

mgr inż. Jan Pizoń
Politechnika Śląska
Wydział Budownictwa
Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych

Rozprawa Doktorska

Rola domieszek przyspieszających wiązanie i twardnienie betonu w kształtowaniu właściwości cementów zawierających granulowany żużel wielkopiecowy

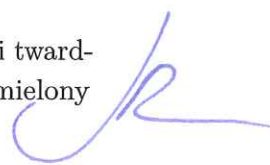
Streszczenie

Beton jest jednym z najszerzej stosowanych materiałów budowlanych. Cement jest jego podstawowym składnikiem. W 2016 roku produkcja cementu wyniosła ponad 4,2 mld ton na świecie i 15,7 mln ton w Polsce. Obecnie do produkcji cementu i betonu używa się coraz więcej dodatków mineralnych i domieszek chemicznych. Jest to spowodowane szeregiem cech świeżych mieszanek i stwardniałych kompozytów cementowych, które mogą ulec poprawie dzięki takim modyfikacjom. Jednym z najczęściej stosowanych dodatków mineralnych jest zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, który wchodzi w skład cementów portlandzkich żużlowych i wieloskładnikowych CEM II, hutniczych CEM III oraz wieloskładnikowych CEM V. Może być także stosowany jako dodatek typu II w składzie betonu.

Żużel w składzie betonu znacząco i korzystnie wpływa na jego cechy: poprawia długoterminową wytrzymałość, odporność na korozję, urabialność i czas zachowania właściwości roboczych oraz obniża ilość wydzielanego ciepła podczas reakcji hydratacji cementu. Nie mniej istotne są względy ekonomiczne i ekologiczne – żużel, jako materiał odpadowy, musiałby być składowany na wysypiskach, co jest kosztowne i wymaga wykorzystania terenu, który mógłby być wykorzystany w inny, bardziej efektywny sposób. Względy ekologiczne dotyczą również, obłożonej opłatami za korzystanie ze środowiska, emisji pyłów oraz dwutlenku węgla do atmosfery, który zwiększa efekt cieplarniany na świecie. Zastosowanie cementów zawierających zmielony granulowany żużel wielkopiecowy o około 20–60%. Cementy zawierające zmielony granulowany żużel wielkopiecowy znajdują zastosowanie przy większości celów budowlanych.

Domieszki przyspieszające są chętnie stosowane przez producentów elementów prefabrykowanych ze względu na możliwość wcześniejszego zwolnienia i ponownego wykorzystania form, a przy robotach monolitycznych skracają czas wynajmu deskowań. Mają one również zastosowanie przy wykonywaniu konstrukcji monolitycznych w okresach obniżonych temperatur. Niestety istnieje kilka zagrożeń wynikających ze stosowania tego rodzaju środków. Do głównych należą: możliwość pogorszenia długoterminowej wytrzymałości, zwiększony skurcz oraz pogorszona odporność na działanie agresywnego chemicznie środowiska. Podsumowując: żużel oraz domieszki przyspieszające w składzie betonu mają zalety i wady, które częściowo mogą się równoważyć. Z tego względu należy się przyjrzeć bliżej układowi klinkier – żużel – domieszka przyspieszająca, który jest przedmiotem dociekań badawczych w niniejszej rozprawie.

Celem rozprawy doktorskiej jest zbadanie wpływu domieszek przyspieszających wiązanie i twardnienie betonu na właściwości cementów o różnym składzie fazowym, zawierających zmielony



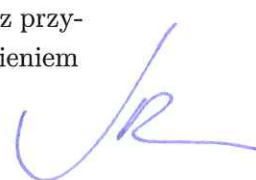
granulowany żużel wielkopiecowy. Zastosowano dostępne na rynku domieszki przyspieszające wiązanie i twardnienie cementu, pochodzące od wiodących producentów chemii budowlanej oraz inne aktywatory wiązania i twardnienia cementu (w tym pyły pochodzące z procesu produkcji cementu i wodorotlenek sodu). Celem prowadzonych eksperymentów było określenie wpływu wyżej wymienionych związków na kinetykę wydzielania ciepła w procesie hydratacji, czas początku wiązania cementów oraz rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw, szczególnie w początkowym okresie twardnienia.

Zakres rozprawy obejmuje przegląd obecnego stanu wiedzy oraz opis badań własnych podzielonych na dwa etapy. Etap pierwszy obejmuje badania wstępne przeprowadzone przy użyciu cementu oraz domieszek dostępnych w handlu (azotanu wapnia, mrówczanu wapnia, zarodków krystalizacji i trójetanolaminy). Wykonano badania wydzielanego ciepła hydratacji, czasu początku wiązania i wytrzymałości na ściskanie cementów portlandzkiego CEM I 52,5 R, portlandzkiego żuźlowego CEM II/B-S i hutniczego CEM III/A,C. Cementy te były modyfikowane domieszkami na bazie azotanu wapnia, mrówczanu wapnia, trójetanolaminy i zarodków krystalizacji. Drugi etap obejmuje badania zasadnicze, wykonane przy użyciu cementów CEM I, CEM II/B-S i CEM III/A, zawierających klinkiery portlandzkie różniące się składem fazowym i zmielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz środków przyspieszających wiązanie i twardnienie cementu. Zastosowane zostały nowoczesna domieszka przyspieszająca zawierająca zarodki krystalizacji, roztwory azotanu wapnia i wodorotlenku sodu oraz pyły by-passowe. Badania prowadzone były w temperaturze 8°C i 20°C.

W toku rozprawy zweryfikowano hipotezę badawczą, brzmiącą: *„Za pomocą domieszek przyspieszających wiązanie i twardnienie, lub aktywatorów wiązania i twardnienia, możliwe jest efektywne skrócenie czasu początku wiązania cementów oraz poprawa wczesnej wytrzymałości na ściskanie przy zachowaniu nie pogorszonej wytrzymałości długoterminowej zapraw wykonanych z cementów zawierających zmielony granulowany żużel wielkopiecowy”*.

Hipoteza ta, jest potwierdzona w części dotyczącej czas początku wiązania. Wszystkie zastosowane związki skróciły czas początku wiązania we wszystkich badanych przypadkach.

W części dotyczącej wytrzymałości wczesnej (badanej po 12, 24 i 48 godzinach), w większości przypadków hipoteza ta również jest potwierdzona. Domieszka na bazie zarodków krystalizacji zwiększają wytrzymałość na ściskanie w każdym z tych terminów. Jest to związane z fizycznym charakterem działania tej domieszki. Efektywność azotanu wapnia i mrówczanu wapnia we współpracy z cementami hutniczymi jest mniejsza niż w przypadku cementów portlandzkich żuźlowych. Jest to spowodowane oddziaływaniem azotanu wapnia na fazy klinkieru (szczególnie C_2S i C_3S), którego w tych cementach jest mniej niż zmielonego granulowanego żuźla wielkopiecowego. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z udziałem wodorotlenku sodu jest większa niż zapraw niemodyfikowanych po 12 godzinach. Po dłuższym czasie dojrzewania wytrzymałość zapraw nim modyfikowanych jest w większości przypadków pogorszona. Pyły by-passowe powodują zwiększenie wczesnej wytrzymałości na ściskanie zapraw. Ich efektywność zależy jednak od rodzaju zastosowanego klinkieru. Jest to spowodowane tym, że pyły te pochodzą od jednego z producentów i mogą gorzej współpracować z niektórymi klinkierami. Trójetanolamina wpływa korzystnie na wytrzymałość na ściskanie zapraw dopiero po 24 godzinach. Jest to związane z przyspieszonym początkiem czasu wiązania i opóźnieniem jego końca, a co za tym idzie opóźnieniem początku twardnienia zapraw cementowych, charakterystycznym dla tego związku.



W części dotyczącej wytrzymałości długoterminowej (badanej po 90 dniach) hipoteza ta jest potwierdzona dla domieszek zawierających zarodki krystalizacji i azotan wapnia. Związki te nie powodują istotnego zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonanych z cementów zawierających zmielony granulowany żużel wielkopiecowy. Pyły by-passowe w większości przypadków zmniejszyły tę wytrzymałość w porównaniu do zapraw referencyjnych. Wodorotlenek sodu, mrówczan wapnia i trójetanolamina zmniejszyły wytrzymałość długoterminową niezależnie od rodzaju cementu. Największe pogorszenie w tym aspekcie powoduje wodorotlenek sodu.

Biorąc pod uwagę powyższe własności jako zespół cech, najefektywniejszym aktywatorem wiązania i twardnienia dla cementów portlandzkich żużlowych i hutniczych jest domieszka zawierająca zarodki krystalizacji.

Mimo tego, że domieszki przyspieszające wiązanie i twardnienie cementu w dobrym stopniu współpracują z cementami zawierającymi zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, to zwiększenie temperatury składników, otoczenia i dojrzewania próbek jest jednak najefektywniejszą metodą skrócenia ich czasu początku wiązania oraz zwiększenia wytrzymałości na ściskanie zapraw z nich wykonanych.

23.04.2018



MSc. Jan Pizoń
Silesian University of Technology
Faculty of Civil Engineering
Department of Building Materials and Processes Engineering

Doctoral Dissertation

**Influence of setting and hardening accelerating admixtures on properties
of slag-blended cements**

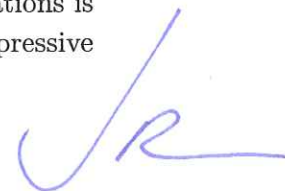
Abstract

Concrete is one of the most widely used building material. Cement is its major constituent. In 2016 there were 2,4 billion tons of cement manufactured in the world and 15,7 million tones in Poland. Nowadays cement and concrete production involves more and more mineral additives and chemical admixtures. This is caused by possibility of enhancement of many properties of cement and fresh and hardened concrete. One of most commonly used mineral additives is ground granulated blast-furnace slag (GGBFS). It is constituent of Portland-slag cement CEM II/A,B-S, Portland-composite cement CEM II/A,B-M, blast-furnace cement CEM III/A,B,C and composite cement CEM V/A,B. GGBFS may be used as type II pozzolanic or latent hydraulic additive.

Ground granulated blast-furnace slag enhances several properties of concrete. It improves workability, long-term compressive strength and corrosion resistance of concrete and decrease hydration heat of cement. Economical and ecological aspects are also very important. GGBFS, as the by-product from steel industry, that would be needed to be stored at landfill sites. Such used terrain may be used in more beneficial way. Release of carbon dioxide and industrial dusts causes environmental damage and is subjected to environmental charges. Usage of GGBFS allows decrease of carbon dioxide release by about 20–60%. Slag-blended cements is useful for majority of building purposes.

Setting and hardening accelerating admixtures are commonly used by precast elements manufacturers and monolithic concrete structures executors. They allow faster demoulding of elements and reusing of formworks. Accelerators are useful also in winter time concreting. Unfortunately there are several risks of accelerators application. They may cause decrease of long-term compressive strength and corrosion resistance of concrete and increase its shrinkage. In conclusion ground granulated blast furnace slag and setting and hardening accelerating admixtures have several advantages and disadvantages, which may be mutually reduced. This is the reason for analysis of clinker – GGBFS – accelerator system in this dissertation.

Aim of this dissertation is to examine influence of setting and hardening accelerating agents on slag-blended cement properties. Cements that were used differ in phase composition and amount of GGBFS. Several commercially available accelerators were used as well as other activators for cement (including cement kiln dust (CKD) and sodium hydroxide). Aim of examinations is determination of accelerators influence on hydration heat, initial setting time and compressive strength of cement, especially in early stage.



Range of dissertation contains state-of-art analysis and research parts. Research is divided into two stages. First deals with commercially available accelerators and cements. Hydration heat, initial setting time and compressive strength tests were performed. Portland cement CEM I 52,5 R, Portland-slag cement CEM II/B-S and blast-furnace cements CEM III/A,C were involved. Accelerators based on calcium nitrate, calcium formate, crystal seeds and trietanolamine were used for modification of cements. Second stage deals with cements CEM I, CEM II/B-S and CEM III/A with different phase composition. For modification crystal seeds based admixture, cement kiln dust and water solutions of calcium nitrate and sodium hydroxide were used. Examinations were performed in temperature of 8°C and 20°C.

In course of dissertation main hypothesis was verified: *"With setting and hardening accelerating agents it is possible to effectively shorten initial setting time and improve of early compressive strength while keeping long-term compressive strength of slag-blended cements"*.

This hypothesis is confirmed for initial setting time. All of accelerating agents caused shortening of initial setting time of all cements.

In case of early compressive strength (tested after 12, 24 and 48 hours) hypothesis is confirmed in most of cases. Admixture based on crystal seeds caused enhancement of early compressive strength for all cements and terms. Its action is physical and therefore it cooperates with every tested cement. Efficiency of calcium nitrate and calcium formate is greater for cements with lower GGBFS amount. It is connected with their action on clinker phases of cement. Compressive strength of mortars modified with sodium hydroxide is greater for all cements after 12 hours of curing. After 24 and 48 hours in most cases compressive strength is worse than for reference samples. Cement kiln dust causes enhancement of early compressive strength. Its efficiency is different for various types of cement depending on clinker type. It is connected with possible incompatibility of CKD and clinkers from different manufacturers. Beneficial effect of trietanolamine is visible after 24 hours. It is caused by setting acceleration and hardening deceleration that is characteristic for this compound.

In case of long-term compressive strength (after 90 days) hypothesis is confirmed for crystal seeds and calcium nitrate based admixtures. Those agents do not decrease long-term compressive strength of cements containing GGBFS. Cement kiln dust cause decrease of long-term compressive strength in most cases. Sodium hydroxide, calcium formate and trietanolamine decrease long-term compressive strength independently on cement type. The greatest decrease is caused by sodium hydroxide.

The most efficient accelerator for Portland-slag cements CEM II/A,B-S and blast-furnace cement CEM III/A,C is the one based on crystal seeds while taking into account properties described above as the set of attributes.

Despite setting and hardening accelerating admixtures well cooperate with slag-blended cements, the most efficient method of initial setting time shortening and improvement of compressive strength is increase of temperature of constituents, ambience and curing.

23.04.2018
