

## **Naprężenia powstające w zaprawach z cementów ekspansywnych. Część 2**

### **Factors governing the stresses appearing in the mortars of expansive cement. Part 2**

#### **1. Wstęp**

W części pierwszej omówiono najważniejsze zagadnienia związane z chemią cementów ekspansywnych opierających się na reakcji powstawania ettringitu. Zagadnieniom tym poświęcono wiele badań, zwłaszcza mechanizmowi ekspansji związanej z powstawaniem ettringitu, jednak problem ten nie został w pełni wyjaśniony, aczkolwiek wyniki ostatnich prac wydają się przemawiać na korzyść hipotezy przypisującej to zjawisko ciśnieniu krystalizacji (S4, T3, T4).

Również wiele zagadnień technologicznych nie jest dostatecznie zbadanych, a do nich można w pierwszym rzędzie zaliczyć czynniki decydujące o szybkości powstawania ettringitu, o wielkości ekspansji oraz o wielkości naprężeń powstających w zaprawach z cementu ekspansywnego. Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że dotychczas brak jest opublikowanych prac badawczych łączących te podstawowe właściwości cementów ekspansywnych z ciśnieniem ekspansji. Właściwości te będą zależały od wzrostu wytrzymałości matrycy z cementu portlandzkiego, a więc od jego składu fazowego i stopnia rozdrobnienia. W pewnym stopniu ten brak danych związanych z czynnikami decydującymi o naprężeniach, które mogą powstawać w zaprawach lub betonach otrzymywanych z cementów ekspansywnych jest zrozumiały, gdyż wiąże on się z metodami technologicznymi, specyficznymi dla poszczególnych wytwórców i nie ogłaszanyymi drukiem.

Celem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia zależności pomiędzy składnikami będącymi źródłem jonów glinianowych, wielkością ich dodatku i stopniem rozdrobnienia, a właściwościami technologicznymi otrzymanego tworzywa, przede wszystkim z wielkością ekspansji i jej ciśnieniem. Badaniem objęto także wpływ stosunku  $SO_3/Al_2O_3$  na te właściwości cementu ekspansywnego.

Te czynniki powinny mieć duży wpływ na szybkość i ilość powstającego ettringitu. Ilość składnika glinonośnego ma bezpośredni wpływ na powstawanie ettringitu bowiem wprowadza do roztworu jony glinianowe. Stopień rozdrobnienia wpływa na szybkość reakcji wody ze składnikiem glinonośnym, jest to bowiem reakcja

#### **1. Introduction**

In the first part of the paper the most important problems concerning chemistry of expansive cements basing on reaction of ettringite formation presented in the literature were discussed. Many investigations were dedicated especially to the mechanism of expansion connected with ettringite formation, however, the problem was not fully elucidated though results of the last works seem to testify for a hypothesis assigning the phenomenon to crystallisation pressure (S4, T3, T4).

Many technological questions are also not satisfactory examined and first of all factors determining the rate of ettringite formation, the expansion scale and stresses magnitude arising in expansive cement mortars. From literature review appears that there are so far no published research works connecting the basic properties of expansive cements with expansion pressure. These properties depend among others of the resistance of Portland cement matrix i.e. on its phase composition and fineness. This lack of informations connecting the stresses in mortars and concretes of expansive cements is comprehensible because it relate to technological methods specific for particular manufacturers and not presented in the papers.

The aim of this work is an attempt to explain dependence between components which are a source of aluminate ions, volume of their addition and grain-size distribution and technological properties of obtained material, first of all magnitude of expansion and its pressure. Influence of the  $SO_3/Al_2O_3$  ratio on expansive cement properties was also examined in these experiments.

These factors should have great influence on the rate and quantity of ettringite formation. The content of aluminium-bearing components influences directly the ettringite formation, because they are the source of aluminate ions. Grain-size distribution influences the rate of aluminium-bearing components hydration, because there are the heterogeneous reactions, which depend of substrates specific surface. Finally the  $SO_3/Al_2O_3$  ratio will determine in the direct way the quantity ettringite formed, by assuring the sulphate ions

heterogeniczna i szybkość rozpuszczania tej fazy będzie rosła z jej powierzchnią właściwą. W końcu stosunek  $SO_3/Al_2O_3$  będzie określał w sposób bezpośredni ilość powstającego ettringitu, wyznaczając stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu. Gdy stężenie to spadnie poniżej iloczynu rozpuszczalności ettringitu to zacznie powstawać monosiarczan, a dalsze zmniejszenie tego stężenia spowoduje krystalizację hydratów glinianów wapniowych.

## 2. Materiały stosowane w badaniach

Zaczyny do badań ekspansji sporządzano z następujących składników:

- cementu nie zawierającego glinianu trójwapniowego, uzyskanego przez zmielenie specjalnego klinkieru przemysłowego, bez dodatku gipsu, zwanego w dalszej części pracy matrycą cementową,
- glinianu monowapniowego uzyskanego przez prażenie mieszaniny węglanu wapniowego ( $CaCO_3$ ) i wodorotlenku glinu ( $Al(OH)_3$ ), oba składniki o stopniu czystości cz.d.a. Po wymieszaniu składników formowano z otrzymanej mieszaniny pod małym ciśnieniem pastylki, które poddawano wstępnie dekarbonatyzacji w temperaturze  $900^\circ C$  w czasie 30 minut, a następnie prażono w piecu laboratoryjnym w temperaturze  $1400^\circ C$  przez 2 godziny. Prażenie powtarzano dwukrotnie, z pośrednim mieleniem próbek,
- kompleksu Kleina ( $C_4A_3\bar{S}$ ), uzyskanego przez prażenie mieszaniny węglanu wapniowego, wodorotlenku glinu i siarczanu wapnia ( $CaSO_4$ ), wszystkie składniki o stopniu czystości cz.d.a. Zastosowana metoda syntezy była taka sama jak w przypadku syntezy CA, jedynie temperatura końcowego prażenia wynosiła w tym przypadku  $1300^\circ C$
- gipsu z odsiarczania spalin,
- tlenku wapnia, otrzymanego przez wyprażenie wodorotlenku wapnia, o stopniu czystości cz.d.a., w  $1400^\circ C$  przez 1 godzinę.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY KLINKIERU W % MASOWYCH  
CHEMICAL COMPOSITION OF CLINKER IN % MASS

Strata prażenia Loss of ignition	0,13%
$SiO_2$	22,40%
$CaO$	65,04%
$MgO$	0,91%
$Fe_2O_3$	6,52%
$Al_2O_3$	4,03%
$SO_3$	0,15%
$CaO_{(w)}$	0,17%
$Na_2O$	0,21%
$K_2O$	0,13%
$Na_2O_e$	0,30%
Reszta-Residue	0,01%

concentration in the liquid phase of the paste. If the concentration of these ions will decrease below ettringite solubility, monosulphate will start to form and further decreasing of the concentration will even cause crystallization of calcium aluminate hydrates.

## 2. Materials used in experiments

Mortars for investigation are prepared from the following components:

- cement without tricalcium aluminate, obtained by grinding of special industrial clinker, without gypsum addition, called in the continued part of the present work cement matrix,
- monocalcium aluminate obtained by calcination of the mixture of calcium carbonate and aluminium hydroxide, both components with grade of purity “analytically pure”, in laboratory furnace at the temperature of  $1400^\circ C$ ,
- Klein complex ( $C_4A_3\bar{S}$ ), obtained by calcination of mixture of calcium carbonate, aluminium hydroxide and calcium sulphate, all components “analytically pure”, at  $1300^\circ C$ ,
- gypsum from gas desulphurization,
- calcium oxide, obtained by calcination of calcium hydroxide “analytically pure”, at  $1400^\circ C$ .

Chemical composition of clinker and its mineral composition calculated with Bogue method were presented in Tables 1 and 2.

As the experiments show clinker ground without gypsum to the specific surface  $250\text{ m}^2/\text{kg}$  gives cement CEM I 32.5.

The fineness of remaining components of expansive cements was the following:

- gypsum from gas desulphurization;  $400\text{ m}^2/\text{kg}$ ,
- Klein complex was ground to three specific surfaces: 200, 300 and  $400\text{ m}^2/\text{kg}$ ,
- monocalcium aluminate (CA) was ground also to three specific surfaces: 200, 300 and  $400\text{ m}^2/\text{kg}$ ,
- calcium oxide was composed of grains smaller than  $60\text{ }\mu\text{m}$ .

Fineness of gypsum and calcium oxide used in expansive cement investigations was kept on constant level.

Four series of cements, in which matrix was always cement without  $C_3A$  ground to the three specific surfaces: 150, 250 and  $350\text{ m}^2/\text{kg}$ , were prepared:

1. Cements with variable Klein compound content, gypsum and calcium oxide, in which specific surface of Klein complex was changing as follows:  $200\text{ m}^2/\text{kg}$ ,  $300\text{ m}^2/\text{kg}$  and  $400\text{ m}^2/\text{kg}$ ;
2. Cements consisting of variable monocalcium aluminate addition, gypsum and calcium oxide, whereas specific surface of monocalcium aluminate was changing: from 200, 300 to  $400\text{ m}^2/\text{kg}$ ;
3. Cement containing smaller gypsum/Klein complex ratio and variable quantity of  $CaO$  comparing with binders composition mentioned in point 1;

Skład chemiczny klinkieru i obliczony metodą Bogue'a jego skład mineralny, podano w tablicach 1 i 2.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MINERALNY KLINKIERU W %  
MINERAL COMPOSITION OF CLINKER IN %

C <sub>3</sub> S	58
C <sub>2</sub> S	20
C <sub>3</sub> A	0
C <sub>4</sub> AF	20
free CaOw	0,2

Jak wykazały badania klinkier zmielony do powierzchni 250 m<sup>2</sup>/kg, bez dodatku gipsu dawał cement klasy CEM I 32,5.

Tablica 3 / Table 3

PRZYKŁADOWE SKŁADY CEMENTÓW EKSPANSYWNYCH Z KOMPLEKSEM KLEINA  
EXAMPLES OF COMPOSITIONS OF EXPANSIVE CEMENTS WITH KLEIN COMPLEX

Cement ekspansywny Expansive cement nr	Skład cementu ekspansywnego/Expansive cement composition, %				Rozdrobnienie składników Fineness of components, m <sup>2</sup> /kg	
	Matryca cementowa Cement matrix	Kompleks Kleina Klein complex (C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄)	Gips dwuwodny Gypsum	Wapno Lime (CaO)	Kompleks Kleina Klein complex (C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄)	Matryca cementowa Cement matrix
1	76	6	15	3	200	250
2	76	6	15	3	300	250
3	76	6	15	3	400	250
4	77	6	13	4	300	250
5	80	6	14	0	300	250
6	83	7	10	0	300	250
7	79	7	10	4	300	250

Rozdrobnienie pozostałych składników cementów ekspansywnych było następujące:

- gips z odsiarczania spalin, S = 400 m<sup>2</sup>/kg,
- kompleks Kleina (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄) rozdrobniono do trzech powierzchni właściwych: 200 m<sup>2</sup>/kg, 300 m<sup>2</sup>/kg i 400 m<sup>2</sup>/kg.
- glinian monowapniowy (CA) identycznie jak kompleks Kleina, rozdrobniono także do trzech powierzchni właściwych: 200, 300 i 400 m<sup>2</sup>/kg,
- Tlenek wapnia, złożony był z ziaren mniejszych od 60 μm.

Stopień rozdrobnienia gipsu dwuwodnego i tlenku wapnia stosowanych w badaniach cementów ekspansywnych utrzymywano na jednakowym poziomie.

Przygotowano cztery warianty spoiw, w których matrycę stanowił zawsze cement bez C<sub>3</sub>A, zmielony do trzech powierzchni właściwych 150, 250, 350 m<sup>2</sup>/kg.

1. Spoiwo składające się ze zmiennej ilości kompleksu Kleina, gipsu dwuwodnego i tlenku wapniowego, przy czym powierzchnia właściwa kompleksu Kleina zmieniała się następująco: 200, 300, 400 m<sup>2</sup>/kg.
2. Spoiwo składające się ze zmiennej ilości glinianu monowapnio-

4. Cement containing smaller gypsum/monocalcium aluminate ratio and variable quantity of calcium oxide comparing with binders composition quoted in point 3;

Examples of cement compositions and finenesses of components were presented in Table 3.

### 3. Methods of investigation

Goal of investigations covered the examination of the three properties of pastes or mortars:

- Semi-quantitative X-ray measurements of ettringite content after 1, 4, 24, 36 and 60 h of hydration, in selected pastes.

- Measurements of standard mortar samples expansion, but with w/c ratio 0.27 in order to obtain thick-plastic consistency. Mortars were stored for 7 days in water and then in air with humidity close to 100%, in both cases at temperature 20°C.
- Measurements of strains in mortar samples, placed in apparatus restraining their expansion in three directions x, y, z. Composition of mortars used for these measurements was the following: cement 300 g, standard sand 300 g, water 80 ml, thick-plastic consistency.

For X-ray measurements pastes with w/c ratio 0.5 and cured in air with humidity close to 100%, at temperature of 20°C were used. Ettringite peak for d = 973 pm was selected to analysis and its relative intensity was compared in relation to fluorite peak with d = 315 pm, which was an internal standard.

Figure 1 shows a specially constructed device used for measuring stresses arising in expansive cement samples. It was made from stainless steel and bars, constructing dynamometric frame from steel 1H18N9T. The apparatus restrains expansion of samples in three directions x, y, z, thereby there is no possibility of their destruction even if stretch stress exceeds their resistance. Stresses

wego, gipsu dwuwodnego i CaO, równocześnie powierzchnia właściwa glinianu monowapniowego miała następujące wartości: 200, 300, 400 m<sup>2</sup>/kg.

3. Spoiwo zawierające mniejszy stosunek gips/kompleks Kleina i zmienną ilość CaO, w stosunku do składu spoiw podanych w punkcie 1.
4. Spoiwo zawierające mniejszy stosunek gips/glinian monowapniowy i zmienną ilość tlenku wapniowego, w stosunku do składu spoiw podanych w punkcie 3.

Przykładowy skład spoiw oraz stopnie rozdrobnienia składników podano w tablicy 3.

### 3. Metody badań

Zakres badań obejmował określenie trzech właściwości zaczynów lub zaprawy:

- Półościowy pomiar rentgenograficzny zawartości ettringitu po 1, 4, 24, 36 i 60 godzinach hydratacji, w wybranych zaczynach.
- Pomiar rozszerzalności próbek zaprawy normowej, jednak o stosunku w/c wynoszącym 0,27, w celu uzyskania konsystencji gęstoplastycznej. Zaprawy przechowywano przez 7 dni w wodzie, a następnie w powietrzu o wilgotności 100%, w obu przypadkach w temperaturze 20°C,
- Pomiar naprężenia powstającego w próbkach zaprawy, umieszczonej w aparacie ograniczającym w trzech kierunkach x, y, z, jej rozszerzalność. Skład zapraw które służyły do pomiaru naprężenia był następujący: cement 300 g, piasek normowy 300 g, woda 80 ml, konsystencja gęstoplastyczna

Do pomiarów rentgenowskich stosowano zaczyny o wskaźniku w/c wynoszącym 0,5 które dojrzewały w powietrzu o wilgotności względnej bliskiej 100%, w temperaturze 20°C. Do analizy wybrano refleks ettringitu, odpowiadający wartości  $d = 973$  pm i porównywano jego względną intensywność w stosunku do linii fluorytu o  $d = 315$  pm, który stanowił wzorzec wewnętrzny. Dodatek fluorytu wynosił 10% masowych. Po odpowiednim czasie przerywano hydratację przemywając zaczyny acetonem oraz eterem i susząc w 40°C, w atmosferze wolnej od CO<sub>2</sub>.

Do pomiarów naprężeń powstających w próbkach cementu ekspansyjnego zastosowano specjalnie skonstruowany aparat, który pokazano na rysunku 1. Został on wykonany ze stali nierdzewnej, a pręty stanowiące ramkę dynamometryczną ze stali 1H18N9T. Aparat ten ogranicza ekspansję próbek w trzech kierunkach x, y, z, w związku z czym nie ma możliwości ich zniszczenia, nawet wtedy gdy naprężenie rozciągające przekracza jej wytrzymałość. Naprężenia są więc mierzone nawet w przypadku, gdy próbki nie mające takich ograniczeń ulegają zniszczeniu.

Na podstawie pomiarów odkształceń urządzeń dynamometrycznych wylicza się naprężenia w próbce zaprawy, wyrażone w MPa.

are therefore measured even in the case when samples without such constraints disintegrate.

On the ground of strain measurements of dynamometric devices, stresses in mortar sample in MPa are calculated.

## 4. Results of tests

### 4.1. Testing of pastes and mortars from expansive cements containing Klein complex with specific surface 200, 300 and 400 m<sup>2</sup>/kg

Results of X-ray measurements of ettringite content in expansive cement pastes can be summarized as follows: the ettringite content is slightly increasing with rising Klein complex addition. However, there is good dependence of expansion from the Klein complex content with specific surface equal 200 m<sup>2</sup>/kg [Fig. 2]. It proves indirectly that higher quantity of ettringite is formed in these samples.

Relation of gypsum to Klein complex in these cements was close to stoichiometry of ettringite.

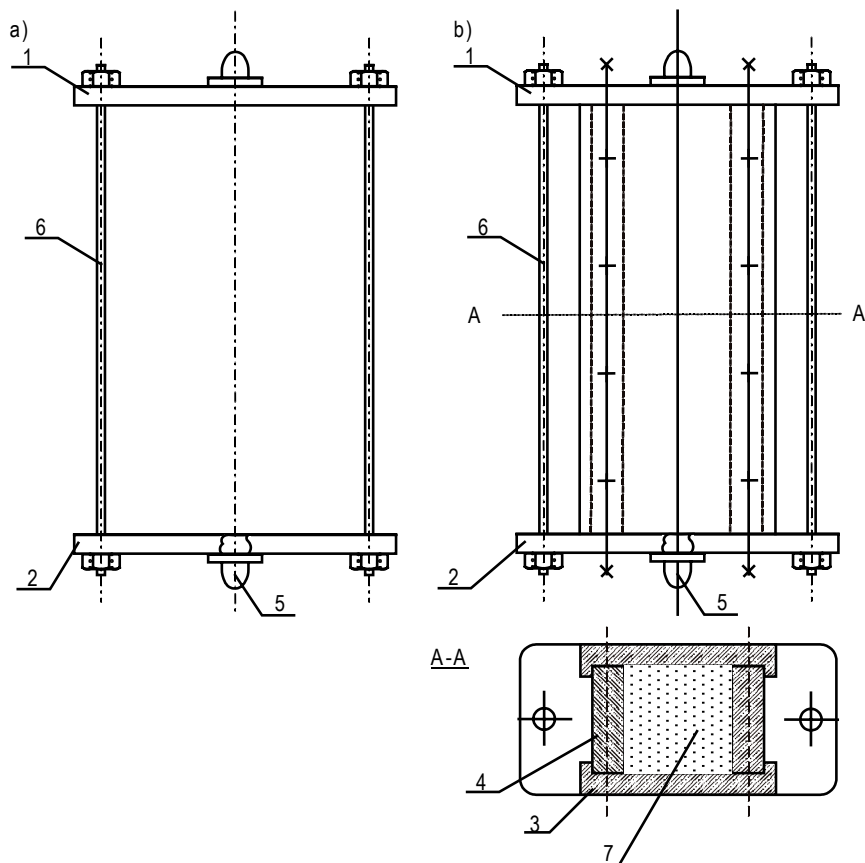
Results of semi-quantitative measurements of ettringite content in paste can be summarized in the following way: ettringite content increases slightly with increasing of Klein complex addition to expansive cement. In case of Klein complex with specific surface equal 300 m<sup>2</sup>/kg there is no correlation between its addition and X-ray ettringite content in the samples. Such correlation is good for Klein complex of specific surface equal 400 m<sup>2</sup>/kg [Fig.4]. There is also a good correlation: Klein complex content – expansion [Fig. 2]. It testifies indirectly that larger quantity of ettringite is formed in samples containing more Klein complex.

All mortars from expansive cement with Klein complex to gypsum ratio close to stoichiometry of ettringite disintegrated between 9 and 14 day of curing in the air. However, the mortar with the highest addition of Klein complex equal to 8% showed stress exceeding slightly 2.7 MPa.

### 4.2. Investigation of pastes and mortars from expansive cements containing monocalcium aluminate with specific surface 200, 300 and 400 m<sup>2</sup>/kg

Results of X-ray determination of ettringite content in pastes from expansive cement containing CA with the specific surface equal 200 m<sup>2</sup>/kg were not shown its increasing with rise of this additive. However, in case of CA with specific surface equal 300 m<sup>2</sup>/kg this dependence was clear.

In the case of mortars from expansive cements with addition of CA and gypsum in quantity equal to ettringite stoichiometry, destruction of the sample bars equal took place very quickly, already after 3 to 4 days of curing in water. However, the stresses formed in the mortars have the values 2.7, 3.1, and 3.4 MPa respectively for CA with specific surface 200, 300 and 400 m<sup>2</sup>/kg. The stresses



Rys. 1. Ramka dynamometryczna (a) i urządzenie dynamometryczne (b) o wymiarach 40x40x160 mm do badania naprężeń w próbkach z cementu ekspansywnego; 1, 2 - podstawa górna i dolna, 3 - płyty czołowe, 4 - płyty boczne, 5 - bolce pomiarowe, 6 - pręty oporowe, 7 - próbka

Fig. 1. Dynamometric frame (a) and dynamometric device (b) with dimensions 40x40x160 mm for investigations of stresses in expansive cement samples 1, 2 – upper and lower base; 3 – front boards, 4 – side boards, 5 – measuring bolts, 6 – resistance bars, 7 – sample

## 4. Wyniki badań

### 4.1. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 200, 300 i 400 m<sup>2</sup>/kg

Stosunek gipsu do kompleksu Kleina w tych cementach był bliski stechiometrii powstawania ettringitu.

Wyniki ilościowych pomiarów rentgenograficznych zawartości ettringitu w zaczynach można podsumować następująco: zawartość ettringitu ulega nieznacznemu zwiększeniu wraz ze wzrostem dodatku kompleksu Kleina. Jednak w przypadku rozdrobnienia kompleksu Kleina wynoszącego 300 m<sup>2</sup>/kg brak zależności pomiędzy ilością tego dodatku a udziałem w próbkach ettringitu. Jest ona z kolei dobra w próbkach zawierających kompleks Kleina o powierzchni 400 m<sup>2</sup>/kg [rysunek 3]. Natomiast występuje dobra zależność ekspansji od zawartości kompleksu Kleina o rozdrobnieniu 200 m<sup>2</sup>/kg [rysunek 2]. Świadczy to pośrednio o tworzeniu się większej ilości ettringitu w próbkach bogatszych w kompleks Kleina. Zanotowano także znaczny przyrost intensywności refleksu ettringitu od stopnia rozdrobnienia kompleksu Kleina [rysunek 4].

Wszystkie zaprawy z cementów ekspansywnych z kompleksem Kleina i dodatkiem gipsu w stosunku bliskim stechiometrycznemu

zwiększyły się znacznie wraz z rosnącą powierzchnią właściwą CA. Warto wspomnieć, że naprężenia w zaprawie z cementu ekspansywnego zawierającego 6% CA są bardzo bliskie naprężeniom w zaprawie z 8% CA.

W związku z destrukcją próbek zapraw z dodatkiem gipsu odpowiadającym stechiometrii ettringitu, cement ekspansywny został przygotowany z mniejszą ilością gipsu. Jego skład był następujący: CA 6%, gips 7%, CaO 4%, CA o stopniu drobnienia równym 300 m<sup>2</sup>/kg i macierzy 250 m<sup>2</sup>/kg. Dodatek gipsu wynosił 35% stechiometrii ettringitu. Wyniki wyznaczenia zawartości ettringitu w zaprawie wykazały, że jest ona znacznie niższa i jednocześnie powstała pewna ilość monosulfatu. Pomiar naprężenia dał wartość 1,64 MPa, która była znacznie niższa niż w zaprawach z cementu o wyższym udziale gipsu. Ekspansja była umiarkowana i równała się około 28 mm/m po 28 dniach.

Widać z wyników eksperymentalnych, że podstawowe właściwości cementów ekspansywnych zależą w znacznym stopniu od stosunku gipsu/CA. Zmniejszenie tego stosunku do 35% stechiometrii ettringitu powoduje zmniejszenie zawartości ettringitu w próbkach i powstanie monosulfatu. Ponadto naprężenia w próbkach są znacznie niższe i wynoszą około 50% wartości naprężenia w próbkach, w których stosunek gipsu/CA jest równy stechiometrii ettringitu.

odpowiadającemu powstawaniu ettringitu uległy rozpadowi pomiędzy 9 a 14 dniem dojrzewania w powietrzu. Równocześnie zaprawa z cementu ekspansywnego z największym dodatkiem kompleksu Kleina wynoszącym 8%, wykazała naprężenie przekraczające nieznacznie 2,7 MPa. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia kompleksu Kleina w zakresie 200 – 300 m<sup>2</sup>/kg nie powoduje przyrostu naprężeń w próbkach. Także naprężenia zmierzone w próbach z dodatkiem kompleksu Kleina o powierzchni 400 m<sup>2</sup>/kg osiągały w przybliżeniu taki sam poziom jak w próbce z tym dodatkiem o powierzchni 200 m<sup>2</sup>/kg.

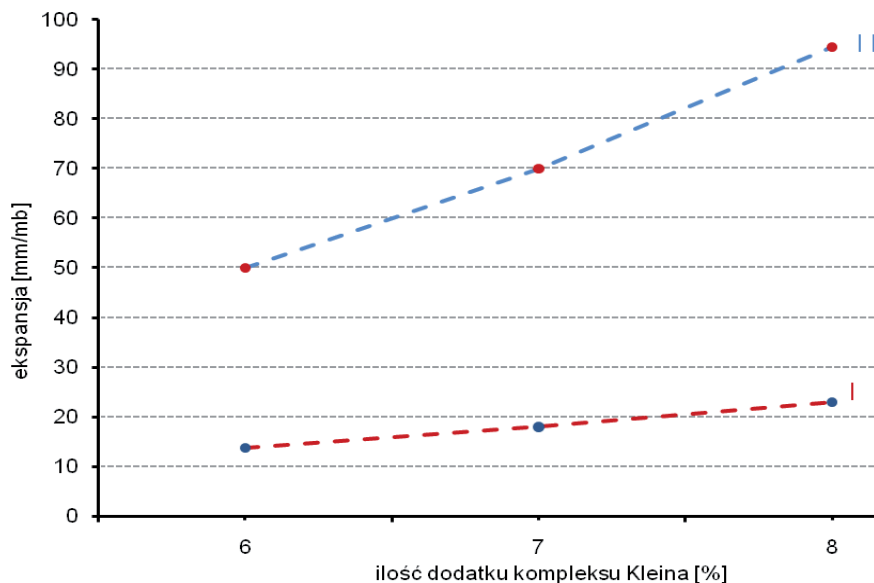
W próbkach zaczynów zawierających dodatek kompleksu Kleina o powierzchni 400 m<sup>2</sup>/kg ilość ettringitu wyraźnie rośnie ze wzrostem tego dodatku [rysunek 3]. Występuje także zależność intensywności refleksu ettringitu od powierzchni kompleksu Kleina [rysunek 4].

#### 4.2. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni właściwej 200, 300 i 400 m<sup>2</sup>/kg

Badania zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych zawierających CA o powierzchni 200 m<sup>2</sup>/kg nie wykazały jego wzrostu przy rosnącej ilości tego dodatku. Natomiast w przypadku dodatku CA o powierzchni 300 m<sup>2</sup>/kg zależność taka była wyraźna.

W przypadku zapraw z cementów ekspansywnych z dodatkiem CA i gipsu w ilości odpowiadającej stechiometrii powstawania ettringitu rozpad beleczek nastąpił bardzo szybko, już po 3 do 4 dni dojrzewania w wodzie. Natomiast naprężenia osiągnęły wartości odpowiednio 2,7; 3,1 i 3,4 MPa kolejno dla powierzchni 200, 300 i 400 m<sup>2</sup>/kg. A więc naprężenia wzrastały bardzo znacznie w zależności od powierzchni właściwej glinianu jednowapniowego. Można zauważyć, że naprężenia powstające w zaprawie z ementu ekspansywnego zawierającego 6% CA są bardzo zbliżone do zapraw z cementu ekspansywnego z 8% dodatkiem kompleksu Kleina.

W związku z rozpadem próbek zaczynów z dodatkiem gipsu odpowiadającym stechiometrii powstawania ettringitu, sporządzono cement ekspansywny z mniejszą ilością gipsu. Jego skład był następujący: CA 6%, gips 7%, CaO 4%, stopień rozdrobnienia CA 300 m<sup>2</sup>/kg i matrycy 250 m<sup>2</sup>/kg, przy czym ilość gipsu stanowiła tylko 35% dodatku odpowiadającego stechiometrii ettringitu. Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynie z tego cementu wykazały, że była ona znacznie mniejsza, a równocześnie pojawił się monosiarczan. Zmierzone naprężenie wyniosło 1,6 MPa i było znacznie mniejsze od naprężenia zaprawy z cementu o większej zawartości gipsu. Ekspansja była umiarkowana i wyniosła około 28 mm/m, po 28 dniach.



Rys. 2. Zależność ekspansji (po 4 dniach – I, po 7 dniach – II) od ilości kompleksu Kleina (S=200 m<sup>2</sup>/kg)

Fig. 2. Dependence of expansion (after 4 days – I, after 7 days – II) from Klein complex addition (S = 200m<sup>2</sup>/kg)

#### 4.3. Testing of pastes and mortars from expansive cements with small content of gypsum

In relation with the destruction of mortar samples containing addition of gypsum corresponding to ettringite stoichiometry, series of expansive cements were prepared with Klein complex addition and with less gypsum content. Addition of gypsum was about three times less than former content.

As appears from the experimental data lower addition of gypsum caused significant decrease of ettringite content, and simultaneously considerable amounts of monosulphate was formed. Expansion in mortars was also smaller, on the level of 1.2 mm/m after 35 days of air curing in case of the mortar from cement containing 8% of Klein complex, 5% of gypsum and 5% of CaO. However, the increase of Klein complex content to 9%, but with the same addition of remaining additives, gives higher expansion equal about 3.8 mm/m after 29 days of air curing. Simultaneously stresses in the last mortar were small, about 0.41 MPa.

### 5. Discussion of investigation results

The X-ray ettringite measurements have shown that the Klein complex or monocalcium aluminate addition increase does not influence highly on quantity of ettringite formed during 60 hours. With hydration development of expansive cements X-ray ettringite content increases only slightly with rise of Klein complex addition in the interval of 6 to 8%. However, in the pastes from cements with Klein complex/gypsum ratio corresponding to ettringite stoichiometry process of this phase formation proceeds longer, beyond measuring limit equal 60 hours. It appears from expansion measurements of tested samples, which was increasing continuously to 9 days of curing [Fig. 2]. Simultaneously there is a very good

Z uzyskanych wyników wyraźnie widać, że podstawowe własności cementu ekspansywnego zależą w znacznym stopniu od stosunku gips/CA. Zmniejszenie tego stosunku do 35% stechiometrii ettringitu daje znaczne zmniejszenie ilości tej fazy w próbkach kosztem powstania monosiarczanu. Także naprężenia wytworzone w próbkach są znacznie mniejsze i wynoszą około 50% jego wartości w porównaniu ze stosunkiem gips/CA odpowiadającym stechiometrii ettringitu.

#### 4.3. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych z małą zawartością gipsu

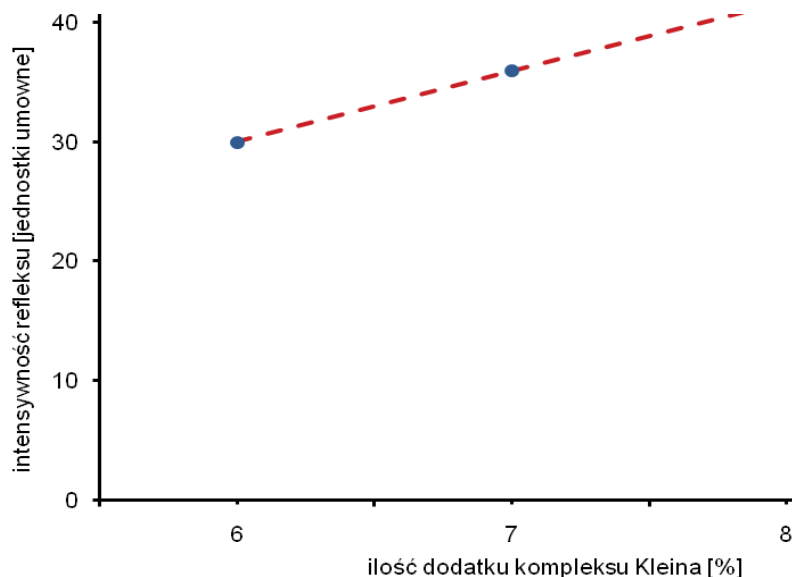
W związku z rozpadem próbek zapraw, które zawierały dodatek gipsu odpowiadający stechiometrii ettringitu, przygotowano serię cementów ekspansywnych z dodatkiem kompleksu Kleina oraz z mniejszą zawartością gipsu. Dodatek gipsu był około trzykrotnie mniejszy od poprzedniej zawartości.

Jak wynika z pomiarów mniejszy dodatek gipsu spowodował znaczny spadek zawartości ettringitu, jednocześnie pojawiło się sporo monosiarczanu. Równocześnie ekspansja była znacznie mniejsza i wyniosła około 1,2 mm/m po 35 dniach dojrzewania w powietrzu w przypadku zaprawy z cementu zawierającego 8% kompleksu Kleina, 5% gipsu i 5% CaO. Natomiast zwiększenie dodatku kompleksu Kleina do 9% przy tym samym poziomie innych dodatków dało większą ekspansję wynoszącą około 3,8 mm/m po 29 dniach dojrzewania w powietrzu. Równocześnie naprężenie w tej ostatniej zaprawie było małe i wyniosło 0,41 MPa.

### 5. Dyskusja wyników badań

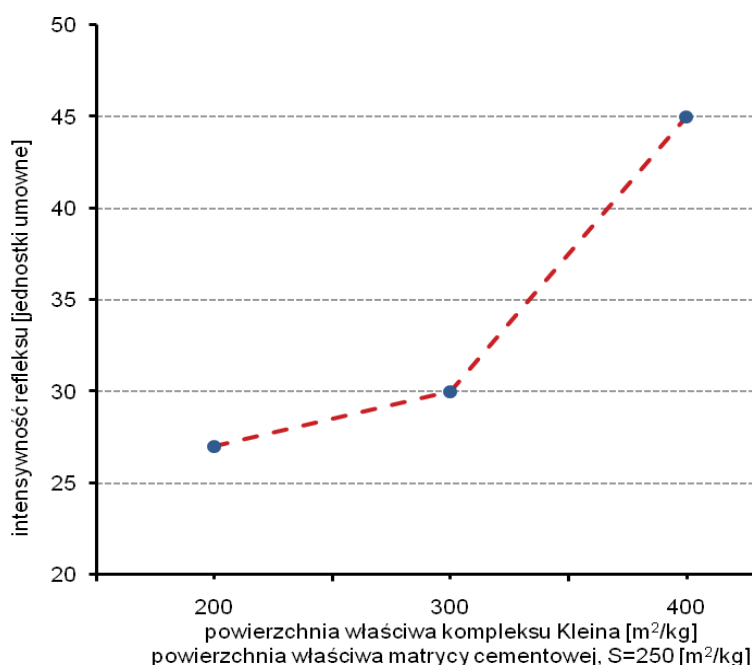
Badania zawartości ettringitu pokazują, że zwiększenie dodatku kompleksu Kleina, lub monoglinianu wapnia nie wywiera dużego wpływu na ilość powstającego ettringitu w okresie do 60 godzin. W miarę hydratacji cementów ekspansywnych zawartość ettringitu w zaczynie oznaczana rentgenograficznie ulega tylko nieznacznemu zwiększeniu ze wzrostem dodatku kompleksu Kleina, w przedziale od 6 do 8%. Jednak w zaczynach z tych cementów, w których stosunek kompleks Kleina/gips odpowiada stechiometrii ettringitu, proces powstawania tej fazy przebiega dłużej, poza granicę pomiarową, wynoszącą 60 godzin. Wynika to z pomiarów rozszerzalności badanych próbek, która wzrastała nieprzerwanie do 9 dni dojrzewania [rysunek 2]. Równocześnie występuje bardzo dobra zależność rozszerzalności zaprawy od ilość dodatku kompleksu Kleina.

Analogiczne spostrzeżenia można także poczynić w przypadku serii cementów ekspansywnych z dodatkiem glinianu monowapniowego. Stanowi to potwierdzenie opinii wielu autorów, którzy wskazywali na brak korelacji ekspansji zaprawy z ilością powstającego



Rys. 3. Zależność: intensywności refleksu ettringitu (973 pm) od dodatku kompleksu Kleina o powierzchni 400 m<sup>2</sup>/kg

Fig. 3. Correlation: ettringite reflex intensity (973 pm) – addition of Klein complex



Rys. 4. Zależność: intensywności refleksu ettringitu 973 pm od stopnia rozdrobnienia kompleksu Kleina

Fig. 4. Correlation: ettringite reflex intensity (973 pm) – Klein complex fineness

dependence between expansion of mortar and quantity of Klein complex addition.

Similar observations can be also made in the case of series of expansive cements with addition of the monocalcium aluminate. It is a confirmation of many authors opinion who pointed no correlation between the quantity of the ettringite formed and expansion (K2, F1).

In the view of these results the observation can be made that we have no precise method enabling the quantitative measurement of ettringite. There are many papers in literature, indicating the

ettringitu oznaczanego rentgenograficznie (K2, F1). Potwierdzają to wszystkie wyniki pomiarowe.

W tym świetle nasuwa się spostrzeżenie, że nie mamy precyzyjnej metody pozwalającej na ilościowy pomiar ettringitu. Jest na ten temat szereg doniesień w literaturze, które wskazują na brak korelacji wiążącej ekspansję z ilością oznaczanego rentgenograficznie ettringitu (K2, C5, F1). Wieker (W2) zastosował w tym celu termiczną analizę różnicową. Koincydencja ettringitu i fazy C-S-H na krzywych DTA nie ułatwia jednak zadania i wymaga zastosowania specjalnych metod pomiarowych. Rentgenografia nie jest także w tym przypadku dobrą metodą, nie pozwala bowiem, ze względów oczywistych, wykryć amorficznego ettringitu. Natomiast jak wykazał ostatnio Sherrer (S3), o czym już wspomniano, to właśnie maleńkie kryształki ettringitu – nie większe od 100 nm, tworzące się w porach o tej samej wielkości, mają decydujący wpływ na ekspansję. Od dawna panował pogląd, że im mniejsze kryształki ettringitu tym większa ekspansja (R2, M2). Natomiast jasno wynika z przeprowadzonych doświadczeń, że im większa zawartość ettringitu tym większa ekspansja i powstające naprężenia. Istnieje bowiem zależność: dodatek gipsu – ekspansja, dodatek czynnika ekspansyjnego – ekspansja, w końcu w tym szeregu ustawić trzeba także wpływ dodatku wapna, w przypadku kompleksu Kleina.

Jak widać z analizy wyników stosowanie dużego stosunku gips/kompleks Kleina lub gips/CA daje szybki przyrost naprężeń. Prowadzi to do stosunkowo szybkiego zniszczenia próbek zaprawy, często po kilku dniach przechowywania w wodzie. Wynika stąd, że stosunek gips/kompleks Kleina odpowiadający stechiometrycznemu stosunkowi w ettringicie powoduje zniszczenie próbek. Wiadomo jednak, że powstawanie ettringitu wymaga dużej wilgotności środowiska, w którym dojrzewa zaczyn lub zaprawa. Z tego względu zaprawa z takiego cementu ekspansyjnego będzie się zachowywała zupełnie inaczej w przypadku dojrzewania w powietrzu o około 60% wilgotności względnej. Przeprowadzono takie doświadczenie umieszczając zaprawę z kilku cementów w powietrzu o takiej wilgotności. Próbkę tych zapraw wykazały dobre właściwości i osiągnęły nieznaczną ekspansję po 28 dniach dojrzewania w powietrzu, która wyniosła od około 0,15 mm/m do 0,70 mm/m, a równocześnie naprężenia miały duże wartości od około 2 do 2,6 MPa. Wskazuje to na celowość stosowania większego stosunku gips/kompleks Kleina w przypadku cementów ekspansyjnych, które będą stosowane do wykonywania zapraw lub betonów, znajdujących się w suchych warunkach. Może to dotyczyć na przykład napraw uszkodzonych elementów betonowych, znajdujących się powyżej poziomu gruntu. Taki beton z cementu o mniejszym stosunku gips/kompleks Kleina może wykazywać niewielki skurcz, bowiem ilość powstałego ettringitu będzie za mała.

Po omówieniu zagadnień dotyczących ekspansji przejdziemy z kolei do problemu naprężeń. Zależności związane z naprężeniami, dotyczące cementów z dodatkiem kompleksu Kleina pokazano na rysunkach 5 i 7 do 11 a z dodatkiem glinianu monowapniowego na rysunkach 12 - 15.

lack of correlation linking expansion with the quantity of ettringite found by X-ray (K2, C5, F1). Wieker (W2) used DTA for these measurements. Coincidence of ettringite and C-S-H phase peaks on DTA curves does not make the problem easy and it requires the special measuring methods. X-ray is also not a good method in case of amorphous ettringite. However, as recently Sherrer (S3), has stated, there are just the tiny ettringite crystals – not exceeding 100 nm, formed in the pores of the same size, which have decisive influence on expansion. Since a long time there was an opinion that the smaller ettringite crystals are the bigger expansion is (R2, M2). However, it clearly appears from experimental results, that the higher ettringite content causes the bigger expansion and stresses formed. Since there is a relation: addition of gypsum – expansion, expansive agent addition – expansion, and on the end there is also the influence of lime addition, in the case of Klein complex.

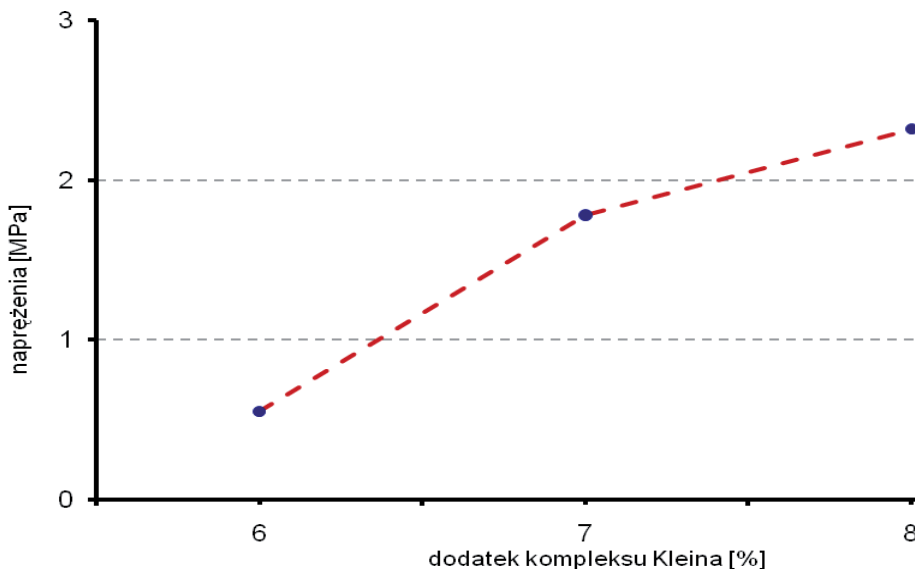
From the analysis of the results it can be seen that the application of high gypsum/Klein complex or gypsum/CA ratios gives quick stresses increase. It causes relatively quick destruction of mortar samples, frequently after some days of water curing. It appears that gypsum/Klein complex ratio equal to stoichiometry of ettringite causes destruction of samples. However, it is known that ettringite formation needs high humidity of environment in which pastes or mortars are cured. From this reason a mortar from such an expansive cement will behave quite differently when cured in the air with about 60% of relative humidity. Such an experiment was carried out, curing some mortars of these cements in the air of this humidity. Samples of these mortars have good properties and exhibited small expansion after 28 days of curing in the air, which was from about 0.15 to 0.7 mm/m and in the same time the stresses were significant from about 2 to 2.6 MPa. It indicates the usefulness of higher gypsum/Klein complex ratio in case of expansive cements for mortars and concretes production which will be exploited in this relatively dry conditions. It may concerns for example repairs of damaged concrete elements, positioned above the ground level. In this case the concrete from cement with smaller gypsum/Klein complex ratio can exhibit a small shrinkage, because the quantity of ettringite content will be too small.

After discussion of expansion issues we will touch the stress problems. The relations concerning the stresses in mortars with Klein complex addition were presented in Figures 5 and 7 – 11, and with monocalcium aluminate addition on Figures 12 – 15.

The content of Klein complex in expansive cement has great influence on stresses arising in samples (Fig. 5). The Increase of this additive in the range 6 to 8% increases the stresses from 0.55 MPa for 6% to 2.32 MPa. In these samples gypsum and Klein complex was changing from 13/6 through 13/7 to 13/8. Taking into account the ratio gypsum/Klein complex this range gives 96%, 82% and 72% of the ettringite stoichiometry.

All the samples contained 4% CaO addition, which has great importance, because in case of ettringite formation from Klein complex there is a high demand of Ca<sup>2+</sup> ions, which is generally





Rys. 5. Zależność naprężeń od dodatku kompleksu Kleina (13% gipsu, 4% wapna, powierzchnia kompleksu Kleina  $S=300 \text{ m}^2/\text{kg}$ , matryca cementowa,  $S = 250 \text{ m}^2/\text{kg}$ )

Fig. 5. Stresses in the function of Klein complex addition (cement with 13% gypsum, 4% lime, specific surface of Klein complex  $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ , cement matrix  $250 \text{ m}^2/\text{kg}$ )

Ilość dodatku kompleksu Kleina do cementu ma duży wpływ na powstające w próbce naprężenia [rysunek 5]. Zwiększenie dodatku zmienia znacznie naprężenia, które rosną od 0,55 MPa do 2,32 MPa gdy dodatek kompleksu Kleina wzrasta od 6 do 8%. W tych próbkach stosunek gipsu do kompleksu Kleina zmieniał się w granicach od 13/6 poprzez 13/7 do 13/8. Jeżeli weźmiemy pod uwagę stosunek gips/kompleks Kleina odpowiadający ettringitowi to będzie to odpowiednio 96%, 82% i 72% stechiometrii tej fazy.

Wszystkie te próbki zawierały 4% dodatek CaO, co ma duże znaczenie, bowiem w przypadku powstawania ettringitu z kompleksu Kleina występuje znaczne zapotrzebowanie na jony  $\text{Ca}^{2+}$ , których nie zapewnia przeważnie hydroliza alitu zawartego w cemencie. Ilość jonów  $\text{Ca}^{2+}$  (wyrażonych, jako CaO) można łatwo wyliczyć ze schematycznego równania:

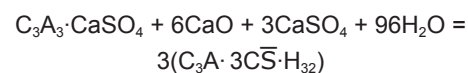


A więc na każdy „mol” kompleksu Kleina potrzeba 6 „moli” CaO.

Równocześnie, jak wykazały dodatkowe badania [rysunek 6], zawartość ettringitu spada ze wzrostem dodatku CaO w okresie pierwszych 4 godzin. Jest to zgodne z danymi literaturowymi (K4, K7). Wynika to zresztą z układu równowagowego  $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , w którym ettringit jest trwały tylko do stężenia jonów wapniowych odpowiadających 0,15 g/l CaO (K2). To spowolnienie powstawania ettringitu wpływa korzystnie na ekspansję i naprężenia bowiem krystalizacja tej fazy przypada w późniejszym okresie, gdy zaprawa nie jest już plastyczna. Z tego względu rozszerzalność i naprężenia rosną, korzystnie wpływając na właściwości cementu ekspansywnego.

Znaczenie dodatku wapna uwidacznia się najlepiej na rysunku 7. Na rysunku tym pokazano zmiany naprężeń w próbkach o zmieniającym się w tym samym zakresie (6÷8%) dodatku kompleksu Kleina, jak w próbkach prezentujących punkty na rysunku 5, jednak

not assured by hydrolysis of alite in the paste. The amount of  $\text{Ca}^{2+}$  ions (expressed as CaO) can be easily calculated from schematic equation:

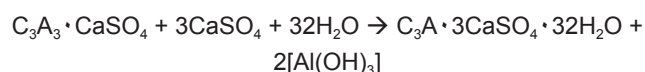


Thus, for every „mol” of Klein complex 6 „mols” of CaO is needed.

Simultaneously, as the experiments have shown [Fig. 6], the content of ettringite falls down in the first 4 hours, with increase of CaO addition. It is compatible with the literature (K4, K7). Anyway, it is evident from the system  $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , that the ettringite is stable only to calcium ions concentration equal 0.15 g/l CaO (K2). This decrease of the rate of ettringite formation influences advantageously the rise of expansion and stresses, because this phase crystallization is occurring in later period

when mortar is already not plastic. From this reason swelling and stress increase, influence advantageously the expansive cement properties.

The importance of lime addition is clearly shown in the curve depicted on Fig. 7. The changes of stresses in these samples correspond to the same range of the Klein complex content (6÷8%) as in samples from the Figure 5, but without CaO addition. The stresses are evidently lower and are practically on the constant level. This behaviour are also linked with the formation of alumina hydroxide:

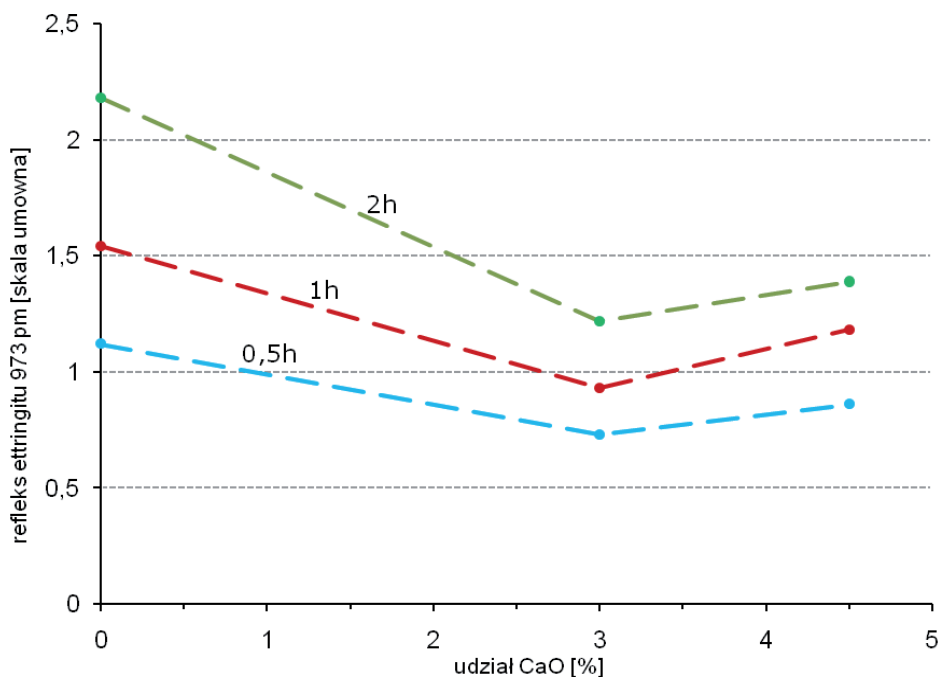


The next investigated parameter was specific surface of Klein complex. In the case of lime addition [figure 8] specific surface of Klein complex in the range of 200-400  $\text{m}^2/\text{kg}$  has practically no influence on stresses. However, in cements with a smaller gypsum content but without lime the influence of its specific surface on stresses is considerable [figure 9] while volume of these stresses is much lower than in the case of binders containing lime [figure 8].

The experiments show that the addition of lime has high influence on properties of expansive cements, containing Klein complex.

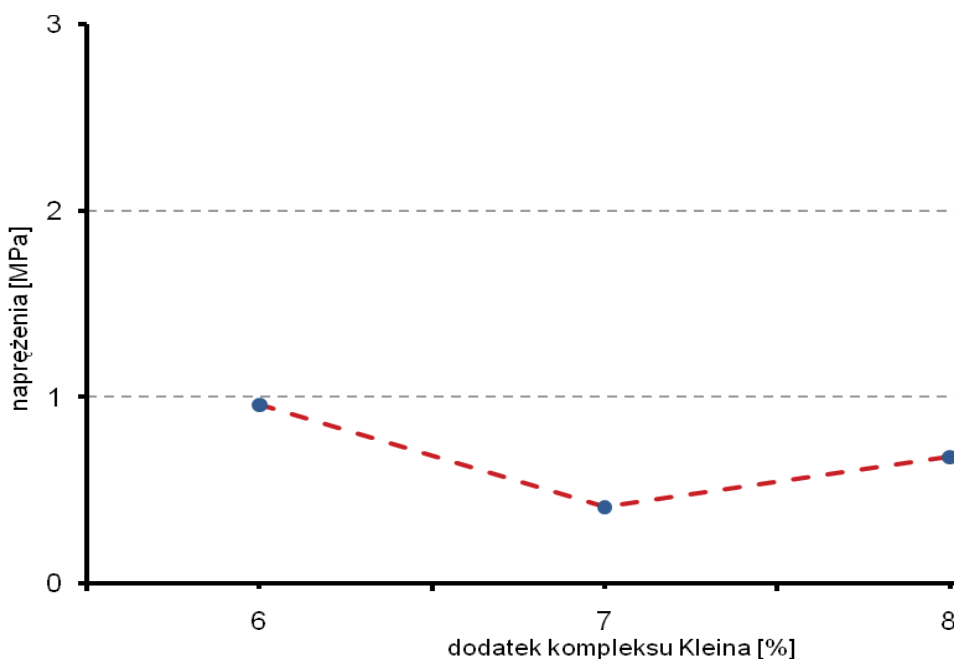
Significant effect on stresses level has gypsum/Klein complex ratio. As results from the curve [Fig. 10] in this case it is linked with potential possibility of ettringite formation, which is respectively 67%, 83% and 100% of theoretical content.

However, the influence of monocalcium aluminate is evident and as it was expected the stresses rise with the increase of this surface [Fig. 4]. This influence is smaller than in case of Klein complex and the stresses rise from 2.7 MPa to 3.4 MPa with the increase of specific surface in the range 200 to 400  $\text{m}^2/\text{kg}$ . There is also



Rys. 6. Zależność: intensywności refleksu ettringitu dla  $d = 973$  pm od udziału wapna w cemencie ekspansywnym

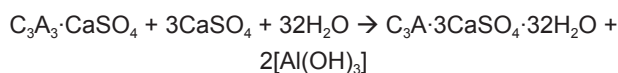
Fig. 6. Ettringite reflex intensity for  $d = 973$  pm as a function of CaO addition to expansive cement



Rys. 7. Zależność naprężeń od dodatku kompleksu Kleina (powierzchnia kompleksu Kleina  $S = 300$   $m^2/kg$ , 14% gipsu, 0% wapna, matryca cementowa,  $S = 250$   $m^2/kg$ )

Fig. 7. Influence of Klein complex addition on stresses (specific surface of Klein complex  $300$   $m^2/kg$ , 14% gypsum, 0% lime, cement matrix  $250$   $m^2/kg$ )

bez dodatku CaO. Naprężenia są znacznie mniejsze i praktycznie utrzymują się na tym samym poziomie. Będzie na to także miał wpływ powstający wodorotlenek glinu, bowiem w przypadku braku jonów  $Ca^{2+}$  będą powstawały znaczne jego ilości w zaczynie:



Następnym czynnikiem objętym badaniami była powierzchnia właściwa kompleksu Kleina. W przypadku dodatku CaO [rysunek

no high influence of cement matrix specific surface on stresses [Fig. 15]. In the range  $150 - 250$   $m^2/kg$  the stresses rise is small (only 7.3%) and in the range  $250 - 350$   $m^2/kg$  a somehow bigger decrease (16.5%).

The influence of CaO addition is evident and it is linked with stresses change, which are similar as in case of Klein complex, however, are much smaller. Comparing for example the curves presented on the figures 12 and 13 the lime influence is positive, because with smaller monocalcium aluminate addition the stresses exceed 3 MPa. However, in case of cements without CaO they are about 2.5 MPa [Fig. 13].

The stresses measurements show that they are higher in case of mortars from cements containing monocalcium aluminate as expansive additive. They have values in the range  $3.28 - 3.55$  MPa [Fig. 12 and 14], whereas mortars of cements with Klein complex have the highest stresses in the range  $2.18 - 2.73$  MPa, and only one mortar of this series exceeded 3 MPa. It confirms the Mehta (M2) results, which concluded that the best expansion additive is CA. This phase assure the best condition of ettringite formation, and only on the second place is Klein complex. It is the indirect proof that the best properties of expansive cements are linked with the conditions of ettringite formation.

## 6. Conclusions

The results of the work allow to draw the following conclusions:

1. The rise of expansive agent addition (Klein complex or monocalcium aluminate) increases expansion of the pastes,
2. Increase of Klein complex or monocalcium aluminate specific surface increases expansion,
3. High influence on expansion has gypsum/Klein complex or gypsum/monocalcium aluminate ratios and it is the good method of expansive cement properties modification. Higher ratio increases expansion and accelerates disintegration of mortar bars, simultaneously increasing stresses in mortar,
4. Expansive cements with gypsum/Klein complex or gypsum/monocalcium aluminate ratios with ettringite stoichiometry

8], powierzchnia właściwa kompleksu Kleina w zakresie 200÷400 m<sup>2</sup>/kg praktycznie nie ma wpływu na wielkość naprężeń. Natomiast w cementach, przy nieco mniejszym udziale gipsu, lecz bez dodatku wapna, wpływ jego powierzchni właściwej na naprężenia jest znaczny [rysunek 9], a także wielkość tych naprężeń jest znacznie mniejsza niż w przypadku spoiw zawierających dodatek tlenku wapniowego [rysunek 8].

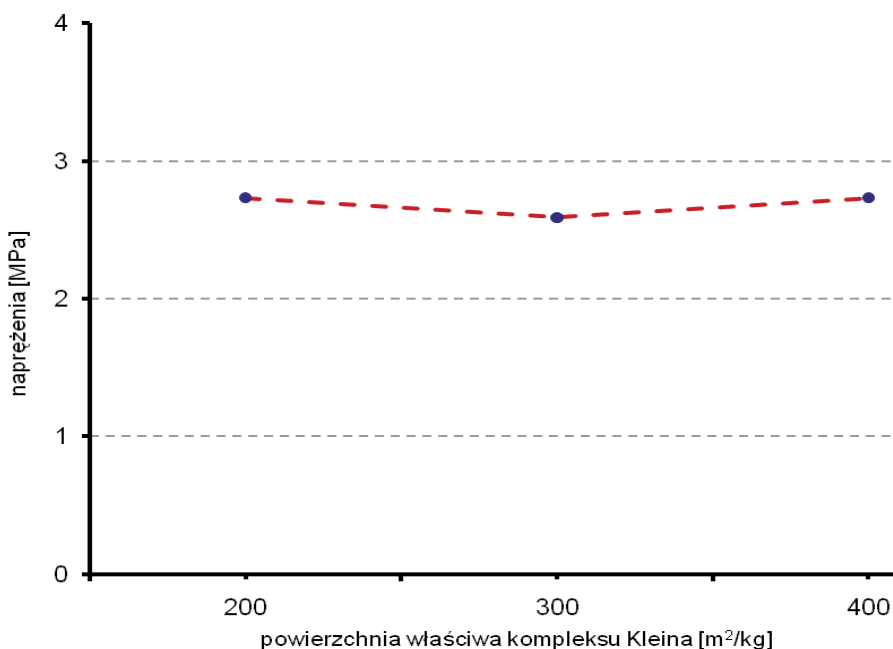
Doświadczenia te wykazują jednoznacznie, że dodatek wapna ma duży wpływ na właściwości cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina.

Bardzo duży wpływ na poziom naprężeń ma stosunek gips/kompleks Kleina. Jak to wynika z przebiegu krzywej na rysunku 10 w tym przypadku ma to związek z potencjalną możliwością powstawania ettringitu, która wynosi kolejno 67%, 83% i 100% zawartości teoretycznej.

Zbadano również wpływ powierzchni właściwej matrycy, z cementu portlandzkiego. Uzyskane wyniki pokazują [rysunek 11], że wpływ ten jest duży – im większa powierzchnia cementu tym mniejsze naprężenia. Ma to ścisły związek z wytrzymałością matrycy, która rośnie z rozdrobnieniem cementu. Wynika stąd wniosek: aby zapewnić dużą wartość naprężeń w zaprawie trzeba stosować małe rozdrobienie cementu, którego zaczyn stanowi matrycę.

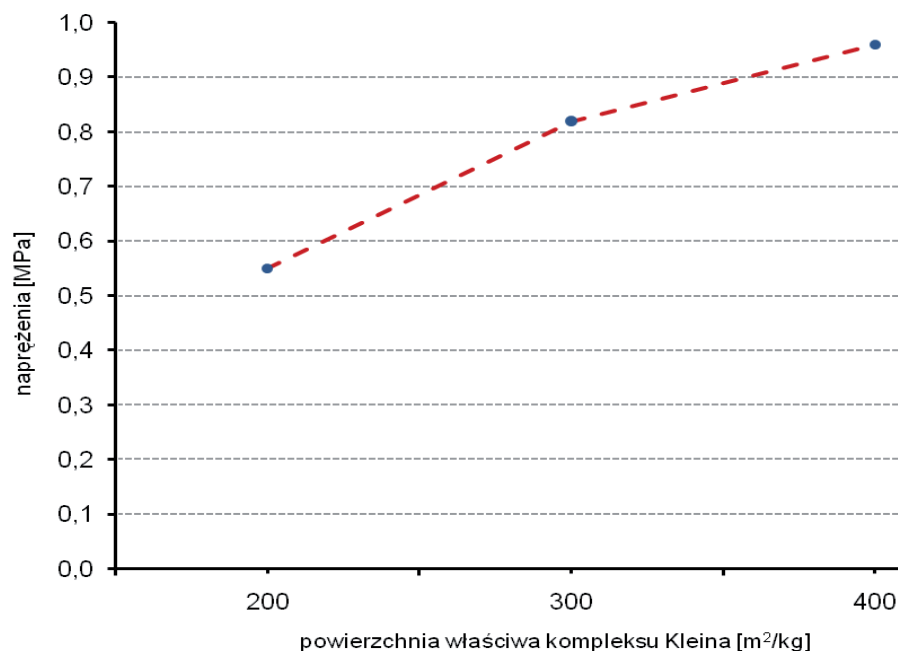
Analogiczne doświadczenia przeprowadzono z cementem ekspansywnym zawierającym dodatek monoglinianu wapniowego, jako składnika ekspansywnego [rysunki 12-15]. Omawiając kolejno wpływ różnych czynników wypada zwrócić uwagę, że w cementach z tym dodatkiem nie ma tak jasnych zależności jak w przypadku kompleksu Kleina. Zależność dodatek gipsu - naprężenia jest niejednoznaczna [rysunki 12,13]. Na podstawie krzywej [rysunek 12] możnaby stwierdzić, że takiej zależności w ogóle nie ma. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.

Natomiast zaznacza się wpływ powierzchni właściwej glinianu monowapniowego i jak można było oczekiwać naprężenia rosną ze wzrostem tej powierzchni [rysunek 14]. Wpływ ten nie jest jednak tak duży jak w przypadku kompleksu Kleina i przy zmianach powierzchni od 200 do 400 m<sup>2</sup>/kg naprężenia rosną od 2,7 MPa do 3,4 MPa. Nie ma także znaczącego wpływu powierzchnia właściwa matrycy cementowej na naprężenia [rysunek 15]. W zakresie 150 ÷ 250 m<sup>2</sup>/kg zaznacza się bardzo mały przyrost



Rys. 8. Zależność naprężeń od powierzchni właściwej kompleksu Kleina (8% kompleksu Kleina, 18% gipsu, 4% wapna, matryca cementowa, S = 250 m<sup>2</sup>/kg)

Fig. 8. The influence of Klein complex specific surface on mortars' stresses (8% of Klein complex, 18% gypsum, 4% lime, cement matrix with 250 m<sup>2</sup>/kg)



Rys. 9. Zależność naprężeń od powierzchni właściwej kompleksu Kleina (8% kompleksu Kleina, 11% gipsu, 0% wapna, matryca cementowa, S = 350 m<sup>2</sup>/kg)

Fig. 9. The influence of Klein complex specific surface on mortars' stresses (8% of Klein complex, 11% of gypsum, 0% of lime, cement matrix 250 m<sup>2</sup>/kg)

are proper binder for production of mortars and concretes for exploitation in the air with normal humidity (60% r. H.). They should be applied for repair of concretes or jointing elements working in such an environment,

5. Addition of lime plays important role in the case of cement with Klein complex improving its properties, increasing expansion and stresses,

naprężeń (o 7,3 %), a w zakresie 250 ÷ 350 m<sup>2</sup>/kg nieco większy spadek (o 6,5 %).

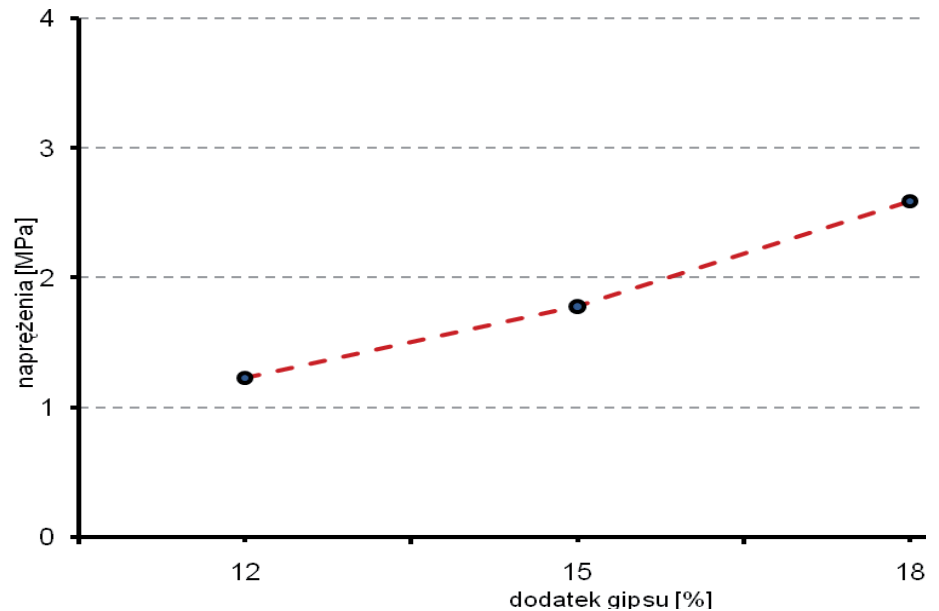
Wpływ dodatku CaO jest wyraźny i związane z nim zmiany naprężeń są podobne do zmian opisanych w przypadku kompleksu Kleina, są jednak znacznie mniejsze. Porównując na przykład przebieg krzywych podanych na rysunkach 12 i 13 można stwierdzić, że dodatek wapna jest korzystny, gdyż pomimo mniejszego dodatku monoglinianu wapniowego naprężenia przekraczają 3 MPa. Natomiast w cementach bez dodatku CaO dochodzą do 2,5 MPa [rysunek 13].

Pomiary naprężeń wykazują, że są one większe w przypadku cementów zawierających jako dodatek ekspansywny glinian monowapniowy. Osiągają one wartości w przedziale od około 3,3 do 3,6 MPa [patrz rysunki 12 i 14], podczas gdy cementy z dodatkiem kompleksu Kleina osiągają największe naprężenia w przedziale 2,2 ÷ 2,7 MPa, a tylko jeden cement ekspansywny z tej serii przekroczył 3 MPa. Odpowiada to wynikom Mehty (M2), który stwierdził że najlepszym dodatkiem ekspansywnym jest CA. Faza ta stwarza najkorzystniejsze warunki powstawania ettringitu, a dopiero na drugim miejscu lokuje się kompleks Kleina. Stanowi to także pośredni dowód, że najkorzystniejsze właściwości cementów ekspansywnych, wiążą się z warunkami powstawania ettringitu i są od nich uzależnione.

## 10. Wnioski

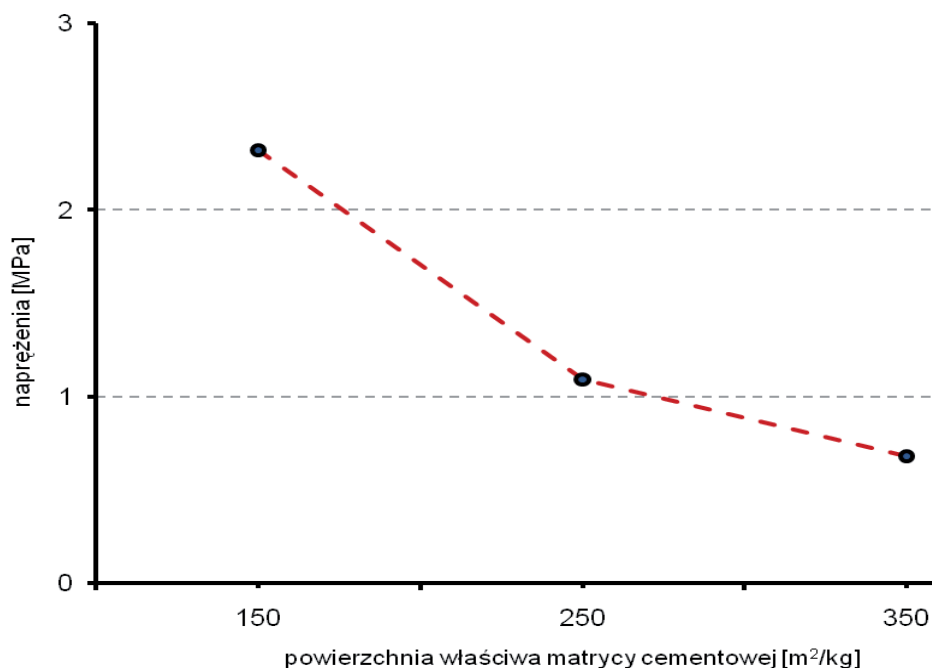
Uzyskane wyniki doświadczalne pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Zwiększenie ilości dodatku ekspansywnego (kompleks Kleina lub glinian monowapniowy), zwiększa rozszerzalność zaczynu,
2. Zwiększenie powierzchni właściwej kompleksu Kleina lub glinianu monowapniowego zwiększa ekspansję zaczynu,
3. Bardzo duży wpływ na ekspansję ma stosunek gips/kompleks Kleina lub gips/glinian monowapniowy i za pomocą tego stosunku można modyfikować właściwości cementów ekspansywnych. Zwiększenie tego stosunku zwiększa ekspansję i prowadzi nawet do rozpadu beleczek z zaprawy, równocześnie zwiększając naprężenia w zaprawie,



Rys. 10. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od ilości gipsu (8% kompleksu Kleina, S = 300 m<sup>2</sup>/kg, 5% wapna, matryca cementowa, S = 250 m<sup>2</sup>/kg)

Fig. 10. The influence of gypsum content on stresses (8% of Klein complex, 300 m<sup>2</sup>/kg, 5% of lime, cement matrix 250 m<sup>2</sup>/kg)



Rys. 11. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od powierzchni właściwej matrycy cementowej (7% kompleksu Kleina, 10% gipsu, 4% wapna)

Fig. 11.

6. Influence of lime addition on properties of cement with monocalcium aluminate addition is in principle the same as in the case of Klein complex but differences in obtained stresses are smaller,
7. Monocalcium aluminate as an expansive additive assures higher stresses in samples than Klein complex addition,
8. Fineness of cement matrix has the great influence on stresses in expansive cements with Klein complex; more advantageous

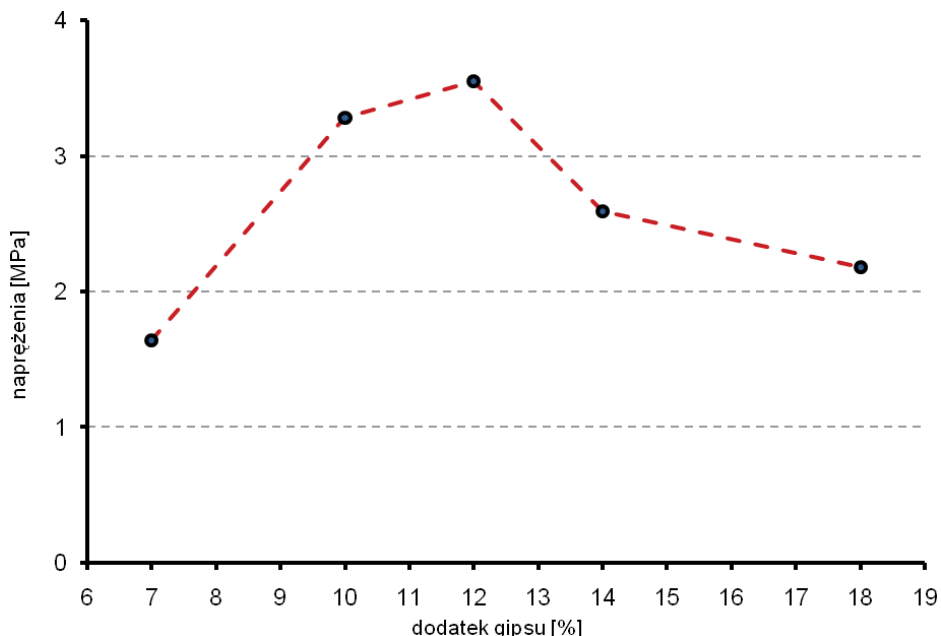
4. Cementy ekspansywne posiadające stosunek gips/kompleks Kleina lub gips/glinian monowapniowy odpowiadający stechiometrii ettringitu są odpowiednim spoiwem do sporządzania zapraw i betonów pracujących w powietrzu o przeciętnej wilgotności (60% wilgotności względnej). Mogą one być stosowane do napraw betonów lub do łączenia płyt znajdujących się w takim środowisku,

5. Dodatek wapna odgrywa ważną rolę w przypadku cementu z kompleksem Kleina, poprawiając jego właściwości, zwiększając ekspansję i naprężenia,

6. Wpływ dodatku wapna na właściwości cementów z dodatkiem glinianu monowapniowego w zasadzie jest taki sam jak w przypadku kompleksu Kleina jednak różnice uzyskanych naprężeń są mniejsze,

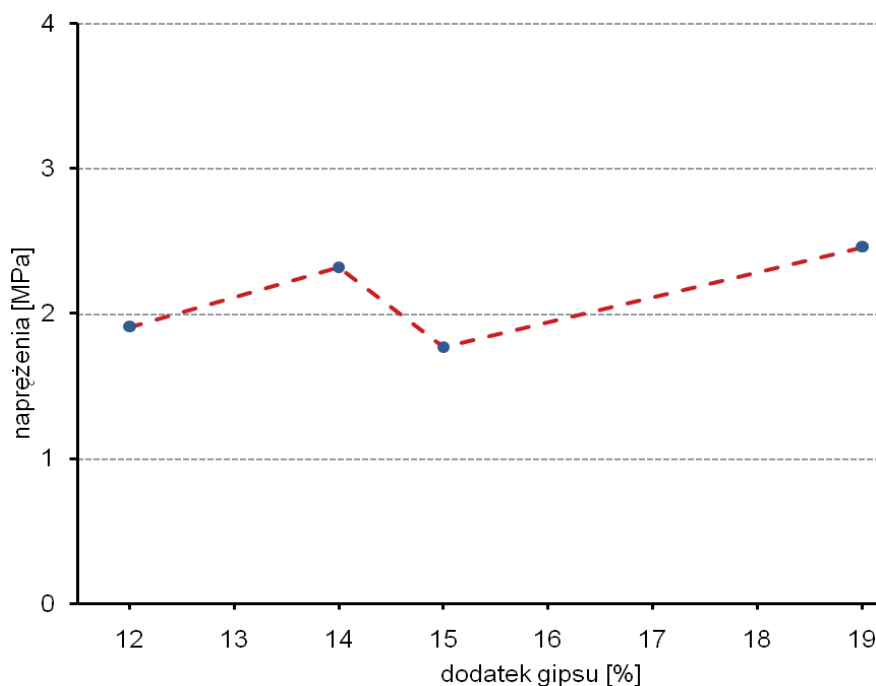
7. Dodatek ekspansywny w postaci glinianu monowapniowego zapewnia większe naprężenia w próbkach niż dodatek kompleksu Kleina,

8. Rozdrobnienie cementu stanowiącego matrycę ma duży wpływ na naprężenia w cementach ekspansywnych z kompleksem Kleina, korzystniejsze jest jego mniejsze rozdrobnienie. Natomiast w przypadku cementów zawierających glinian monowapniowy wpływ rozdrobnienia cementu portlandzkiego stanowiącego matrycę jest znacznie mniejszy.



Rys. 12. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od dodatku gipsu [(6% CA, S=300 m<sup>2</sup>/kg, 4% wapna, matryca cementowa, S=250 m<sup>2</sup>/kg]

Fig. 12. The influence of gypsum addition on stresses [6% CA 300 m<sup>2</sup>/kg, 4% lime, cement matrix 250 m<sup>2</sup>/kg]



Rys.13. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od dodatku gipsu (6% CA, S = 300 m<sup>2</sup>/kg, 0% wapna, matryca cementowa, S = 250 m<sup>2</sup>/kg)

Fig. 13. The influence of gypsum addition on stresses (6% CA S = 300 m<sup>2</sup>/kg, 0% lime, cement matrix S = 250 m<sup>2</sup>/kg)

is its smaller fineness while in the case of cements containing monocalcium aluminate an influence of Portland cement matrix is much lower.

## Literatura / References

A1. J. Ahrends, B. Dybowska, Cement-Wapno-Gips, nr 4, s. 82 (1955).

A2. J. H. Allen, i inni., US Patent 3884710 (1975).

B1. P. P. Budnikow, I. W. Krawczenko, 5th ICCG Tokio, t. IV, s. 319, Tokio 1968.

B2. W. I. Babuszkin, L. P. Mokritskaja, S. P. Novikov, W. G. Zinov, A Study of Physico-Chemical Processes During Hydration and Hardening of Expansive Cements Proc. Of the Sixth International Congress on the Chemistry of Cement Moskwa, t. III, s. 187, Moskwa 1974.

B3. A. H. Berman, E. S. Newman, "Heat of Formation of Calcium Trisulfoaluminate at 25 °C" Chemistry of Cement Proceedings of the Fourth International Symposium Washington 1960. National Bureau of Standards, t. I, s. 253-257 (1962).

B4. J. Bensted, S. P. Varma, Cement Technology nr 3, 73 (1971).

B5 A. Bonin, B. Cariou, 7<sup>th</sup> ICCG Paris, t III, s V-138, Paris 1980.

B6. G. Bundyra-Oracz, Rozprawa doktorska, ITB (2006)

B7. J. Bensted, S. P. Varma, Cement Technology nr 3, s.185 (1972).

C1. M. Colleparidi, US Patent 4046583 (1971).

C2. M. D. Cohen and B. Mobasher, Cem.Concr.Res. 24, s. 267 (1991).

C3. B. A. Clark, P. W. Brown, Cem. Concr. Res. 30, s. 233 (2000).

C4. B. A. Clark, P. W. Brown, Cem. Concr. Res. 29, s. 1943 (1999).

C5. A. Clastres, M. Murrat, Sem. Int. Allum. Cal., s. 334, Torino (Italy) 1982.J.,V. Rudert, H-D Wihler, Part 1, ZKG Intern.49, s.432 (1996).

D1. K. E. Daugherty, US Patent 4002483 (1977).

D2. R. Dron, F. Brivot, 8th ICCR Rio de Janeiro, t V, s.115, Rio de Janeiro 1986.

D3. D. Damidot, F. P. Glasser, Cem. Concr. Res. 23, s.1195 (1993).

E1. C. Evju, S. Hansen, Cem. Conc. Res.,31, s. 257 (2001).

F1. C. Famy, Expansion of Heat-Cured Moirtars, Thesis (Ph D.), University of London (1999).

G1. A. Guttman, DRP Nr 330 784 z 29.01. (1920).

G2. J. Gebauer, Materials Science of Concrete, Calcium Hydroxide In Concrete, s. 1, ed. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 2000.

G3. F. P. Glasser, D. Damidot, M. Atkins, Advances Cement Research nr 26, s. 57-68 (1995).

G4. J. Goske, H. Poellmann, R. Wenda, Beton und Stahlbeton 102, s. 321 (2007).

H1. W. Hansen, Cem. Concr. Res., 6, s. 595 (1976).

J1. K. G. Jorgensen, Silicates Ind., 26, s. 522 (1961).

J2. Jun-Gan Xue, Wen-Hao Chen, Xue-Li Tong, Yu-Ping Zhao, Ji-Zhi Xu, „Expansion of Sulfoaluminate under-Saturated CaO” 7<sup>th</sup> ICCR, t. III, V-3 Paris 1980.

K1. A. Klein, US Patent 3251701 (1966).

K2. W. Kurdowski, Chemia Cementu, PWN, Warszawa 1990.

K3. W. Kurdowski, F. Sorrentino, „Structure and Performance of Cements” (red. P.Barnes), s.471, Appl. Science Publishers, London 1983.

K4. W. Kurdowski, 7th ICCR Paris, t I, s V-2/1, Paris 1980.

K5. T. Kawano, K. Chitocja, Mori T. 6th ICCR Moskwa, t III, s.179, Moskwa 1974.

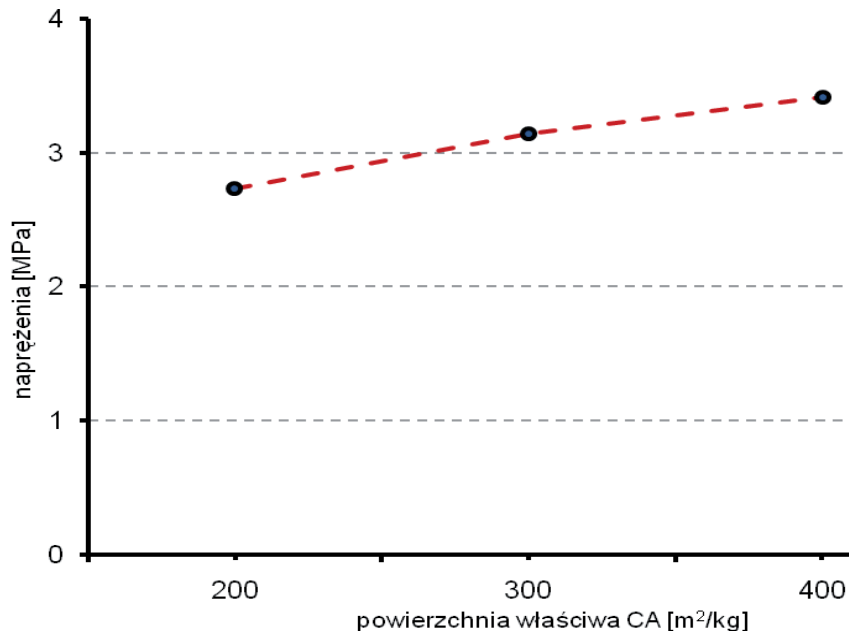
K6. M. Król M., Warstwy 3, s.121 (1998).

K7. W. Kurdowski, A. Thiel, Cement Concrete Research, 11, s.29 (1981).

K8. T. W. Kuzniecowa, „Aluminatnyje i sulfoaluminatnyje cementy”, Strojizdat, Moskwa 1986.

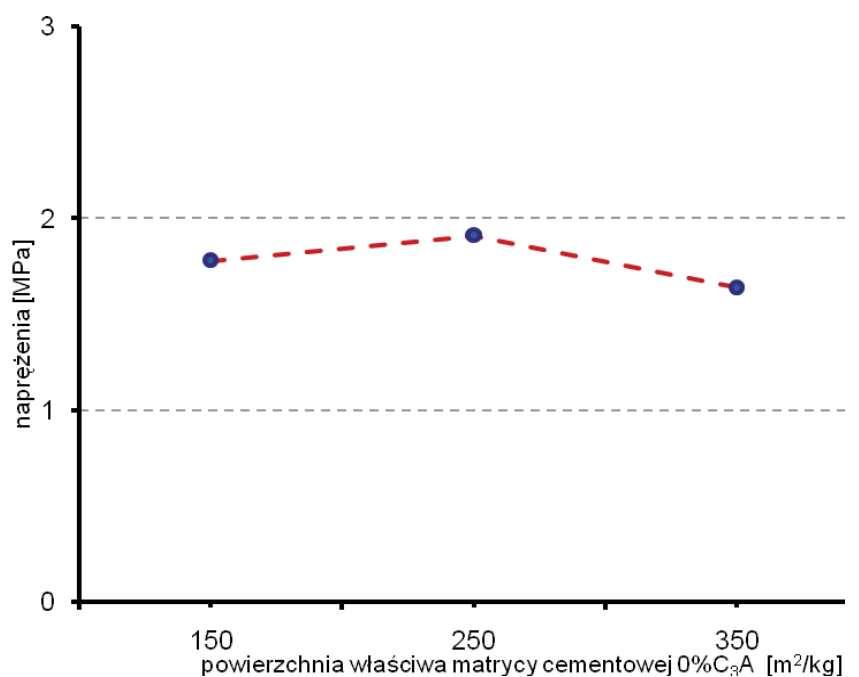
K9. R. Król, Cement-Wapno-Beton 5, s. 177 (1996).

K10. H. J. Kuzel, H. Poellmann, Cement Concrete Research, 21, s. 885 (1991).



Rys. 14. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od powierzchni właściwej glinianu monowapniowego (6% CA, 20% gipsu, 4% wapna, matryca cementowa, S = 250 m<sup>2</sup>/kg)

Fig. 14. The influence of monocalcium aluminate specific surface on stresses (6% of CA, 20% of gypsum, 4% of lime, cement matrix with 250 m<sup>2</sup>/kg)



Rys. 15. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od powierzchni właściwej matrycy cementowej (6% CA, 12% gipsu, 0% wapna)

Fig. 15. The influence of cement matrix specific surface on the stresses (6% CA, 12% of gypsum, no lime)

- K11. H. Kuhl, Zement – Chemie – Bd.3: Verl. Technik, Berlin 1961.
- L1. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete“ Chemical Publ., New York 1971.
- L2 U. Ludwig, Tätigkeitsbericht des Forschungsinstituts der Zementindustrie, s. 88-82, 1969-1971.
- L3. H. Lafuma, 3rd ICCC London, s. 581, London 1956.
- M1. A. Moore, H. F. W. Taylor, Nature, 218, nr 5146, 1048 (1968).
- M2. P. K. Mehta, J. Am. Ceram Soc, 56, s. 315 (1973).
- M3. P. K. Mehta, Cem Concr Res, 3, s. 1 (1973).
- M4. B. Mather, Cem Concr Res, s. 651 (1973).
- M5. A. Mlonka, Cement-Wapno-Gips, nr 10-12, s. 225 (1953).
- N1. F. Nadachowski, Materiały ogniotrwałe, Wyd. Śląsk, Katowice 1972.
- O1. K. Ogawa, D. Roy, Cem Concr Res, 11, s. 741 (1981).
- P1. H. W. Pollit, A. W. Brown, US Patent 3883361 (1975).
- P2. H. Poellmann, S. Auer, H. J. Kuzel, Cem Concr Res, 23, s.422 (1993).
- P3. H. Poellmann, H. J. Kuzel, R. Wenda, Cem Concr Res, 20, s. 941 (1990).
- P4. H. Poellmann, 9<sup>th</sup> ICCC, t. IV, s. 363 (1992).
- P5. H. Poellmann, H. J. Kuzel, R. N. Wenda, Jb. Min. Abh. 160,2,s.133 (1989).
- R1. A. Rossetti, G. Chiochio, A. E. Paolini, Cem Concr Res, 12, s.577, 667 (1982).
- R2. W. Roszczynialski, Z. Konik, J. Małolepszy, A. Stok, Ceramika, vol. 91, 2 (2005).
- R3. W. Roszczynialski, Z. Konik, J. Małolepszy, A. Stok, Cement Wapno Beton, 1, 177, (2006).
- R4. M. Regourd, 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Durability of Building Mat. Ottawa 1978.
- R5. T. A. Rogosina, Shurn. Prikl. Chim. 30, no 11, s. 1682 (1957).
- R6. V. Rudert, J. Chartschenko, H. –D. Wihler, Sympo. “75 Jahre Quellzement”, s. 175, Weimar 1995.
- S1. W. Skrzyńska, Opracowanie technologii cementu ekspansywnego na bazie cementu i dolomitu. Praca IPWMB Opole. Maszynopis. Groszowice 1957.
- S2. M. Soustelle, B. F. Cottin, 7<sup>th</sup> ICCC Paris, t IV, s.110, Paris 1980.
- S3. A. E. Szejkin, T. J. Jakub, “Biezasadocznij portlandcement, s. 20, Strojizdat, Moskwa 1966.
- S4. G. W. Sherer, Cem. Concr. Res. 29, s.1347 (1999).
- S5. V. Satava, O. Veprek, J. Amer. Ceram. Soc. 58, nr 7-8, s. 357 (1975).
- S6. N. N. Skoblinskaja, K. G. Krasilnikow, Cem. Concr. Res., 5, s. 381, 419 (1975).
- S7. A. Stok, Z. Konik, J. Małolepszy, W. Roszczynialski, Sposób otrzymywania dodatków do cementu, Polskie Zgłoszenie Patentowe P-374629 (2005).
- S8. H. E. Schwiete, U. Ludwig, J. Albreck, Zement-Kalk-Gips, 22, s. 225 (1969).
- T1. A. Thiel, “Czynniki wpływające na zmiany objętości cementów ekspansywnych” Rozprawa doktorska, AGH Kraków 1982.
- T2. T. Thorvaldson, 3<sup>rd</sup> ICCC London, s. 463, London 1954.
- T3. H. F. W. Taylor, Materials Science of Concrete, Calcium Hydroxide in Concrete, s. 211, ed. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 2000.
- T4. H. F. W. Taylor, Cement Technology, s. 61, ed. E. M. Gartner and H. Uchikawa, Ceramic Transactions, vol. 40, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1994.
- T5. A. Thiel, Opracowanie technologii wytwarzania cementu ekspansywnego, Praca IPWMB w Opolu, 1976 i 1977.
- T6. H. F. W. Taylor, Adv. Cem. Based Mater. 1, s. 38 (1993).
- V1. W. Von Kronert, P. Hanser, Tonindustrie Ztg 99, s. 238 (1975).
- W1. Wang Lan and F. P. Glasser, Adv. Cem. Res., 8, s.127 (1996).
- W2. W. Wieker, R. Herr, H. Schubert, s. 3. ed. W. Kurdowski, Corrosion of Cement Paste, Proc. Intern. Coll. Mogilany, 16-17 Nov. 1994, Kraków, Dec. 1994.
- X1. J. Xue, H. Chem Wen, L. Tong Xue, P. Zhao Yu, Z. Xu Ji, 7<sup>th</sup> ICCC Paris, t. III, s.V-33, Paris 1980.
- Y1. Fu Yan, XIE Ping, GU Ping, J. J. Baudoin, Cem. Concr. Res., 24, s. 267, 1994.
- Y2. Fu Yan, XIE Ping, GU Ping, J. J. Baudoin, Cem. Concr. Res., 31, s. 29, 1995.