



Prof. dr hab. inż. WIESŁAWA NOCUŃ-WCZELIK, *wiesia@agh.edu.pl*

Dr ZOFIA KONIK

Mgr inż. ANDRZEJ STOK,

Prof. dr hab. inż. JAN MAŁOLEPSZY

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

SPOIWA O KONTROLOWANYCH ZMIANACH OBJĘTOŚCI DO PRAC NAPRAWCZYCH I USZCZELNIAJĄCYCH

CEMENTITIOUS MATERIALS WITH CONTROLLED VOLUME CHANGES FOR REPAIRING AND SEALING WORKS

Streszczenie Sporządzono spoiwa bezskurczowe i ekspansywne złożone z cementów portlandzkich o różnym składzie oraz z tak zwanego czynnika ekspansywnego stanowiącego mieszanekę cementu glinowego oraz specjalnego spieku siarczanowo-wapniowego. Określono zmiany objętości stwardniałych zaczynów, jak również dynamikę narastania wytrzymałości i czas wiązania. Ustalono doświadczalnie proporcje składników mieszanek ekspansywnych oraz receptury spoiw. Dokonano prób wyjaśnienia zmian objętości w funkcji zawartości poszczególnych składników – przeprowadzono badania składu fazowego hydratyzujących materiałów oraz obserwacje mikroskopowe.

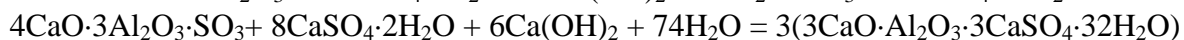
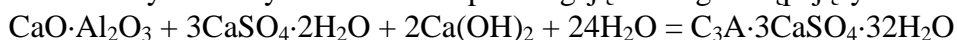
Abstract The shrinkage-less and expansive binders were produced by mixing of different portland cements with an expansive agent composed of calcium aluminate cement and special sulfate-lime sinter. The volume changes, strength development and setting of binders were characterized. In the experiments the proportions of expansive mixtures and cementitious materials were stated. The investigations with aim to find the relationship between the volume changes and composition of initial mixtures were also carried out – the phase composition studies and microscopic observations were done.

1. Podstawy technologii spoiwa o zrównoważonym skurczu i spoiwa ekspansywnego

Spoiwa ekspansywne i bezskurczowe wytwarzane są poprzez wspólny przemiał lub wymieszanie cementu portlandzkiego (klinkieru), i tak zwanego czynnika ekspansywnego – składnika lub mieszaniny składników dających efekt ekspansji. Naturalny bowiem skurcz suszenia zaczynu z cementu portlandzkiego, przewyższający w praktyce pęcznienie związane z dojrzywaniem w obecności nadmiaru wody, wymaga wprowadzenia dodatków, które podczas hydratacji wytworzą produkty pęczniące i krystalizujące ze zwiększeniem objętości materiału [1–3].

W trwających prawie 90 lat pracach nad cementami ekspansywnymi można znaleźć bardzo wiele specyficznych rozwiązań, niemniej jednak najlepsze rezultaty osiągnięto stosując w charakterze czynnika ekspansywnego mieszanekę cementu glinowego (podstawowy składnik – monoglinian wapnia $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) z gipsem lub glinosiarczanem wapnia $\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$ (kompleks Kleina). Te najpowszechniej produkowane i stosowane dodatki ekspansywne

dostarczają generalnie jonów siarczanowych, glinianowych i wapniowych, a wzrost objętości związany z ich włączeniem w proces hydratacji spoiwa jest wynikiem krystalizacji ettringitu $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Mechanizmowi procesów ekspansji i fizykochemii powstawania ettringitu oraz kształtowania jego mikrostruktury poświęcono wiele poważnych prac. Reakcje tworzenia ettringitu z udziałem wymienionych składników przebiegają według następujących schematów:



Przebiegający prawidłowo proces ekspansji, to znaczy ewolucja objętości w czasie, będąca wypadkową zmian towarzyszących zanikowi substratów (woda) i tworzeniu się produktów hydratacji (twardnienie matrycy spoiwowej!), nie tylko ettringitu, uzależniona jest od wielu czynników fizycznych i chemicznych. Istotną rolę odgrywa tu skład mineralny cementu podstawowego oraz rodzaj składnika ekspansyjnego zawierającego glin; nie bez znaczenia jest natura składnika siarczanowego oraz obecność CaO [4–6]. Hydratacja spoiwa bezskurczowego czy ekspansyjnego jest w oczywisty sposób, jako proces przebiegający w głównej mierze na granicy faz, zależna od składu ziarnowego. Efekt zmian objętości można oczywiście kształtować zmieniając zawartości poszczególnych składników, nie tylko udział czynnika ekspansyjnego, ale też poszczególnych jego komponentów. Przebieg ekspansji związany jest również z warunkami dojrzewania materiału. Stwierdzono, że w warunkach normalnych (około 60% wilgotności względnej) optymalne wyniki uzyskuje się przy proporcji pomiędzy składnikiem siarczanowym i glinianowym odpowiadającym składowi teoretycznemu ettringitu; w związku z tym mieszanki o takim składzie rekomendowane są do prac naprawczych i uszczelniających. W warunkach nadmiaru wody zawartość gipsu w mieszance powinna być mniejsza.

Prezentowane opracowanie zawiera wyniki testów spoiwa otrzymanego z udziałem różnych cementów oraz czynnika ekspansyjnego zawierającego zmodyfikowany składnik anhydrytowo-wapniowy [7]; w zależności od udziału tego materiału otrzymano produkt wykazujący stałość objętości lub ekspansję.

2. Charakterystyka materiałów

Jako składniki czynnika ekspansyjnego zastosowano w pracy cement wysokoglinowy o zawartości 60% Al_2O_3 pochodzenia przemysłowego, syntetyczny siarczanoglinian wapnia (nośniki „glinianowe”) oraz syntetyczny spiek siarczanowo – wapniowy (źródło jonów siarczanowych i wapniowych w procesie hydratacji). Syntetyczny siarczanoglinian wapnia otrzymano z mieszaniny surowcowej złożonej z kamienia wapiennego (55% CaO), boksytu (71% Al_2O_3) oraz gipsu syntetycznego, powstającego w wyniku odsiarczania spalin elektrownianych metodą mokrą (tzw. reagips). Gips ten zawiera około 95% masowych dwuwodnego siarczanu wapnia ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), co odpowiada około 45% SO_3 . Zestaw surowcowy wypalono w temperaturze 1250°C i po schłodzeniu zmielono. Spiek siarczanowo-wapniowy wytworzono z mieszaniny tego samego gipsu syntetycznego z kamieniem wapiennym [8]. Mieszaninę składników, zawierającą po wysuszeniu 66,5% masowych gipsu syntetycznego i 33,5% masowych kamienia wapiennego zmielono i wypalono w temperaturze 1150°C, a następnie schłodzono i zmielono ponownie, do uzyskania 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/cm². Badania składu fazowego wykazały, że jest to materiał złożony z anhydrytu i CaO.

Mieszanki ekspansyjne zawierały odpowiednio:

– 22% wagowych cementu glinowego i 78% spieku siarczanowo-wapniowego (1)

– 28% wagowych glinosiarczanu wapniowego i 72% spieku siarczanowo-wapniowego (2).

Jako podstawowy składnik spoiwa zastosowano 3 różne cementy portlandzkie klasy 42,5, których charakterystyka podana jest w tabeli 1. Partie próbną spoiw przygotowano w oparciu

o cement (A) i obie mieszanki; wyniki te przyjęto za punkt wyjścia do dalszych eksperymentów. W następnej kolejności z cementów i mieszanki (1) (o powierzchni właściwej $2280 \text{ cm}^2/\text{g}$) sporządzono spoiwa o zawartości 7% i 12% czynnika ekspansywnego.

Tablica 1 Składniki cementów

Cement	Zawartość składnika w [%] wag.									Pow. wł. [cm^2/g]
	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C ₃ S*	C ₂ S*	C ₃ A*	C ₄ AF*	
A	64,70	3,00	20,90	5,10	2,60	67	10	9	8	3380
B	64,95	1,13	21,7	5,03	3,01	60	17	7	9	2920
C	64,70	2,40	21,30	4,10	5,00	59	16	2	15	2830

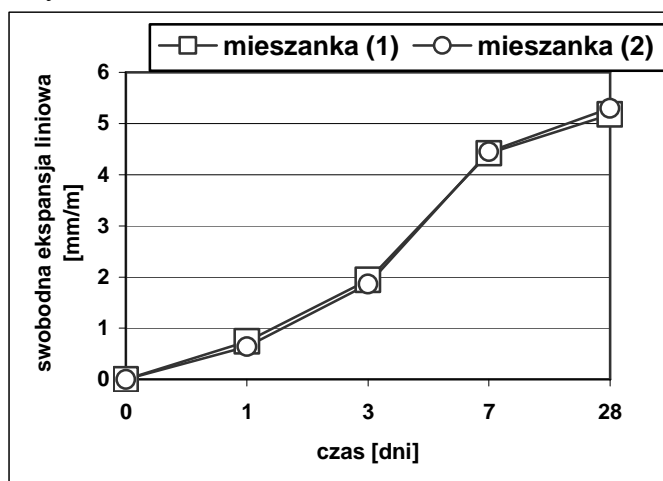
* - podstawowe fazy klinkieru cementowego zapisano w sposób stosowany w chemii cementu, gdzie C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃

2. Metody badań

Cementy ekspansywne nie zostały, jak dotąd, objęte normami europejskimi, ani nie były przedmiotem polskiej normy. W pracach nad dodatkami i spoiwami o kontrolowanych zmianach objętości posłużono się normą amerykańską ASTM C 845-96 [9], która podaje kryteria klasyfikacji cementów ekspansywnych i bezskurczowych, jak również normy związane zawierające opisy metod badania właściwości i wymagania dla tych materiałów. Niektóre informacje uzyskano w oparciu o obserwacje zmian zachowania próbek i o przeliczenia wyników otrzymanych metodami dostępnymi w laboratorium autorów. Wodożądność spoiw i czas wiązania określano na zaczynach, za pomocą przyrządu Vicata. Pomiary zmian wymiarów próbek i testy wytrzymałościowe przeprowadzono w oparciu o standardowe belki 40x40x160 mm sporządzone z zaprawy przy $w/(c+mieszanka \text{ ekspansywna}) = 0,50$ (według PN-EN 196-1). Ekspansję swobodną mierzono w aparacie Graf-Kaufmanna; wyniki przeliczono w sposób podany w literaturze [10], aby porównać je z kryteriami zawartymi w ASTM C-845-96. Badaniom właściwości użytkowych metodami standardowymi towarzyszyły też obserwacje mikroskopowe i badania składu fazowego.

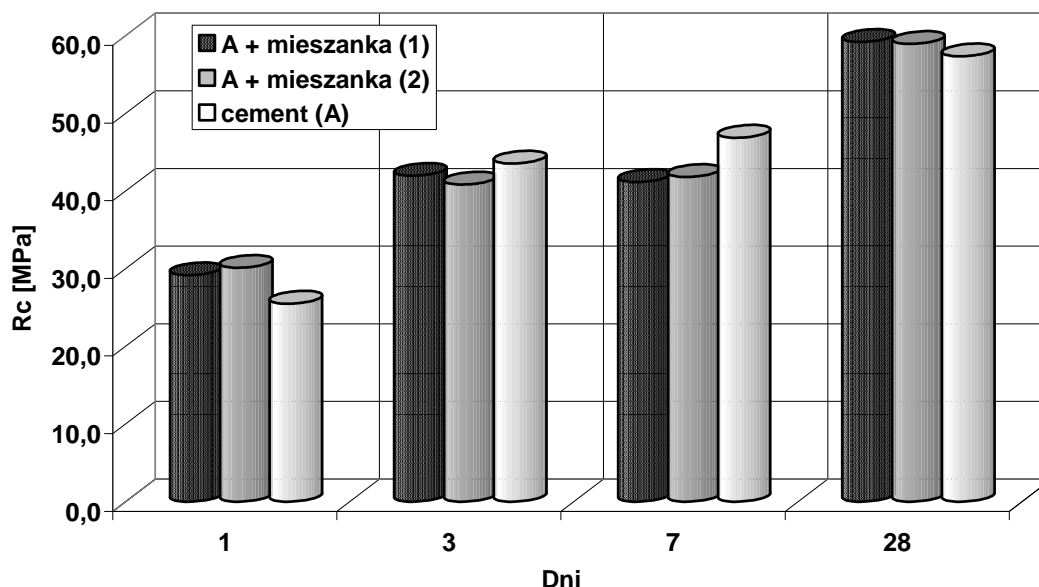
3. Wyniki badań

W pierwszej serii badań mierzono zmiany objętości zapraw sporządzonych z cementu (A) z dodatkiem różnych mieszanek ekspansywnych. Przebieg zmian objętości w czasie pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Przebieg swobodnej ekspansji zapraw z cementu (A) i mieszanek ekspansywnych (12% wag. w spoiwie) sporządzonych z udziałem cementu glinowego (1) i siarczanoglinianu wapnia – kompleksu Kleina (2)

Wyniki testów wytrzymałości na ściskanie, przeprowadzonych po 1, 3, 7 i 28 dniach dojrzewania zapraw pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu (A) i mieszanek ekspansywnych (12% wagowych w spoiwie) sporządzonych z udziałem cementu glinowego (1) i siarczanoglinianu wapnia (2)

Analiza wyników oznaczeń zmian wymiarów liniowych, jak również wyników testów wytrzymałościowych wskazuje na bardzo ściśle podobieństwo efektów praktycznych uzyskanych po wprowadzeniu czynnika ekspansywnego zawierającego cement wysokoglinowy czy też składnik syntetyczny – kompleks Kleina. W dalszych badaniach ograniczono się więc do cementu wysokoglinowego, który dodawano do trzech różnych cementów wspólnie z wytworzonych spiekami anhydrytowo-wapniowym. W pierwszej kolejności sporządzono spoiwa z udziałem 7% i 12% (masowych) czynnika ekspansywnego, określono właściwe ilości wody dla uzyskania konsystencji normowej (wodożądność zaczynów), czasy wiązania, jak również prześledzono zmiany ekspansji swobodnej. Wyniki oznaczeń konsystencji i czasu wiązania podano w tabelicy 2, zmiany objętości zilustrowano wykresami (rysunki 3 i 4).

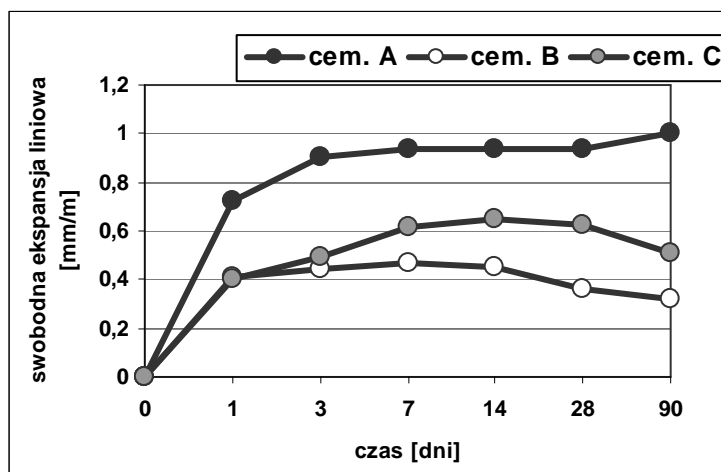
Tablica 2 Właściwa ilość wody i czas wiązania spoiw ekspansywnych

Badana cecha	Materiał					
	Cement (A)		Cement (B)		Cement (C)	
	7% e!	12% e	7% e	12% e	7% e	12% e
w/c	0,28	0,30	0,27	0,27	0,23	0,24
t _p *	2h55'	2h25'	3h35'	1h40'	2h45'	2h15'
t _k *	4h55'	4h05'	4h55'	3h05'	4h00'	3h20'

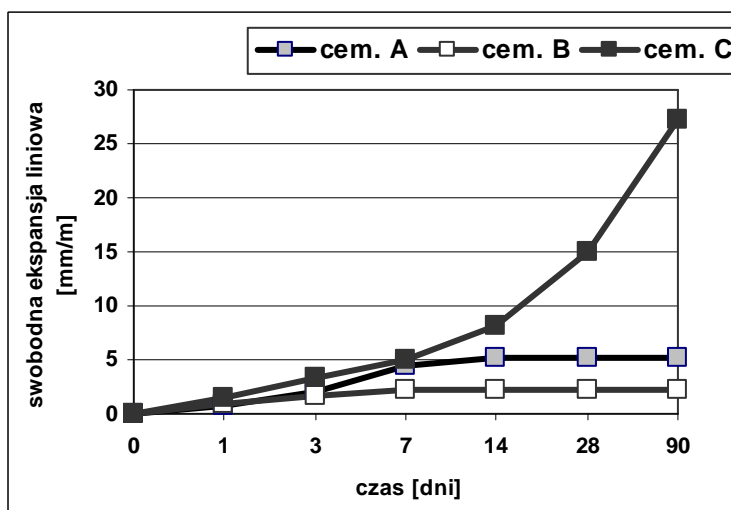
! – czynnik ekspansywny dodawany w ilości 7 lub 12% masy spoiwa

* – czas początku i końca wiązania

Jak można zauważyć, wprowadzenie czynnika ekspansywnego nie powoduje, w zakresie „czasu początku wiązania“, odstępstw od wymagań normowych dla cementów powszechnego użytku w świetle normy europejskiej EN 197-1 czy normy ASTM C-846, chociaż zwiększenie udziału mieszanki w spoiwie wiązanie przyspiesza. Nie ulega też istotnej zmianie dystans czasowy pomiędzy początkiem i końcem wiązania (którego oznaczanie nie jest obecnie obowiązkowe).



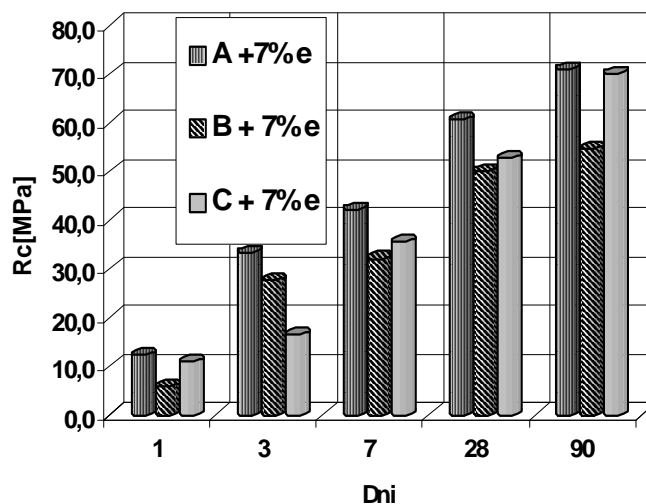
Rys. 3. Przebieg swobodnej ekspansji zapraw z cementów (A), (B) i (C) oraz mieszanki ekspansyjnej z udziałem cementu glinowego (1), stanowiącej 7% wagowych spoiwa. Ekspansję ograniczoną oszacowano zmniejszając wartość ekspansji swobodnej o rząd wielkości [10]



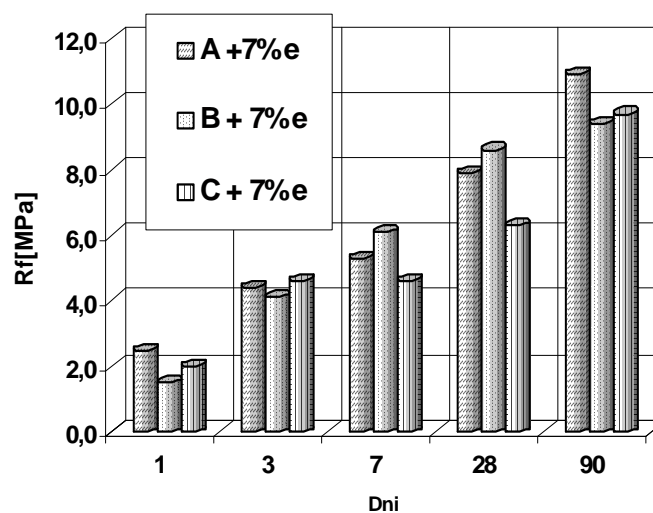
Rys. 4. Przebieg swobodnej ekspansji zapraw z cementów (A), (B) i (C) oraz mieszanki ekspansyjnej z udziałem cementu glinowego (1), stanowiącej 12% wagowych spoiwa. Ekspansję ograniczoną (w %) oszacowano zmniejszając wartość ekspansji swobodnej o rząd wielkości [10]

Można zauważyć, że spoiwa z 7% dodatkiem czynnika ekspansyjnego wykazują niewielką ekspansję, która rozwija się w ciągu początkowych 3 dni twardnienia, a następnie ulega stabilizacji na poziomie od około 0,04% (B) do około 0,1% (A), a zatem wartości ekspansji ograniczonej odpowiadają granicom wyznaczającym przedział dopuszczalnych w normie ASTM C 834-96 wartości. Ekspansja po 28 dniach nie przekracza 115% wartości ekspansji 7-dniowej. Można więc omawiane spoiwa zaklasyfikować jako cementy (słabo) ekspansywne. Spoiwa zawierające 12% składnika ekspansyjnego wykazują znacznie większą ekspansję. O ile spoiwa (A) i (B) wykazują umiarkowany przebieg ekspansji, to znaczy stabilizację zmian objętości po 3–7 dniach twardnienia, to spoiwo (C) wykazuje ciągły przyrost objętości, 3-krotny w ciągu 28 dni, mierzony względem próbki 7 dniowej.

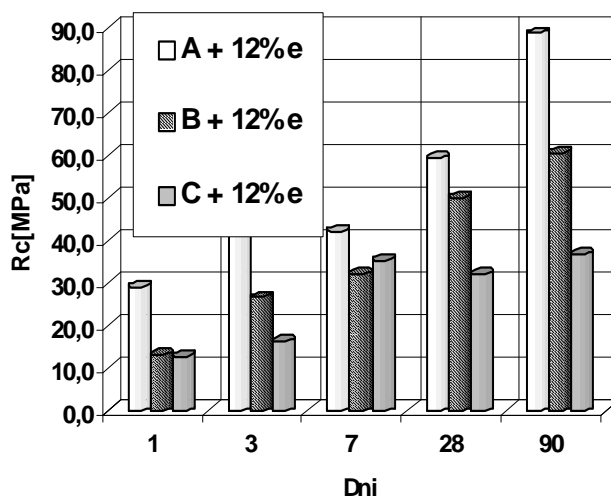
Testy wytrzymałościowe pozwoliły na praktyczną ocenę skutków zmian objętości; przeprowadzono oznaczenia wytrzymałości na ściskanie i zginanie na próbkach dojrzewających nie tylko w standardowym czasie 28 dni, ale również po 1, 3, 7 i 90 dniach twardnienia. Nawiązano w ten sposób do wspomnianej normy ASTM 845-96 i do harmonogramu pomiarów ekspansji. Można zauważyć (rysunki 5–8), że badane spoiwa wykazują stopniowy, na ogół monotoniczny przyrost wytrzymałości w funkcji czasu.



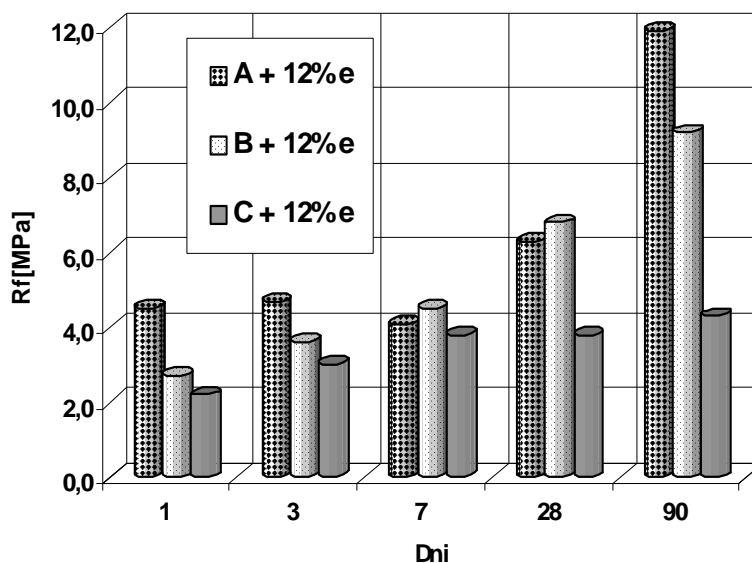
Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementów (A), (B) i (C) i mieszanki ekspansywnej z udziałem spieku anhydrytowo-wapniowego oraz cementu glinowego, stanowiącej 7% wagowych spoiwa



Rys. 6. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zapraw z cementów (A), (B) i (C) i mieszanki ekspansywnej z udziałem spieku anhydrytowo-wapniowego oraz cementu glinowego, stanowiącej 7% wagowych spoiwa

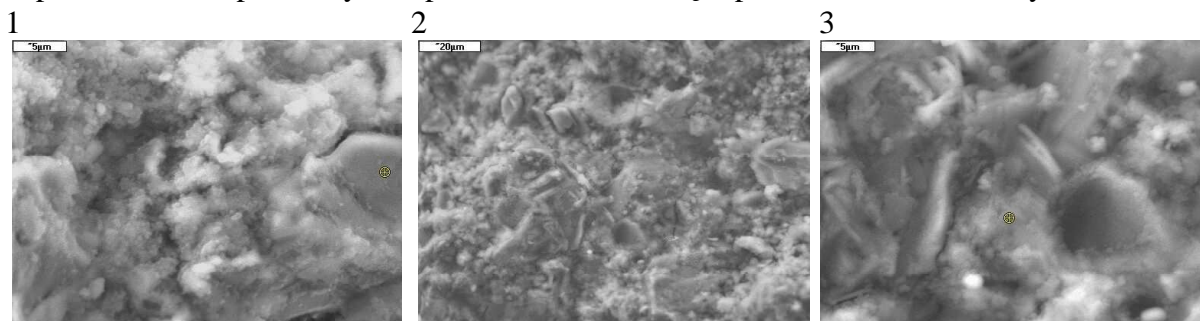


Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementów (A), (B) i (C) i mieszanki ekspansywnej z udziałem spieku anhydrytowo-wapniowego oraz cementu glinowego, stanowiącej 12% wagowych spoiwa



Rys. 8. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu zapraw z cementów (A), (B) i (C) i mieszanki ekspansyjnej z udziałem spoiwa anhydrytowo-wapniowego oraz cementu glinowego, stanowiącej 12% wagowych spoiwa

Pierwsza generalna uwaga, jaka nasuwa się po analizie wyników wytrzymałości na ściskanie: wszystkie badane mieszanki spełniają wymagania odnośnie wytrzymałości dla cementów ekspansyjnych w świetle normy amerykańskiej, która stanowi, że wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach twardnienia nie powinna być mniejsza niż 14, 7 MPa, a po 28 dniach – mniejsza niż 24,5 MPa. Badane zaprawy spełniają również, oprócz mieszanki z cementu (C) z 12% dodatkiem czynnika ekspansyjnego, wymagania dla cementów powszechnego użytku właściwe dla klasy cementu użytego jako matryca cementowa do sporządzenia materiału ekspansyjnego. Wyniki uzyskane dla cementu (A) i (B) wskazują, że zmiany objętości po wprowadzeniu większej ilości dodatku ekspansyjnego (a więc krystalizacja ettringitu) nie wywołały niekorzystnych zmian w mikrostrukturze rzutujących na wytrzymałość. W przypadku cementu z dodatkiem (B) można nawet dopatrzeć się lepszej relacji pomiędzy wytrzymałością na zginanie i ściskanie; dla spoiwa tego wartości wytrzymałości na ściskanie są w niektórych przypadkach stosunkowo wysokie. Wyraźne zmniejszenie wytrzymałości zapraw z cementu (C) nie pozostaje bez związku z postępującą w ciągu 90 dni ekspansją, ale daleko tu do destrukcji materiału. Krystalizujący ettringit jest drobnokrystaliczny, rozproszony w masie materiału i, co stwierdzono metodą rentgenograficzną [11], nie wykazuje przewagi ilościowej w porównaniu do pozostałych zapraw. Mikrostrukturę zapraw zilustrowano na rysunku 9.



Rys. 9. Przykładowe mikrostruktury stwardniałych zapraw z mieszanki (A) (fot.1) oraz (B) (fot. 2, 3). Widoczne duże ziarna piasku i płytki wodorotlenku wapnia. Podstawowy produkt hydratacji (C-S-H + ettringit) zwarty, zbudowany z konglomeratów bardzo drobnych ziarenek

Wydaje się więc, że wytworzone z udziałem czynnika ekspansyjnego spoiwa mogłyby z powodzeniem pełnić funkcję materiałów stosowanych do napraw i prac uszczelniających.

4. Wnioski

1. Mieszanka złożona z cementu glinowego i spieku anhydrytowo-wapniowego otrzymanego z zastosowaniem reagipsu jako materiału wyjściowego z powodzeniem pełni funkcję czynnika ekspansywnego i w zależności od udziału w spoiwie generuje większe lub mniejsze dodatnie zmiany objętości zaczynu/zaprawy.
2. Stosując 7% i 12% dodatek mieszanki złożonej z cementu glinowego i spieku anhydrytowo-wapniowego można wytworzyć, z udziałem standardowych cementów typu CEM I 42,5R, spoiwa spełniające kryteria podane dla cementów ekspansywnych w normie ASTM 845–96.
3. Stosując 7%÷12% dodatku mieszanki można wytworzyć, z udziałem standardowych cementów typu CEM I 42,5R, spoiwa o kontrolowanej wielkości ekspansji spełniające kryteria wytrzymałościowe podane dla tych cementów w normie PN-EN 197-1 dotyczącej cementów powszechnego użytku.

Literatura

1. Kurdowski W.: *Chemia Cementu*. PWN, Warszawa, 1991
2. Muzhen S., Kurdowski W., Sorrentino F.: *Development in non Portland cements*. 9th ICCI, t.1, New Delhi 1992.
3. Król M., Tur W. : *Beton ekspansywny*, Arkady, 1999
4. Mehta P.K., Polivka M. *Expansive cements*. 6th ICCI, t.3, 158–172, Moskwa, 1974
5. Thiel A.: *Praca doktorska*, AGH Kraków 1982
6. Szelaż H.: *Praca doktorska*, AGH Kraków 2008
7. Stok A., Konik Z., Kurdowski W., Małolepszy J.: *Sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej*. Polski patent 187378, 2004
8. Konik Z., Małolepszy J., Roszczynialski W., Stok A.: *Production of expansive additive to portland cement*, *Jour. Eur. Ceram. Soc.* 27, 605–609, 2007
9. ASTM C 845 – 96. *Standard specification for expansive hydraulic cement*
10. Volkov V.V., Kolovski J.D., Janev J.D.: *Effect of activated alunite on expansive cement properties*. 6th ICCI, t.3, 182–187, Moskwa, 1974
11. Konik Z., Małolepszy J., Roszczynialski W., Stok A.: *Wpływ dodatku ekspansywnego na właściwości fizyczne wybranych cementów*, *Cement-Wapno-Beton*, XI/LXXIII, 234–240, 2006

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu nr N N507 450934 (nr AGH:18.18.160.692).