

MICHAŁ WIECZOREK\*  
MAŁGORZATA SOBALA\*\*

## Ocena możliwości otrzymywania spoiw gipsowo-ettringitowych

W artykule omówiono możliwości otrzymywania spoiw gipsowo-ettringitowych opartych na spoiwie gipsowym, lecz o zwiększonej w porównaniu do typowych tworzyw gipsowych wytrzymałości. Zwiększenie wytrzymałości tworzywa realizowano przez wprowadzenie dodatków innego spoiwa, np. cementu portlandzkiego. Uzyskane spoiwo gipsowo-ettringitowe z dodatkiem cementu „belitowego” może stanowić interesujący materiał wiążący, przeznaczony do sporządzania zapraw i mas betonowych.

### 1. Wprowadzenie

Znane spoiwa, takie jak cement, gips i spoiwa anhydrytowe nie zawsze spełniają wymagania odnośnie do ich właściwości. Elementy drobnowymiarowe wykonane na bazie cementu spełniają wymagania wytrzymałościowe, natomiast nie gwarantują dobrego mikroklimatu w pomieszczeniach. A spoiwa, takie jak gips półwodny czy anhydryt pozwalają na uzyskanie wyrobów o bardzo dobrych właściwościach użytkowych. Do ich niewątpliwych zalet należą tzw. czystość ekologiczna, dobra izolacyjność cieplna i akustyczna, stwarzanie korzystnego mikroklimatu, łatwość formowania i łatwa obróbka, mały skurcz, mała gęstość objętościowa oraz duża odporność na działanie ognia. Są to spoiwa, z których produkowane są wyroby o stosunkowo niedużej wytrzymałości, nieprzekraczającej z reguły 25 MPa w przypadku tworzyw opartych na spoiwie gipsowym odmiany  $\beta$ . Ograniczona wytrzymałość tworzyw gipsowych zawęża ich wykorzystanie do elementów i obiektów „niekonstrukcyjnych”, tj. nieprzenoszących dużych obciążeń mechanicznych. Dodatkowo wyroby gipsowe charakteryzują się bardzo niską wodoodpornością, co powoduje, że ich zastosowanie ograni-

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

czony jest do wytwarzania elementów drobnowymiarowych stosowanych jako ściany wewnętrzne. Wodoodporność tych wyrobów zwiększa się poprzez ich impregnację żywicami. Wyniki prac przedstawionych w niniejszym opracowaniu miały na celu ocenę możliwości uzyskania dobrych parametrów mechanicznych tworzyw gipsowo-cementowych bez konieczności impregnacji drogimi preparatami organicznymi.

Wykorzystanie mieszanin cementu i gipsu napotykało dotychczas na znaczne przeszkody. Występowanie zjawisk destrukcyjnych, towarzyszących próbom stosowania spoiw gipsowo-cementowych, wynikających z dużej wrażliwości wyrobów gipsowych na zawilgocenie, tak w okresie budowy, jak i w warunkach eksploatacji budynków, eliminowało w zasadzie spoiwo tego rodzaju z praktycznego stosowania. Również duże pęcznienie zapraw gipsowych i gipsobetonów pod obciążeniem stałym [2] ogranicza ich zakres stosowania prawie wyłącznie do prac wykończeniowych wewnątrz budynków. Przy produkcji cementu stosowany jest ok. 3% dodatek gipsu, jednakże przy większym procencie dodatku gipsu w zaczynie powstają glinosiarczany wapnia w postaci kryształów ettringitu, które krystalizując pobierają dużą ilość wody, znacznie pęcznieją, rozsadzając strukturę związanych zapraw i betonów oraz opóźniają uwodnienie tych zapraw i betonów przez osadzanie się na powierzchni ziaren cementu [1]. Stąd często, z upływem czasu, występują liczne spękania oraz rozpad zapraw i betonów sporządzanych na spoiwie mieszanym gipsowo-cementowym.

Celem pracy było podjęcie próby opracowania tworzywa opartego na spoiwie gipsowym, lecz o zwiększonej w porównaniu do typowych tworzyw gipsowych wytrzymałości. Zwiększenie wytrzymałości tworzywa będzie realizowane przez wprowadzenie dodatków innego spoiwa, np. cementu portlandzkiego. Zaletą takiego rozwiązania jest zwiększona szczelność tworzywa poprzez tworzenie się ettringitu w wyniku reakcji spoiwa gipsowego i cementowego. Związek ten, w przypadku odpowiednio dobranych proporcji, krystalizuje w porach zaczynu, co eliminuje skurcz i zwiększa szczelność zaczynu i jego wytrzymałość.

Dotychczas dokonano wielu prób otrzymania spoiwa ettringitowego, czego skutkiem było między innymi powstanie licznych polskich patentów. Spoiwa ekspansyjne, według tychże wynalazków jako cementy pęczniejące, przeznaczone są między innymi do wypełniania pustych przestrzeni, szczególnie przy wykonywaniu zakotwień w gruncie i materiale skalnym. Otrzymane mieszanki przeznaczone są do wytwarzania cementów ekspansyjnych. Mieszanki te w kompozycji z cementem portlandzkim pozwalają na otrzymanie cementu bezskurczowego lub ekspansyjnego o różnej sile ekspansji. Otrzymuje się je m.in. z: klinkieru glinowego i spieku zawierającego anhydryt i tlenek wapniowy, żuźla wielkopieczowego, krzemionki bezpostaciowej, klinkieru portlandzkiego, metakaolinu, materiałów zawierających związki, takie jak gliniany wapniowe, glinosiarczany

wapniowe, tlenków i wodorotlenków wapnia oraz gipsu lub anhydrytu. W procesie hydratacji cementów portlandzkich wzbogaconych taką mieszanką powstaje, w odpowiednim czasie hydratacji, ekspansywny ettringit.

Problem powstawania ettringitu był przedmiotem prac kilku autorów [1–3]. Stwierdzono, że ilość dodanego gipsu należy uzależnić przede wszystkim od zawartości fazy  $C_3A$  w cemencie, aby zapewnić optymalny jego dodatek w celu uzyskania maksymalnej wytrzymałości zaczynu i minimalnego jego skurczu w trakcie suszenia. Zbyt duży dodatek gipsu wiąże się z ryzykiem pęcznienia zaczynu, połączonego ze zniszczeniem betonu. Jest to związane z powstawaniem ettringitu w okresie, w którym zaczyn nie może już ulegać deformacji plastycznej, neutralizującej ciśnienie krystalizacji. O ile tworzenie się ettringitu w dojrzałym betonie jest szkodliwe, kontrolowane formowanie się ettringitu we wczesnym okresie po umieszczeniu betonu wykorzystywane jest do kompensacji skurczu betonu. Koncepcja technologii cementów ekspansywnych opiera się na takim zwiększeniu rozszerzalności zaczynu, aby równoważyło lub przewyższało skurcz suszenia. W celu zwiększenia pęcznienia betonu w okresie dojrzewania w wodzie wykorzystuje się reakcje wiążące się ze wzrostem objętości zaczynu. Największe znaczenie ma tutaj reakcja powstawania ettringitu. Obok ilości ettringitu najważniejsze znaczenie ma odpowiedni okres, w którym zachodzi ekspansja, a więc, w którym on krystalizuje. Ekspansja w bardzo dużym stopniu zależy od warunków dojrzewania zaczynu, gdyż warunki te wpływają na reakcję powstawania ettringitu, która zużywa duże ilości wody, a jej szybkość rośnie wraz z temperaturą. Największą ekspansję uzyskuje się, gdy element z cementu ekspansywnego dojrzewa w wodzie.

## 2. Materiały stosowane do badań

Do sporządzania zapraw wytypowano następujące składniki:

- spoiwa cementowe:
  - cement portlandzki CEM I 42,5 R ( $\sim 1\% C_3A$ ),
  - cement CEM II/B-V 32,5 R ( $\sim 32\%$  popiołu),
  - cement CEM I 42,5 N-HSR/NA ( $\leq 3\% C_3A$ ),
  - klinkier ( $\leq 3\% C_3A$ ) + 50% żużla,
  - cement „belitowy” ( $C_4A_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$ , anhydryt);
- spoiwa gipsowe:
  - anhydryt Nowy Łąd,
  - gips budowlany Dolina Nidy;
- piasek normowy wg PN-EN 196-1:2006 [5].

Do badań przygotowano dziesięć wariantów mieszanin spoiwa cementowego z gipsowym. Założono 30% udział spoiwa gipsowego, w przeliczeniu na anhydryt. Zakładając stałą ilość siarczanów w mieszaninach, uwzględniono zawartość wody krystalizacyjnej w gipsie półwodnym, co uwarunkowało jego udział na poziomie 32%.

Ze względu na uzyskiwane krótkie czasy wiązania, niezbędne okazało się zastosowanie dodatku kwasu winowego do mieszanin z gipsem budowlanym. Ilość opóźniacza dobrano empirycznie i określono na 0,16% w stosunku do całości suchej masy.

Do badań przygotowano:

- mieszaniny składające się z 30% anhydrytu oraz odpowiednio 70% wytypowanych spoiw cementowych;
- mieszaniny składające się z 31,84% gipsu budowlanego oraz odpowiednio 68,00% wytypowanych spoiw cementowych oraz 0,16% kwasu winowego.

Skład ilościowy poszczególnych mieszanin przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wytypowane mieszaniny spoiw [udziały masowe]

Składnik	Numer mieszanki									
	A1	A2	A3	A4	A5	G1	G2	G3	G4	G5
	udziały składników [%]									
Cement CEM I 42,5 R	70					68				
Cement B-V		70					68			
Cement HSR			70					68		
Klinkier + żużel				70					68	
Cement „belitowy”					70					68
Anhydryt	30	30	30	30	30					
Gips budowlany						31,84	31,84	31,84	31,84	31,84
Kwas winowy						0,16	0,16	0,16	0,16	0,16

Źródło: Opracowanie własne.

Z przygotowanych mieszanin sporządzono zaczyny i zaprawy w celu określenia wpływu składu poszczególnych spoiw na parametry wytrzymałościowe i trwałość stwardniałych zapraw w czasie.

### 3. Zakres i metody badań

#### Zakres badań

Dla przygotowanych zestawów przeprowadzono następujące badania:

- 1) pomiar czasów wiązania przy dobranej normowo ilości wody zarobowej,
- 2) pomiar wytrzymałości na zginanie i ściskanie próbek zapraw sporządzonych z dodatkiem piasku normowego wg PN-EN 196-1:2006 [5],

- 3) badania rentgenograficzne po 7 dniach oraz 28 dniach hydratacji dla wybranych zapraw,
- 4) obserwacje makroskopowe zmian zachodzących w strukturze stwardniałych zapraw.

#### Warunki prowadzenia badań

Beleczki rozformowywano po 24 godzinach od nałożenia zaprawy, a następnie sezonowano na dwa sposoby:

- 1) dla spoiw z dodatkiem anhydrytu oraz z dodatkiem gipsu: zanurzone w wodzie zgodnie z PN-EN 196-1:2006, w temperaturze  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,
- 2) dla spoiw z dodatkiem gipsu: w warunkach powietrzno-suchych w temperaturze  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  i wilgotności względnej  $50 \pm 5\%$ .

Szczegółowy sposób oraz czas dojrzewania próbek przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Warunki i czas dojrzewania próbek

Mieszanka	Warunki dojrzewania próbek [dni]					
	woda			powietrzno-suche		
Z dodatkiem anhydrytu (A1-A5)	2	7	28	–	–	–
Z dodatkiem gipsu (G1-G5)	2	7	28	90	28	90

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Pomiary przeprowadzono, zgodnie z tabelą 2, po upływie 2, 7, 28 lub 90 dni.

## 4. Omówienie wyników badań

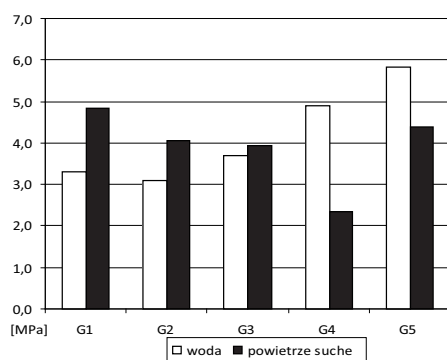
Wyniki wytrzymałości zapraw z mieszanin spoiw cementowych z anhydrytem były w dużym stopniu zbliżone do spoiw gipsowych. Wytrzymałości na zginanie wahały się w granicach 2,3–4,4 MPa, natomiast na ściskanie 13,5–45,4 MPa, dla próbki A5, dla której uzyskano znacznie wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie niż dla najwyższego gatunku gipsu G8 według wycofanej polskiej normy PN-B-30041:1997. Ponadto, zaobserwowano występowanie niekorzystnego procesu niszczenia struktury stwardniałej zaprawy w próbkach A5, czyli mieszaniny cementu „belitowego” z anhydrytem. Tym niemniej w tym przypadku uzyskano dwukrotnie wyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie, w stosunku do pozostałych próbek.

Analogiczne spostrzeżenia można także poczynić w przypadku serii zapraw z dodatkiem gipsu budowlanego. Dla tych próbek z dodatkiem gipsu przecho- wywanych przez 7, 28, 90 dni w wodzie stwierdzono duże wzrosty wytrzyma- łości na zginanie i ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie po 90 dniach kształtowała się w granicach 20,7–29,8 MPa dla próbek G1–G4. Dla próbki G5, czyli mie-

szaniny cementu „belitowego” i gipsu półwodnego uzyskano wyniki wyraźnie wyższe niż dla próbek G1–G4, osiągające po 90 dniach sezonowania wartość 89,6 MPa. W przypadku warunków powietrzno-suchych dla dwóch próbek zaobserwowano spadek wytrzymałości beleczek przechowywanych przez okres od 28 do 90 dni.

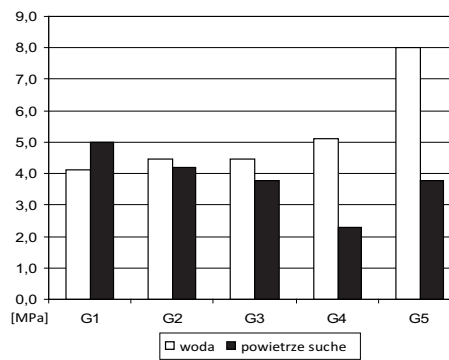
Na rycinach 1 i 2 porównano wytrzymałości na zginanie próbek sezonowanych przez 28 i 90 dni w różnych warunkach. We wszystkich przypadkach poza próbką G1 można stwierdzić, że przechowywanie beleczek w wodzie umożliwia uzyskanie lepszych wyników niż przechowywanie w warunkach suchych.

Wyraźnie daje się to zauważyć w przypadku próbek G4 oraz G5 i wiąże się również z faktem obniżenia ich wytrzymałości przy dłuższym okresie przechowywania (28–90 dni) w warunkach powietrzno-suchych. Przechowywanie próbek w wodzie nie wpływało negatywnie na wytrzymałości próbek, pomimo stosunkowo dużej ilości gipsu półwodnego w mieszance. Potwierdzają to wyniki wytrzymałości na ściskanie przedstawione na rycinach 3 i 4.



Źródło: Opracowanie własne.

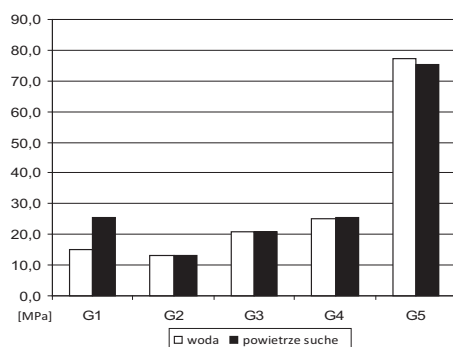
Ryc. 1. Porównanie wytrzymałości na zginanie próbek sezonowanych przez 28 dni



Źródło: Jak w ryc. 1.

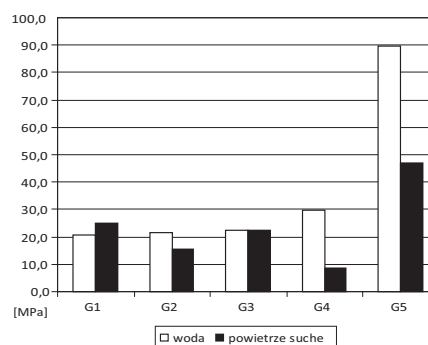
Ryc. 2. Porównanie wytrzymałości na zginanie próbek sezonowanych przez 90 dni

Jak widać z analizy wyników zobrazowanych na rycinach 3 i 4, najwyższe parametry wytrzymałościowe uzyskała zaprawa z cementem „belitowym”. Uzyskane wartości były czterokrotnie wyższe niż dla zaprawy o najniższej wytrzymałości. Dla 28-dniowego kondycjonowania próbek otrzymywane wyniki były bardzo zbliżone, niezależnie od sposobu przechowywania próbek, natomiast przy dłuższym sezonowaniu bardzo wyraźnie zarysowuje się przewaga wytrzymałości po przechowywaniu w wodzie, szczególnie dla próbek z klinkierem i żużlem (G4) oraz cementem „belitowym” (G5). Wiąże się to również, jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, z faktem obniżenia wytrzymałości dla próbek przechowywanych przez okres 28–90 dni w warunkach powietrzno-suchych.



Źródło: Jak w ryc. 1.

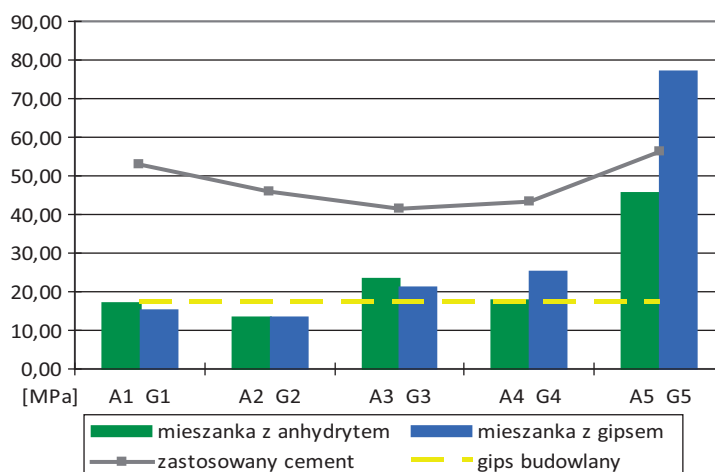
Ryc. 3. Porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek sezonowanych przez 28 dni



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. Porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek sezonowanych przez 90 dni

Porównanie przedstawione na rysunku 5 pozwoliło określić wpływ dodatku anhydrytu/gipsu na wytrzymałość na ściskanie. Dane przedstawiono w odniesieniu do wytrzymałości zastosowanego gipsu budowlanego oraz cementu. Wyniki odniesiono do wytrzymałości gipsu po 7 dniach sezonowania beleczek w warunkach powietrzno-suchych, a następnie wysuszenia do stałej masy. Dla tego rodzaju spoiwa okres ten można przyjąć jako wystarczający do pełnej hydratacji. Dla cementu oraz zapraw przygotowanych z opracowanych mieszanek przedstawiono wartości wytrzymałości po 28 dniach przechowywania próbek w wodzie, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 196-1:2006.



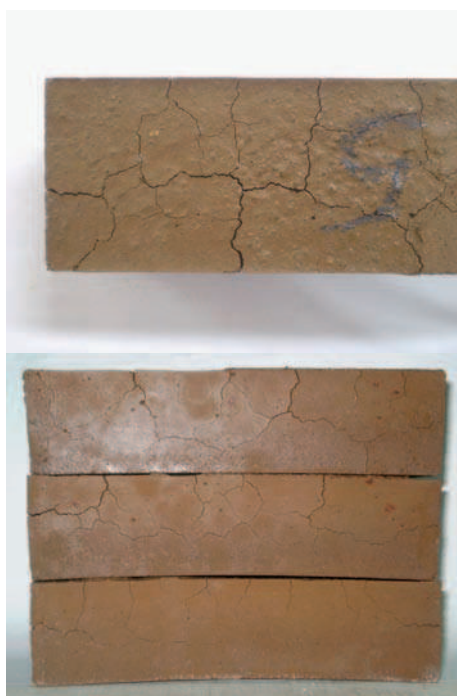
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 5. Porównanie wytrzymałości na ściskanie cementów, zapraw i gipsu budowlanego



Jedynie w przypadku mieszanki z cementu „belitowego” osiągnięta wytrzymałość zaprawy była wyższa od samego spoiwa. W pozostałych przypadkach 30–32% dodatek spoiwa gipsowego spowodował obniżenie wytrzymałości około dwukrotnie. Dalsze kondycjonowanie próbek przez 90 dni powodowało, co prawda, dalszy wzrost wytrzymałości, ale zaobserwowano to jedynie w przypadku beleczek sezonowanych w wodzie. W dwóch przypadkach odnotowano wyraźny spadek wytrzymałości między 28 a 90 dniem przechowywania próbek w warunkach powietrzno-suchych. Dotyczy to gipsowych mieszanek klinkieru z żużlem (G4) i cementu „belitowego” (G5). Obniżeniu uzyskiwanych wartości nie towarzyszyły żadne zmiany powierzchniowe, nie zaobserwowano spękań, odprysków lub łuszczenia się próbek.

Próbki zapraw poddane obserwacjom makroskopowym wykazały w przypadku mieszanki A5, czyli cementu „belitowego” z anhydrytem, po 28 dniach dojrzewania w wodzie, znaczne uszkodzenia powierzchni. Były to pęknięcia na ok. 0,5 cm w głąb zaprawy, obrazujące proces niszczenia struktury stwardniałej zaprawy, co pokazano na rycinie 6.



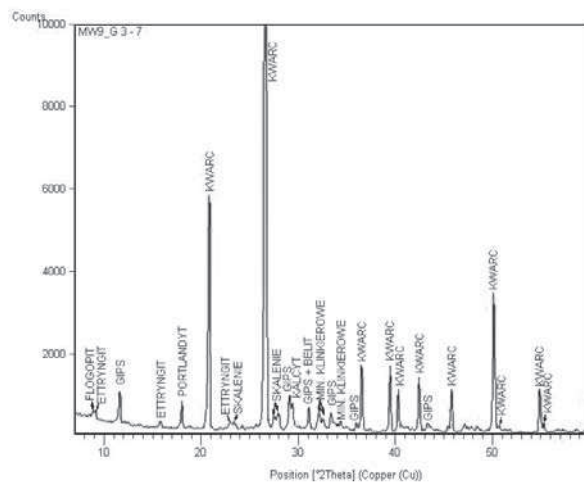
Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Stan próbek A5  
po 28 dniach sezonowania w wodzie



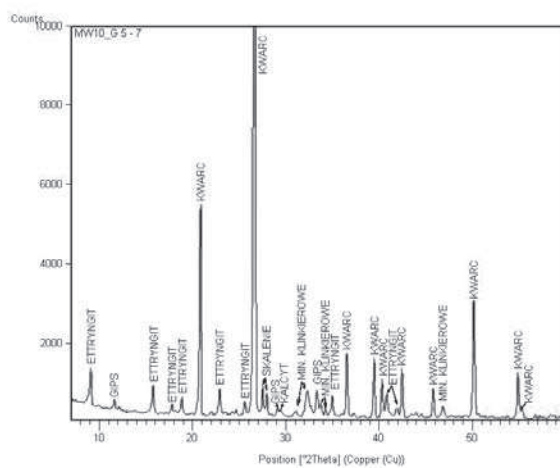
Obserwacja próbek z dodatkiem gipsu dla obu warunków sezonowania nie wykazała żadnych zmian powierzchniowych. Nie zaobserwowano spękań, odprysków lub łuszczenia.

Do analizy rentgenograficznej składu fazowego wytypowano mieszanki G3 oraz G5. Badania przeprowadzono dla stwardniałych zapraw po 7 oraz 28 dniach przechowywania próbek w wodzie. Wyniki przedstawiono na rycinach 7–10.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 7. Rentgenogram próbki G3 po 7 dniach hydratacji

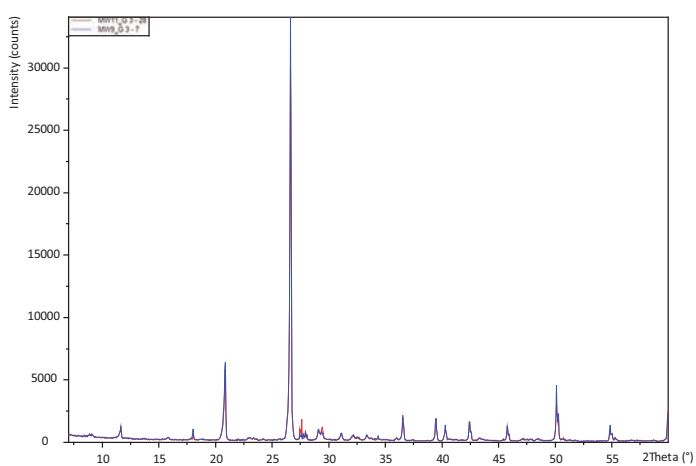


Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 8. Rentgenogram próbki G5 po 7 dniach hydratacji

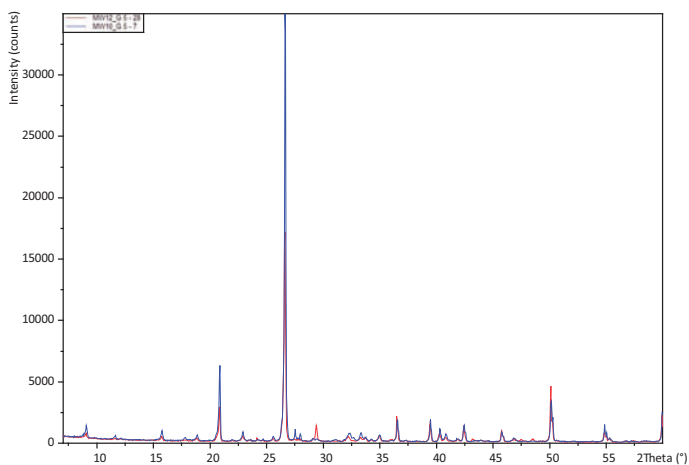
Analiza rentgenograficzna wykazała obecności ettringitu. Stwierdzono występowanie pików pochodzących od ettringitu o stosunkowo dużych intensywnościach, głównie w próbkach G5. Na rentgenogramach wystąpiły ponadto refleksy pochodzące od gipsu dwuwodnego, kwarcu, kalcytu oraz minerałów klinkierowych. W próbkach zaprawy G3 stwierdzono również występowanie flogopitu i produktu uwodnienia cementu portlandzkiego – portlandytu.

Utworzenie się ettringitu powoduje zwiększenie szczelności zaprawy w wyniku reakcji spoiwa gipsowego i cementowego. Jak widać na rycinach 9 i 10, na których zostały przedstawione naniesione na siebie rentgenogramy dla próbek po 7 i 28 dniach sezonowania, nie nastąpiła widoczna zmiana intensywności refleksów pochodzących od ettringitu.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 9. Porównanie rentgenogramów po 7 (kolor czerwony) i 28 dniach (kolor niebieski) hydratacji dla próbki G3



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 10. Porównanie rentgenogramów po 7 (kolor czerwony) i 28 dniach (kolor niebieski) hydratacji dla próbki G5

## 5. Wnioski

1. Spośród wytypowanych zapraw większość próbek osiągnęła wytrzymałość porównywalną z wytrzymałością gipsu budowlanego. Ograniczona wytrzymałość tychże zapraw z dodatkiem anhydrytu, jak i gipsu zmniejsza ich wykorzystanie do elementów i obiektów „niekonstrukcyjnych”, tj. nieprzenoszących dużych obciążeń mechanicznych.
2. Uzyskanie spoiwa o wytrzymałości przewyższającej tworzywa oparte na spoiwie gipsowym, umożliwia jedynie zastosowanie zaprawy z cementu „belitowego” z gipsem półwodnym, dla której wyniki wytrzymałościowe znacznie przewyższały zarówno sam gips, jak i cement.
3. Zwiększenie wytrzymałości tworzywa gipsowego zrealizowane zostało poprzez wprowadzenie dodatku spoiwa w postaci cementu „belitowego”. Jest to konsekwencją zwiększenia szczelności zaprawy poprzez utworzenie się ettringitu w wyniku reakcji spoiwa gipsowego i cementowego.
4. Uzyskane wysokie wytrzymałości dotyczą próbek przechowywanych w wodzie. Stwierdzono narastanie korzystnego wpływu warunków wilgotnych na właściwości zapraw w czasie. Można wnioskować, że w przeciwieństwie do spoiw gipsowych, ich wykorzystanie nie byłoby ograniczone do stosowania wyłącznie wewnątrz pomieszczeń.
5. Spoiwo gipsowo-ettringitowe z dodatkiem cementu „belitowego” może stanowić interesujący materiał wiążący, przeznaczony do sporządzania zapraw i mas betonowych.

## Literatura

- [1] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 1991.
- [2] N e v i l l e A.M., *Właściwości betonu*, Polski Cement, Kraków 2000.
- [3] S z e l ą g H., Czynniki determinujące naprężenia powstające w cemencie ekspansywnym, AGH, Kraków 2008, praca doktorska.
- [4] PN-EN 196-3:2006 „Metody badania cementu. Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości”.
- [5] PN-EN 196-1:2006 „Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości”.
- [6] PN-EN 13279-2:2006 „Spoiwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 2: Metody badań”.

MICHAŁ WIECZOREK  
MAŁGORZATA SOBALA

### POSSIBILITY ESTIMATE OF GIPSUM-ETTRYNGIT BINDER RECVING

The article talks over possibility of receiving gypsum-ettryngit binders which are based on gypsum binder. Gypsum-ettryngit binders have higher durability than typical gypsum materials. Increase of material durability was realized by introducing another binder eg. Portland cement. Obtained gypsum-ettryngit binder can became a very interesting bind material for ground and concrete mass.