

Betony z trójskładnikowych cementów jako możliwość poprawy odporności na mróz

Concretes with ternary binders - thinking about frost resistance

1. Wprowadzenie

Pewne zalety betonów z cementów trójskładnikowych opisano we wcześniejszej pracy jednego z autorów (1). Taka technologia wytwarzania betonów daje dobre wyniki ekonomiczne i jest korzystna dla środowiska. W tych cementach pewna jego część jest zastąpiona dwoma dodatkami mineralnymi: popiołem lotnym [PI] i wapieniem [W] lub zmielonym żużlem hutniczym [ZŻ] i wapieniem. Korzystny wpływ cementów o takich składach został wyjaśniony przez De Weerdta i in. (2, 3). Ten korzystny wpływ wyjaśniają oni przyspieszeniem hydratacji cementu portlandzkiego przez wapienie oraz zwiększeniem stężenia jonów glinianowych w zaczynie w wyniku dodatku PI lub ZŻ, co daje łącznie efekt synergiczny. Korzystne znaczenie takich cementów dla środowiska omówili Fiala i in. (4). Te trójskładnikowe cementy umożliwiają korzystną dla środowiska produkcję elementów budowlanych oraz konstrukcji betonowych. Te trójskładnikowe cementy, o dobrze dobranym składzie, dają bowiem możliwość produkcji betonów o większej wczesnej wytrzymałości, przy tym samym poziomie zastępowania cementu przez jeden dodatek mineralny, na przykład W, ZŻ lub PI. Jednak największe znaczenie ma stwierdzony korzystny wpływ cementów trójskładnikowych na mrozooporność betonu. Jak wynika z wcześniejszych badań (1, 5) nienapowietrzony beton z cementów dwuskładnikowych ma bardzo złą odporność na mróz, podczas gdy beton z cementu bez dodatków mineralnych, lub z cementu trójskładnikowego ma dobrą mrozooporność. Ta właściwość dotyczy betonu o małym w/c, a więc BWW.

Napowietrzenie jest zwykle konieczne [4-6% powietrza w mieszance betonowej] w celu zapewnienia dobrej odporności na mróz betonu. Natomiast doświadczenie uczy, że beton o małym współczynniku w/c może wykazywać dobrą mrozooporność bez napowietrzenia (6, 7). Równocześnie jednak stwierdzono bardzo złą odporność na mróz nienapowietrzonego betonu z dodatkiem pulcolany lub dodatków mineralnych o utajonych właściwościach hydraulicznych (1, 5). Panuje powszechne przekonanie, że betony wytwarzane z cementu zawierającego żużel wielkopieczowy lub krzemionkowy popiół lotny muszą być napowietrzane. Przeciwnie

1. Introduction

Some advantages of concretes with ternary binders were reported in the previous paper (1). These concretes bring some economic and environmental advantages. A part of ordinary Portland cement (OPC) is replaced by a mixture of fly ash (FA) and limestone (L) or by ground granulated blast furnace slag (GBFS) and limestone. The beneficial effect of these compositions was explained by De Weerdta et al. (2, 3). In accordance to their conclusions, the beneficial effect of ternary binders is based on the synergy of calcium carbonate effect on the hydration of OPC and alumina ions from FA or GBFS. The environmental point of view (Life Cycle Analysis) was presented by Fiala et al. (4). Ternary binders are allowing to produce high performance concretes for the production of sustainable building elements and constructions. The reason for this is that concrete with an optimum composition of ternary binder can show higher early strengths than concrete with binary binders, with the same replacement level of OPC by L or one of the active addition (GBFS or FA). However, a much more important effect of ternary binders was recorded from the point of view of concrete frost resistance. In accordance to the previous results (1, 5) non air entrained concretes from binary binders show a very bad frost resistance while concrete of OPC or concretes from ternary binders show a good frost resistance. These findings apply to concrete with a low water to binder ratio i.e. for high performance concrete.

Usually, air entraining (4 - 6 % of air voids in the concrete mix) is required for a good frost resistance of concrete. However, the experience shows that concrete with a low water to cement ratio can also show a good frost resistance without air entraining (6, 7). On the other hand, a very low frost resistance of non air-entrained concrete with pozzolana or latent hydraulic mineral additions was reported (1, 5). It is a general opinion that concrete of cement with blast furnace slag or siliceous fly ash must be air entrained. Contrary to this statement, some interesting results were obtained for concrete with ternary binders.

do tej opinii uzyskano bardzo ciekawe wyniki w przypadku betonów ze spoiw trójskładnikowych.

2. Materiały i metody

2.1. Odporność na mróz

Odporność na mróz badano zgodnie z czeską normą CSN 73 1322. Jeden cykl badań beleczek o wymiarach 400 x 100 x 100 mm składa się z czterogodzinnego zamrażania w temperaturze -20°C i rozmrażania przez dwie godziny w +20°C. Po 125 cyklach bada się wytrzymałość na zginanie $f_{b,125}$ i porównuje z wytrzymałością betonu dojrzewającego w normowych warunkach. Współczynnik aktywności oblicza się jako stosunek $f_{b,125} / f_b$. Współczynnik ten musi wynosić co najmniej 75% aby beton był uznany jako mrozoodporny. 125 cykli wystarczy zwykle dla większości konstrukcji betonowych, jednak w przypadku specjalnych zastosowań, na przykład struno-betonowych podkładów kolejowych, wymagana ilość cykli wynosi 200.

2.2. Termiczna analiza różnicowa (DTA)

Z cementu CEM I 42,5 R oraz z dwóch, w których pewną część cementu zastąpiono popiołem, wapniem, lub dwoma tymi dodatkami równocześnie, przygotowano sześć zaczynów, których składy podano w tablicy 1. Skład chemiczny materiałów podano we wcześniejszej pracy jednego z autorów (1). Z tych zaczynów przygotowano beleczki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm i badano ich właściwości po 24 h oraz 28 dniach twardnienia. Próbki, po oznaczeniu wytrzymałości dwudziestoosmiiodniowej, uśredniono przez zmielenie i wykorzystano w badaniach DTA. Zawartość wody w hydratách H, wliczając grupy OH⁻ w wodorotlenku wapnia, obliczono jako procentową zawartość suchej masy próbek, analogicznie jak w pracy (2) stosując wzory:

$$H = (W_{40} - W_{550}) / W_{550} \quad [1]$$

$$CH = (W_{450} - W_{550}) / W_{550} \quad [2]$$

Zakresy temperatur wyznaczono w oparciu o krzywe różniczkowe DTG. Nieco inne zakresy temperaturowe stosowano w pracy De Weerdta i in. (2).

2.3. Wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych

W odpornym na mróz betonie powinien także być zachowany odpowiedni wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych oraz za-

2. Materials and methods

2.1. Frost resistance

Frost resistance was tested in accordance with Czech Standard CSN 73 1322. One cycle consists of beams 400 x 100 x 100 mm freezing for 4 hours at temperature of -20°C and thawing 2 hours in water at +20°C. After 125 cycles, flexural strength $f_{b,125}$ was measured and compared with the strength after 28 days of normally cured concrete. Activity indexes $I_{b,125}$ was calculated as a ratio $f_{b,125} / f_b$. This index must reach at least 75% to consider concrete as frost-resistant. The number of 125 cycles is quite convenient for most structures, for some special structures - for example for concrete sleepers - 200 cycles is required.

2.2. Differential Thermal Analysis (DTA)

Six pastes was prepared from CEM I 42.5 R and with addition of FA, L, or both additives, of the composition presented in Table 1. The chemical composition of materials was given in previous paper (1). Beams 40 x 40 x 160 mm were produced from these pastes and they were tested after 24 hours and 28 days of hardening. The destructed samples, after the strength testing after 28 days, were homogenized by grinding and used for DTA examination. The content of water in hydrates H, including calcium hydroxide CH and its hydroxide groups OH⁻, is expressed as the percentage of the dry sample mass, similarly as in paper (2), using formulae:

$$H = (W_{40} - W_{550}) / W_{550} \quad [1]$$

$$CH = (W_{450} - W_{550}) / W_{550} \quad [2]$$

The temperature ranges were read from the derivative curves (DTG). Slightly different ranges were used in the paper of De Weerd et al. (2).

2.3. Spacing factor

In the frost resistant concrete also the proper spacing factor \bar{L} and microvoids content A_{300} should be maintained. ASTM C457 defines that the spacing factor is a parameter related to the maximum distance in the cement paste from the periphery of an air void, and the unit is a length. There are different requirements for the spacing factor and the microvoids content in different countries. For example, in USA and Canada $\bar{L} = 400 \mu\text{m}$ is considered as a critical value, for design value $\bar{L} = 200 \mu\text{m}$ is considered to be appropriate and limit $\bar{L} < 230 \mu\text{m}$ is recommended for concrete.

Tablica 1 / Table 1

COMPOSITION OF PASTES FOR DTA ANALYSIS, g

SKŁAD ZACZYNÓW DO BADAŃ DTA, g

	Ref	25 FA	18.8FA+6.2 L	12.5FA+12.5 L	6.2FA+18.8L	25 L
CEM I 42.5 R	1000	750	750	250	750	750
Fly ash / Popiół lotny	0	250	188	125	62	0
Limestone / Wapń	0	0	62	125	188	250
Water / Woda	290	290	290	290	290	290

wartość małych porów A_{300} . Norma ASTM C457 definiuje wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych jako maksymalną odległość w zaczynie cementowym od pustki powietrznej, a jednostką jest długość. Są różne wymagania dotyczące tych dwóch parametrów w różnych krajach. W USA i w Kanadzie $\bar{L} = 400 \mu\text{m}$ uchodzi za wartość graniczną, przy czym jako odpowiednią wielkość projektowaną przyjmuje się $\bar{L} = 200 \mu\text{m}$, a granica $\bar{L} < 230 \mu\text{m}$ jest zalecana w przypadku betonu. W Republice Czeskiej Dyrekcja Dróg i Autostrad [RDM] wprowadziła wymaganie $\bar{L} < 240 \mu\text{m}$ (200 μm).

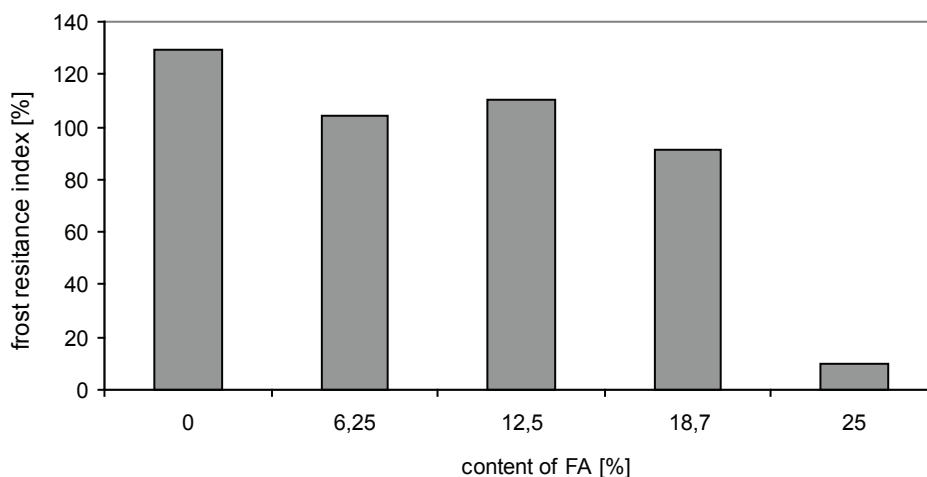
Innym ważnym wymaganiem zawartym w normie EN 480-11 jest zawartość A_{300} . Jest to zawartość banieczek powietrza o średnicy 300 μm , lub mniejszej. W Republice Czeskiej RMD wprowadziło dla betonu odpornego na mróz granicę $A_{300} > 1\%$.

W pracy do badania mrozoodporności zastosowano metodę zalecaną w normie EN 480-11, z jednym wyjątkiem, kostki betonowe miały wymiary 100 mm zamiast 150 mm jak to podano w normie.

3. Wyniki i dyskusja

Pewne wyniki dotyczące odporności na mróz betonów z cementów trójskładnikowych złożonych z CEM I 42,5 R, popiołu lotnego i zmielonego wapienia podano we wcześniejszej pracy (1) [patrz rysunek 1]. Jak wspomniano w punkcie 1 beton z trójskładnikowego cementu miał dobrą odporność na mróz, podczas gdy beton z CEM I 42,5 R, do którego dodano 25% popiołu lotnego, wykazał zmniejszenie tej odporności od około 20% do 60%. Natomiast zastąpienie jednej czwartej PI [około 6% masy cementu] lub więcej przez wapień spowodował zwiększenie odporności na mróz, która była lepsza od wymaganej wartości granicznej, wynoszącej 75%. Jaka mogła być przyczyna tej właściwości betonu ?

Wiadomo, że odporność betonu na mróz zależy od struktury porów i zawartości zamarzającej wody. Porowatość można zmieniać przez napowietrzenie, a w przypadku nie zastosowania tej metody, zależy ona głównie od stosunku wody do cementu, bowiem obsza-



Rys. 1. Wskaźnik odporności na mróz oznaczony za pomocą wytrzymałości na zginanie zaczynów z cementów dwu- i trójskładnikowych. Częściowe zastępowanie 25% popiołu zmielonym wapieniem, % (1)

Fig. 1. Frost resistance index for bending strength of concretes with binary and ternary binders. A complement to fly ash content to 25% of mass of cement represents ground limestone (1)

In the Czech Republic, The Road and Motorway Directorate of the Czech Republic (RMD) requires \bar{L} to be $< 240 \mu\text{m}$ (200 μm).

Another important requirement of EN 480-11 Standard is microvoids content A_{300} . It is the content of air bubbles with diameter 300 μm and smaller. In the Czech Republic $A_{300} > 1\%$ is required for frost resistant concrete, in accordance with RMD requirement.

In this paper the testing procedure was adopted according to EN 480-11 - with one exception - the dimension of cubes of concrete was 100 mm instead of 150 mm, as required in the standard.

3. Results and discussion

Some results concerning frost resistance of concretes with ternary binders, composed of CEM I 42.5 R, fly ash and ground limestone were published in previous paper (1) [see Fig. 1]. As it was stated in point 1, the concrete from ternary binders show a good frost resistance, while concrete with the replacement of 25% of CEM I 42.5 R by fly ash shows a drop in frost resistance from about 120% to about 20%. However, the replacement of one quarter of FA (6.2% mass of OPC) or more by limestone brings an enhancement of frost resistance above the required limit (75%). What could be the cause of this behaviour?

Generally, frost resistance of concrete is affected by a pores system and by a freezable water content. Porosity is changed by air entrainment and without it is governed especially by the water to binder ratio, as the spaces originally occupied by water can be generally transformed in capillaries, which affect the absorptivity of concrete. The pores system has also the significant influence on freezable water content, as water in small pores is freezing at lower temperatures than in the bigger ones.

3.1. Water to cement or binder ratio

In the experiments the prepared concrete of CEM I 42.5 R with $w/c = 0.42$, including water added with superplasticizer has been

used. After the replacement of 25% of cement with fly ash the water to cement ratio increased to 0.56. The water to binder ratio can be expressed using k-value conception (standard EN 206-1) which is based on strength, not on durability. For fly ash and CEM I 42.5 the $k = 0.4$ and the water to binder ratio $w/b = 0.494$.

Limestone is usually considered as non-active addition and the standard gives no k-value for this mineral addition, which is almost inert. Thus limestone cannot be considered as binder, which means that the water to binder ratio of concrete with ternary cement will be even higher than that for concrete of Portland cement with FA addition. Paradoxically, the concretes

ry zajęte przez wodę ulegają w pewnym stopniu przemianie w pory kapilarne, od których zależy absorpcja wody przez beton. Układ porów ma także duży wpływ na zawartość zamarzającej wody, bowiem woda w małych porach zamarza w znacznie niższej temperaturze niż w dużych.

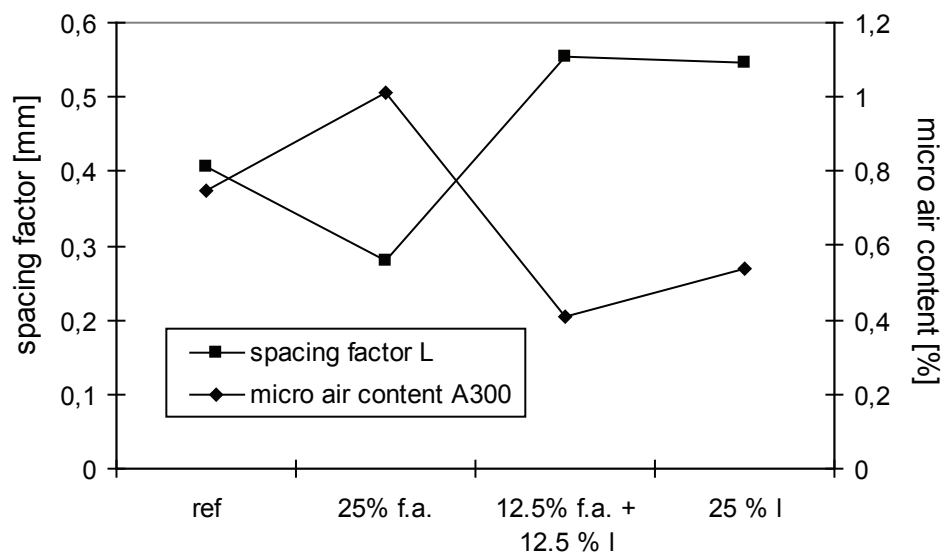
3.1. Stosunek wody do cementu i do spoiwa

W doświadczeniach stosowano beton z cementu CEM I 42,5 R o stosunku $w/c = 0,42$, przy uwzględnieniu wody wprowadzonej z superplastyfikatorem. Po zastąpieniu 25% cementu popiołem lotnym stosunek w/c wzrósł do 0,56. Stosunek wody do spoiwa można wyrazić wykorzystując współczynnik k [norma EN 206-1], który jednak opiera się na wytrzymałości, a nie na trwałości. W przypadku popiołu lotnego i cementu CEM I 42,5 $k = 0,4$ i stosunek w/b wyniesie 0,494.

Wapień traktuje się zwykle jako nieaktywny dodatek i w normie nie ma podanego współczynnika k dla tego dodatku mineralnego. Z tego względu wapień nie może być traktowany jako składnik spoiwa co oznacza, że stosunek wody do spoiwa w betonie z cementu trójskładnikowego będzie jeszcze większy niż w przypadku betonu z cementu portlandzkiego z dodatkiem PI. Paradoksalnie betony z większym stosunkiem w/b mają lepszą odporność na mróz. Ten problem zostanie omówiony w punkcie 3.3.

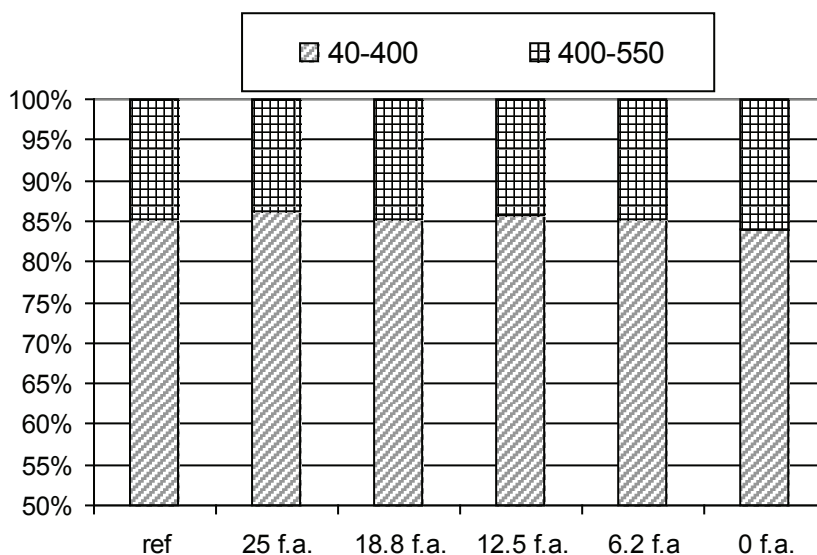
3.2. Wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych

Beton odporny na mróz jest przeważnie napowietrzony i ma odpowiednią zawartość powietrza. Jednak mrozoodporne betony omawiane w tej pracy nie były napowietrzane i miały złą odległość porów powietrznych [rysunek 2]. Wiadomo, że rozmieszczenie porów powietrznych i zawartość porów mniejszych od $300 \mu\text{m}$ można jedynie odnosić do napowietrzonych betonów i dla takich betonów zostały te parametry wprowadzone przez Powersa. Aby uzyskać pewną możliwość porównania wyprodukowanych betonów ustaliliśmy doświadczalnie te czynniki, pokazane na rysunku 2. Najlepszą odporność na mróz osiągnął cement portlandzki, mający najmniejszy stosunek w/c , który wydaje się głównym czynnikiem. W przypadku cementów trójskładnikowych, paradoksalnie, beton o dobrej odporności na mróz miał większy wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych, jednak efekt synergiczny przypuszczalnie przeważał.



Rys. 2. Wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych \bar{L} i zawartość małych porów A_{300} w różnych betonach

Fig. 2. Spacing factor \bar{L} and microvoids content A_{300} for different concretes



Rys. 3. Zawartość wody w hydratách (100%) i w wodorotlenku wapnia (400-550°C)

Fig. 3. Content of water in hydrates (100%) and in calcium hydroxide (400-550°C)

with higher water to binder ratio show better frost resistance. This problem will be discussed in point 3.3.

3.2. Spacing factor

Frost resistant concrete is usually air-entrained and has a proper content of air voids. However, the tested concretes were not air entrained and had an incorrect spacing factor [Fig. 2]. It is well-known that the spacing factor and A_{300} can only be applied in the case of air entrained concrete, and for such concrete these factors were introduced by Powers. To have some kind of comparison of the produced concrete, we have experimentally established these factors, shown in Fig. 2. The best frost resistance is shown by Portland cement, which has a lower w/c ratio which seems to be the major factor. In the case of ternary binders, paradoxically,

Odwrotnie, beton z cementu zawierającego 25% popiołu lotnego, który miał niedostateczną odporność na mróz, wykazał najlepszy wskaźnik rozmieszczenia porów powietrznych. Jednak, jak wspomniano wcześniej, nie można stosować tego czynnika w przypadku nienapowietrzonych betonów, stanowi to jedynie pewną informację dotyczącą mikrostruktury matrycy cementowej. Jednak z drugiej strony, w niektórych wcześniejszych badaniach dotyczących nienapowietrzonych betonów z cementu CEM I, uzyskano pewną ogólną zgodność wskaźnika rozmieszczenia porów powietrznych i mrozoodporności [strunobetonu do produkcji podkładów kolejowych].

Podobne wyniki osiągnięto w przypadku zawartości A_{300} . Wszystkie wyniki badań odporności na mróz betonów są gorsze od zalecanej granicy, z wyjątkiem najlepszego wyniku, który odnotowano w przypadku również niemrozoodpornego betonu.

3.3. Zawartość wody zdolnej do zamarzania

Jak ustalili Powers i Brownyard (9), woda odparowywalna jest wodą zdolną do zamarzania, jednak jest różnica pomiędzy wodą w kapilarach i w żelu. Woda w kapilarach zamarza na zewnętrznych powierzchniach kapilar, jak to ustalił Litvan (10), natomiast woda żelowa musi przemieszczać się do obszarów, w których powstaje lód i dopiero tam zamarza. W -12°C zawartość zamarzającej wody jest równa objętości wody w kapilarach, poza żelem. W niższych temperaturach woda opuszcza żel i przekształca się w lód, który już powstał w kapilarach. Jest to związane ze znacznie wyższym ciśnieniem pary nad przezchłodzoną wodą niż nad lodem. Równocześnie żel ulega skurczowi, analogicznie jak w trakcie suszenia. Zjawisko migracji wody i rozszerzalności lodu ze wzrostem temperatury zostało przedyskutowane szczegółowo przez Kaufmana i in. (11).

Równocześnie w stwardniałym zaczynie jest również woda nieodparowywalna, która należy do wody w hydratách. Pewna ilość tej wody jest w formie grup OH^- , na przykład w $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz w uwodnionych siarczano-glinianach wapnia, pewna jako woda krystalizacyjna, także w uwodnionych glinianach wapnia, także w innych hydratách, głównie w fazie C-S-H (9). Ta woda ani nie zamarza, ani nie ma niekorzystnego wpływu na mrozoodporność betonu.

Wyniki DTA podano na rysunku 3. Zawartość wody związanej (H) podzielono na wodę w $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CH i pozostałą wodę, która występuje jako woda żelowa i woda w innych fazach, szczególnie w uwodnionych siarczano-glinianach, ulegających rozkładowi w temperaturze niższej od 400°C , w której rozpoczyna się rozkład wodorotlenku wapnia. Cała zawartość tej ostatniej ulega wydzielaniu w stosunkowo małym przedziale temperatur. Niestety, nie mamy możliwości rozróżnić wodę żelową od chemicznie związanej w temperaturze niższej od 400°C . Można jedynie stwierdzić, że zawartość wody w $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest najmniejsza w zaczynie z cementu z dodatkiem 25% popiołów lotnych, bowiem wodorotlenek wapnia został związany w żelu C-S-H, w wyniku reakcji pucolanowej. W tym przypadku, w przedziale temperatur $40^{\circ}\text{--}400^{\circ}\text{C}$, woda

the concrete with good frost resistance shows a higher spacing factor, but the synergic effect probably prevails. Conversely, the concrete of cement with 25% of fly ash addition, which shows an insufficient frost resistance, has the best spacing factor. However, as we mentioned earlier, the spacing factor is not applied for non-air entrained concrete so, in this case, it is only some information about cement matrix microstructure. On the other hand, in some previous cases of non-air entrained concrete with ordinary Portland cement only, some general agreement of spacing factor and frost resistance was recorded (concretes for concrete pre-stressed sleepers production).

Similar results were found for microvoids content A_{300} . All results for frost resistant concretes are much lower than the recommended limit, except the highest value which was recorded for non-frost resistant concrete.

3.3. Freezable water content

In accordance to Powers and Brownyard (9), all evaporable water is freezable, but there is a difference between capillary water and gel water. Capillary water freezes almost in situ, as Litvan (10) has shown in a nearer external surfaces, but gel water must travel to the places where the ice has been formed, before it freezes. At -12°C the amount of freezable water is equal to the volume of the capillary water outside the gel. At lower temperatures gel water leaves the gel and becomes a part of the ice already formed in the capillaries. This is linked with much higher vapour pressure over supercooled water than over ice. At the same time the gel shrinks similarly as during drying. The phenomenon of water travelling and ice swelling with temperature rise was discussed by Kaufman et al. (11) in details.

On the other hand, there is also non-evaporable water in the hardened cement paste, which belongs to so called bound water in hydrates. Some of this water is bound in the hydrates structure as OH^- groups, for example in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and in hydrated calcium aluminates, some as water of crystallization also in hydrated calcium aluminates etc. (9). This water neither freezes, nor affects frost resistance of concrete in a negative way.

DTA results are shown in Fig. 3. The content of all bound water (H) is divided into $\text{Ca}(\text{OH})_2$ water (CH) and the rest of the water which is represented by gel water and water from other phases, especially sulfoaluminates, which are decomposed below the temperature of 400°C , when the decomposition of calcium hydroxide starts. All the contents of CH water are in a relatively narrow interval. Unfortunately, it is not possible, based on DTA data, to distinguish gel water from chemically bound water at temperature under 400°C . It can only be seen that the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ water content is the lowest for cement with 25 % fly ash paste, in which calcium hydroxide was consumed by pozzolanic reaction with C-S-H gel formation. In this case, at the temperature interval $40\text{--}400^{\circ}\text{C}$, the water must be, for the most part, composed of gel water and calcium aluminates hydrates.

w przeważającej części jest złożona z wody żelowej i zawartej w uwodnionych glinianach wapnia.

Bardzo szczegółowe badania mechanizmu hydratacji trójskładnikowych cementów portlandzkich, o podobnym składzie, przeprowadzili de Weerd et al. (2, 3). Stwierdzili oni, że stwardniały zaczyn z cementu CEM I, popiołu lotnego i wapnienia zawiera więcej ettringitu oraz więcej wody związanej. Wyniki naszych badań dobrze zgadzają się z ich wnioskami. Pewien dodatek wapnienia przyspiesza hydratację, zwiększa ilość wody w hydratách i w związku z tym zwiększa odporność na mróz betonu. Matschei i Glasser (12) stwierdzili, że węglano-glinian $C_4A \cdot 1/2CO_3 \cdot 12H_2O$ powstaje szybko i jego maksymalna zawartość dobrze koreluje z minimalną porowatością zaczynu. Decydującą rolę, którą odgrywa woda zdolna do zamarzania w odporności betonu na mróz w betonie z dodatkami mineralnymi, znajduje także potwierdzenie w poprzedniej pracy Bilka (5).

4. Wnioski

Betony z cementów trójskładnikowych nie tylko wykazują dobre narastanie wytrzymałości i są korzystne dla ochrony środowiska, lecz mają także większą odporność na mróz. W oparciu o przedstawione badania, szczególnie woda związana w hydratách, wydaje się pełnić decydującą rolę. Większa zawartość związanej chemicznie wody nie została potwierdzona w tej pracy, jednak została wykazana w innych szczegółowszych badaniach (2, 3) i stwierdzono korzystną rolę synergii we wpływie trójskładnikowych cementów. Dodatek wapnienia prowadzi do utworzenia uwodnionych węglano-glinianów wapnia, zwiększając zawartość wody związanej w hydratách. Miało to decydujące znaczenie w badanych betonach, w związku z ich dużym współczynnikiem w/c. Zwiększenie objętości hydratów i wynikający stąd spadek porowatości ma także korzystny wpływ na wytrzymałość. Popiół lotny ma także korzystny wpływ na wytrzymałość po dłuższym okresie, a także na trwałość betonu, zwiększając zawartość C-S-H w matrycy cementowej i w ten sposób wyrównując tę słabą stronę wapnienia. Praktyka pokazuje dobre zachowanie betonu ze spoiw trójskładnikowych w produkcji elementów budowlanych. Z pewnymi małymi problemami dotyczącymi mniejszej wytrzymałości wczesnej betonów z dodatkami mineralnymi, dają one możliwość wytwarzania korzystnych dla środowiska, trwalszych i bardziej ekonomicznych elementów budowlanych z BWW.

Podziękowanie

Praca uzyskała poparcie finansowe z Fundacji Conceptual Development Science, Research and Innovation 2014, przydzielonej Technicznemu Uniwersytetowi w Ostrawie przez Ministerstwo Wychowania i Sportu Republiki Czeskiej.

A very sophisticated and detailed investigation of hydration mechanisms of ternary Portland cements of similar composition was performed by de Weerd et al. (2, 3). In accordance to their conclusions, hardened paste composed of CEM I, fly ash and limestone contains more ettringite and more chemically bound water. More chemically bound water also represents less freezable water. The results presented in this paper are in quite a good general harmony with their conclusions. Some addition of limestone affects the hydration mechanism, enhances the chemically bound water formation and thus enhances the frost resistance. Matschei and Glasser (12) have established that the carboaluminate $C_4A \cdot 1/2CO_3 \cdot 12H_2O$ is formed very quickly and its maximum content is correlated with the minimum of the paste porosity. The crucial role which freezable water plays in the frost resistance of concrete with mineral additions is also supported by former results of Bilek (5).

4. Conclusions

Concretes with ternary binder do not only show good strengths development and environmental advantages, but also a better performance from the point of view of frost resistance. On the basis of the presented results especially chemically bound water seems to play a crucial role. The higher content of chemically bound water was not recorded in this paper but it was recorded in other, more detailed papers (2, 3) and it is explained by a synergy of the ternary binder components action. The presence of limestone leads to the formation of carboaluminate hydrates and their solid solutions with sulphate-aluminates hydrates, which increases the content of chemically bound water. This was crucial for examined concretes, because of their relatively high w/c ratio. The increase of the volume of hydrates and a subsequent decrease of porosity has also the advantageous effect on strength. Fly ash has a very significant influence on strength after longer period and durability of concrete, increasing the C-S-H content of cement matrix and thus complete the weak property of limestone. The practice shows a good performance of concrete with ternary binders in the production of building elements. With a minimum of problems concerning lower early strengths of concrete with mineral additions it is possible to produce environmentally favourable, more durable and economically interesting building elements from high performance concrete.

Acknowledgement

This paper was supported from the funds of Conceptual Development Science, Research and Innovation 2014 which were allotted to VSB Technical University Ostrava by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Literatura / References

1. V. Bilek, Development and properties of concretes with ternary binders, *Cement, Wapno, Beton*, **79**, 343-352 (2013).
2. K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanism of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. Conc. Res.*, **41**, 279-321 (2011).
3. K. De Weerd, K. O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes, Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, *Cem. Concr. Comp.* **33**, 30-38 (2011).
4. V. Bilek, V. Tomalova, C. Fiala, P. Hajek, M. Novotna, Development of subtle skeleton from concrete with ternary binders, *Proc. of Int. Conference The Concrete Future*, C. Gomes, S. Lopes and L. Bernardo Eds., University of Beira, Covilha, Portugal, May 2013, ISBN : 978-981-07-6066-3.
5. V. Bilek, P. Schmid, Properties of self compacting concrete with different fine admixtures and their comparison with properties of usual concrete, *Proc. of Int. Congress held at the University of Dundee, Scotland, UK, 5-7 July 2005*, Part "Cement Combination for Durable Concrete, Dhir, Harrison and Newlands Eds.", pp 251-260, ISBN 0 7277 3401 6.
6. P.-C. Aïtcin, *High-Performance Concrete*, E & FN SPON, p. 591, London, New York 1998.
7. V. Bilek, V. Tomalova, P. Hajek, C. Fiala, Evolution from High Strength Concrete to High Performance Concrete, *Key Engineering Materials*, Vol. 629-630, pp. 49-54, On line available on www.scientific.net
8. CSN EN 480-11 Determination of air void characteristics in hardened concrete (2006).
9. T. C. Powers, T. L. Brownyard, Studies of the physical properties of hardened cement paste, *ACI J.*, **18**, 8, 1947, reprinted in *Concrete International*, August 2003, pp. 59-70 and September 2003, pp. 31-42.
10. G. G. Litvan, Frost action in cement paste, *Mat. Struc.* **6**, 293-298 (1973).
11. J. Kaufman, et al., Experimental identification of damage mechanism in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack, These N° 2037, Ecole Polytechnique federale de Lausanne, Switzerland 1999.
12. T. Matschei, F.P. Glasser, 17 Intern. Baustofftag., vol. 1, p. 1-0219, Weimar 2009.