close to its final strength. It is similarity to CEM I 52,5R mortars without modification by admixtures (with notice to scale of phenomenon).

Keywords: compressive strength of mortars, Portland cement, ground granulated blast furnace slag, hardening accelerating admixtures