

Sporządzanie mieszanki betonowej w wysokich temperaturach: urabialność, wytrzymałość i trwałość

Concrete mixing at elevated temperature: workability, strength and durability

Słowa kluczowe: cement hutniczy, naparzenie niskoprężne, odporność na działanie siarczanów

Key-words: slag cement concrete, steam treatment, sulphate resistance

1. Wprowadzenie

Prefabrykacja betonowa obejmuje wytwarzanie pełnych elementów betonowych, takich jak bloczki betonowe, elementy drogowe, kostka brukowa oraz zbrojone, wstępnie sprężane płyty drażone, belki, elementy łukowe, itp. Przewiduje się obecnie (źródła amerykańskie), że produkcja prefabrykatów betonowych wzrośnie w ciągu roku o 6,1% osiągając wartość 11,3 mln dolarów w 2015 roku. (<http://www.concreteconstruction.net/>). Zainteresowanie produktami prefabrykowanymi wynika z wielu korzyści jakie się wiążą z ich stosowaniem, wymienia się między innymi oszczędność czasu, różnorodność oferty wyrobów, gwarantowaną jakość popartą odpowiednimi certyfikatami, optymalizację kosztów itp. Istotnym czynnikiem w przemyśle prefabrykacji jest czas, po jakim produkty osiągają wymagane właściwości. Skrócenie czasu produkcji jest możliwe gdy beton zastosowany do wytwarzania prefabrykowanych elementów takich, jak belki czy płyty ma odpowiednie właściwości mechaniczne zarówno po krótkim jak i po długim okresie twardnienia. Na przykład wysoka wytrzymałość na ściskanie po jednym dniu jest wymagana w przypadku elementów wstępnie sprężanych, aby nastąpiła relaksacja naprężeń w zbrojeniu. W celu osiągnięcia tego efektu stosuje się często obróbkę wysokotemperaturową (naparzenie).

Wiadomo, że we wczesnych stadiach dojrzewania wzrost temperatury powoduje przyśpieszenie hydratacji cementu, co wynika z czasu reakcji chemicznych – szybszego rozpuszczania, zarodkowania i wytrącania, jak również szybszej dyfuzji poprzez warstwy produktów tworzących się dookoła ziaren cementu. Wielu autorów zastosowało równanie Arrheniusa w celu określenia wpływu temperatury na kinetykę hydratacji. Jednakże w późniejszych etapach hydratacji stwierdzano zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie. (Kim i wsp., 2002; Ezziane i wsp., 2007; Çakır i Aköz, 2008;

1. Introduction

Precasting is the production in a factory of either plain concrete elements (concrete masonry units, road kerbs, floor blocks, etc.) or reinforced/prestressed concrete elements (hollow core slabs, beams, underground arch stones, etc.). At present, US demand for precast concrete products is forecast to rise from 6.1% annually to \$11.3 billion in 2015 (<http://www.concreteconstruction.net/>). The interest in precast products can be explained by the many advantages they offer, such as reductions in building time, the multiplicity of available products, assured quality with certified performance levels, optimized costs, etc. A major concern for the precast industry resides in time delays because of their effect on profitability. To keep manufacturing times down, the concrete used to make structural precast beams and slabs must have good mechanical characteristics at both early and later ages. For instance, a high compressive strength as early as after one day is required for prestressed concrete so that the pretensioned strands can be relaxed. In order to achieve such mechanical properties, a heat treatment at elevated temperature is often employed.

It is largely admitted that, at early ages, temperature increases the rate of cement hydration, and the formation of the hydrates. Many authors have used the Arrhenius equation in order to take into account the effect of temperature on the kinetics of hydration. However, at later age, the lower final compressive strength of concretes has been found (Kim et al., 2002; Ezziane et al., 2007; Çakır and Aköz, 2008; Cassagnabère et al., 2009; Sajedi and Razak, 2011; Termkhajornkit and Barbarulo, 2012; Sant, 2012).

A probable, at least partial, explanation of the reduction of strength after longer curing time of steam-treated concrete lies in the presence of very fine cracks caused by the differences in temperature between different parts of concrete. As the temperature increases,

Cassagnabère i wsp., 2009; Sajedi i Razak, 2011; Termkhajornkit i Barbarulo, 2012; Sant, 2012).

Przyczyna zmniejszenia wytrzymałości po długim okresie twardnienia w przypadku betonów poddawanych naparzeniu wynika w znacznej mierze prawdopodobnie z obecności bardzo drobnych spękań, wskutek różnicy temperatur pomiędzy poszczególnymi partiami betonu. Ze wzrostem temperatury wewnątrz świeżego betonu rozszerza się, co powoduje, że w zewnętrznej sztywnej skorupie pojawiają się uszkodzenia pod działaniem naprężeń rozciągających wywołanych tą ekspansją (Erdem i in., 2003). Dodatkowo, pod działaniem wysokiej temperatury pojawiają się spękania w strefie kontaktowej zaczyn – kruszywo (Soroka i in., 1978; Mirza i in., 1991; Yazici i in., 2009; Kulkarni i Pereira, 2011). Spękania w okresie późniejszym tworzą się łatwo w wyniku działania naprężeń cieplnych związanych z wydzielaniem ciepła hydratacji czy skurczem suszenia (Holt i Leivo, 2004; Park i in., 2012). Mieszanki o niskim w/c lepiej znoszą naparzenie niż mieszanki o dużym w/c: im wyższy stosunek wodno – cementowy tym bardziej zaznacza się negatywny skutek szoku termicznego (Gambhir, 2009). Long i in. (2012) porównywali betony poddawane naparzeniu niskoprężnemu i betony pielęgnowane w warunkach standardowych (20°C). Stwierdzili, że betony naparzone charakteryzują się znacznie większym gradientem absorpcji wody od powierzchni zewnętrznej do wnętrza, co jest następstwem ekspozycji na działanie pary wodnej o wysokiej temperaturze.

Betony wyprodukowane z cementu portlandzkiego są często stosowane tam, gdzie wymagana jest duża wytrzymałość. Betony te mogą jednakże ujawniać pewne niekorzystne cechy. Na przykład betony poddane działaniu pary o temperaturze powyżej 70°C mogą wykazywać znaczną ekspansję gdy podda się je następnie działaniu wilgoci; proces ten opisywany jest jako opóźnione powstawanie ettringitu (DEF) (Meland i in., 1997; Taylor i in., 2001; Ramlochan i in., 2003; Ekolu i in., 2006; Pavoine i in., 2006; Barbarulo i in., 2007; Rozière i in., 2009; Tosun i Baradan, 2010; Pavoine i in., 2012; Yu i in., 2013).

Opóźnione powstawanie ettringitu jest następstwem braku stabilności ettringitu podczas naparzenia szczególnie w temperaturze przekraczającej 70°C. Ettringit tworzy się wtedy później, w betonie już stwardniałym, a jego krystalizacji towarzyszy ekspansja powodująca uszkodzenia (Wieker, Scrivener 1992). Jest to korozja wewnętrzna, ponieważ jony siarczanowe, które nie przereagowały podczas naparzenia, pozostały w roztworze w porach stwardniałego betonu (Wieker, Herr, Schubert 1994). Mechanizm ekspansji ettringitowej został przedstawiony w pracy Famy (Ph. D. Thesis 1999).

Jony siarczanowe wywierają wpływ niszczący poprzez obniżenie pH fazy ciekłej i zwiększenie porowatości w zewnętrznej warstwie betonu, co wiąże się ze spadkiem trwałości hydratyzujących faz zaczynu cementowego. W warstwie tej tworzy się gips i ettringit. Ponieważ obydwie te fazy wykazują ekspansję, pojawiają się mikrospękania, poprzez które roztwór bogaty w siarczan migruje do wnętrza betonu, przyspieszając tworzenie się dalszych

the inner fresh concrete will try to expand: the exterior rigid shell, therefore, can be damaged due to the tensile stresses induced by this expansion (Erdem et al., 2003). In addition, initial curing temperatures give an extensive formation of cracks in the transition zone between aggregate and matrix (Soroka et al., 1978; Mirza et al., 1991; Yazici et al., 2009; Kulkarni and Pereira, 2011). Cracks in aged concrete can be also easily produced by the restraint stress due to the heat of hydration or drying shrinkage (Holt and Leivo, 2004; Park et al., 2012). The mixes with low water/cement ratio respond more favorable to steam curing than mixes with higher w/c ratio: the higher the w/c ratio of concrete, the greater is the negative (adverse) effect of thermal shocks compared standard (20°C) and steam curing concretes (Gambhir, 2009). Long et al. (2012). These authors found for the latter a much higher water absorption gradient from external surface to inner, resulting from the bad effects of elevated temperature on the surface, directly exposed to the steam during the treatment period.

Portland cement concretes are frequently employed to achieve the required mechanical performance. These concretes, on the other hand, may exhibit some inconveniences. In particular, Portland cement concretes cured at high temperatures (typically above 70°C) may in some instances undergo significant expansion, when subsequently exposed to moisture, by a process referred to as Delayed Ettringite Formation (DEF) (Meland et al., 1997; Taylor et al., 2001; Ramlochan et al., 2003; Ekolu et al., 2006; Pavoine et al., 2006; Barbarulo et al., 2007; Rozière et al., 2009; Tosun and Baradan, 2010; Pavoine et al., 2012; Yu et al., 2013). DEF is a consequence of the lack of ettringite stability at the thermal treatment, particularly at the temperature higher than 70°C. Ettringite is then formed later, in hardened concrete, and because its crystallization is expansive it is causing the concrete destruction (Wieker, Scrivener 1992). It is an inner concrete corrosion, because the sulphate ions, not reacting during heat treatment, are remaining in pore solution in hardened concrete (Wieker, Herr, Schubert 1994). The mechanism of ettringite expansion was explained by Famy (Ph. D. Thesis 1999).

The sulphate attack influence through the pH decrease and porosity increase in the external layer of concrete, caused by the decrease of the stability of cement paste phases. In this layer the ettringite and gypsum is formed, which, as both expansive, will increase the micro-cracks and the sulphate solution migration inside the concrete, accelerating cracking as well as disintegration of concrete (Taylor 1990). CH is dissolving and C-S-H is decalcified and became converted in gypsum and hydrous silica. The main source of $Al[OH]_4^-$ is likely to be the AFm phase (Taylor 1990). The $NaSO_4$ solution can cause simultaneously the alkali silica reaction. With corrosion progress the ettringite became also unstable and, apart of gypsum, calcium carbonate and hydroxides of Al and Fe remains.

The sulphate attack is influenced by the cations accompanying the SO_4^{2-} ions; for example the ammonium sulphate is very hazardous, because the gaseous ammonia is formed, which volatilizes from the reaction site and hence the process occurs rapidly. However,

mikrospektań i postępującą destrukcją materiału (Taylor 1990). Wodorotlenek wapnia rozpuszcza się, a C-S-H ulega odwapnieniu z utworzeniem gipsu i uwodnionej krzemionki. Głównym źródłem jonów $Al[OH]_4^-$ jest prawdopodobnie faza AFm (Taylor 1990). W obecności roztworu $NaSO_4$ zachodzi jednocześnie reakcja alkalia – krzemionka. W miarę jak postępuje korozja, ettringit staje się znów nietrwały, a jako produkty pozostają: gips, węglan wapnia oraz wodorotlenki Al i Fe.

Na korozję siarczanową mają wpływ kationy towarzyszące anionowi SO_4^{2-} ; na przykład bardzo niebezpieczny jest siarczan amonu, ponieważ gazowy amoniak jest lotny i opuszczając środowisko reakcji sprawia, że korozja postępuje bardzo szybko. Jednakże nie ma tu reguły i $MgSO_4$, który powinien wywierać silnie destrukcyjny wpływ (wytrącanie brucytu), działa słabiej w porównaniu z siarczanem sodu (Oberholster i wsp. 1983).

Alternatywą dla cementu portlandzkiego zastosowanego w produkcji betonu może być cement hutniczy o dużej zawartości żużla (CEM III/B, według EN 197-1: 2011). Cement hutniczy wykazuje nadzwyczajną odporność na działanie siarczanów, niezależnie od źródła tychże siarczanów. Stwierdzono, że zastosowanie cementu hutniczego o zawartości żużla > 60-65%, w charakterze zamiennika cementu portlandzkiego wykazującego ekspansję, okazało się skuteczne jako sposób na ograniczenie ekspansji w zaprawach poddawanych obróbce termicznej, przechowywanych w wodzie lub nawet w roztworach (He i in., 2012). Sposób ten jednakże ma ten mankament, że naparzony beton ze spoiwem żużlowym osiąga wymaganą wytrzymałość po dłuższym okresie dojrzewania niż beton z cementem portlandzkim (po około 3-4 dniach wykazuje wytrzymałość taką jak beton kontrolny po 24h).

Według Jianga i in. (2010), naparzenie przyspiesza hydratację cementu hutniczego o dużej zawartości żużla, co oszacowano na podstawie oznaczenia wodorotlenku wapnia wiązanego w reakcji pucolanowej, jak również poprzez oznaczenia ilości wody nieodparowywalnej. Warunki naparzania nie mają wpływu na rodzaj produktów hydratacji, ale tylko na ich ilość, zwiększając aktywność pucolanową dodatków mineralnych.

Oczywiście, zastosowanie dużych ilości żużla w betonie jest jak najbardziej wskazane ze względów ekonomicznych i ekologicznych. Wysoka zawartość żużla oznacza zmniejszenie zawartości klinkieru cementowego, a więc i ograniczenie emisji dwutlenku węgla – powszechnie wiadomo, że wyprodukowanie jednej tony cementu portlandzkiego wiąże się z emisją jednej tony CO_2 (Sajedi i Razak, 2011). Ponadto, po wprowadzeniu od 45 do 50% żużla osiąga się znaczący wzrost odporności na działanie siarczanów. Wiadomo, że wzrost udziału żużla wiąże się ze zmniejszeniem wytrzymałości wczesnej, co manifestuje się zmniejszeniem ciepła twardnienia (Aldea i in., 2000; Liu i in., 2005; Barnett i in., 2006).

Wainwright (1986) porównywał wytrzymałości betonów wyprodukowanych w oparciu o cement portlandzki i o spoiwo stanowiące mieszaninę cementu z 70% żużla, pielęgnowanych w sposób standardowy i poddawanych naparzaniu. Po 24h betony naparzone

there are no general rules and $MgSO_4$, which should give stronger corrosion [brucite precipitation] causes lower one, in comparison with sodium sulphate (Oberholster et al. 1983).

A valid alternative to the use of Portland cement is slag cement with a high slag content (CEM III/B) (Kelham and Miller 1997). The slag cement is assuring a superior resistance to sulphate attack, as well is not affected by DEF. Cement with the siliceous fly ash addition can also be used (Ghorab, Heinz, Ludwig, Meshendahl, Wolter, 1980). This choice, on the other hand, must take into account that steam treated concrete from slag cement and CEM II/B-V achieve the required mechanical strength after a longer curing time that Portland cement concrete. It is well known that the steam treatment accelerates the hydration of slag cement or Portland fly ash cement, however, immediately after steam curing the strength of concrete from these cement is lower than of Portland cement.

Wainwright (1986) reported the comparison of the strength development of Portland cement concrete and slag cement concretes with high slag content (70%), both standard cured and heat treated. At 24 hours, steam treated concretes have strength of around 35 MPa and 8 MPa for Portland and slag cement concretes, respectively. These concrete achieved the same strength only after 3 days of hardening, 35 MPa and 34 MPa, respectively. After longer curing, the strength of concrete of slag cement was higher than that of Portland cement concrete. When both concretes were cured at normal temperature, their strength were the following: after 24 hours, 4 MPa for slag cement and 20 MPa for Portland cement concrete; after 7 days, 60 MPa and 23 MPa, respectively; and after 28 days, 67 and 48 MPa, respectively.

In this paper the study of the performance of steam cured blastfurnace slag cement concrete (slag content 70%) properties, produced by steam heating of the concrete mix, is presented. For comparison, the same concrete was subjected to a conventional steam curing process. The same steam heating and steam curing procedure was employed for two concretes from two cements slag cement and Portland cement, both of industrial production. The procedure tested in the present study can be particularly indicated for the high rate technology of precast elements production.

Experiments were carried out to investigate the mechanical properties and the resistance to sulphate attack of the concretes produced.

2. Materials

Industrial Portland cement, CEM I 42.5 R and blastfurnace cement, CEM III/B 32.5 R were used. Their composition is given in Table 1 and physical properties in Table 2. These cements were produced from the same Portland cement clinker. The chemical composition of cement components is reported in Table 3.

Concretes with cement contents of 325 kg/m^3 and 400 kg/m^3 were produced with two water/cement (w/c) ratios, i.e. 0.42 and 0.50, using tap water.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CEMENTÓW, %

COMPOSITION OF CEMENTS, %

Cement	Klinkier Clinker	Żużel wielkopiecowy Blast-furnace slag	Gips Gypsum
CEM I 42.5 R	94	-	6
CEM III/B 32.5 R	30	68	2

wykazywały wytrzymałość na poziomie około 35 MPa i 8 MPa, odpowiednio dla materiału z cementem i mieszaniną cementu z żużlem. Po dłuższym czasie betony zawierające żużel osiągały wyższe wytrzymałości. Z kolei betony pielęgnowane w sposób standardowy osiągały, po 24h - 4 MPa dla betonu z żużlem i 20 MPa dla betonu z cementem; po 7 dniach – odpowiednio 60 MPa i 23 MPa; i po 28 dniach - odpowiednio 67 i 48 MPa.

Prezentowana praca opisuje betony wysokowartościowe poddane naparzeniu, wyprodukowane na spoiwie o zawartości 70% żużla; wyjściowe mieszanki zawierały cement klasy 32,5, kruszywo, wodę i domieszki, a składniki wstępnie podgrzewano. Dla porównania te same betony naparzano w sposób tradycyjny. Ponadto taki sam sposób pielęgnacji przyjęto w przypadku betonu otrzymanego z cementu portlandzkiego klasy 42,5R. Zastosowany w badaniach cement portlandzki i cement hutniczy były produktami przemysłowego pochodzenia. Przyjęty tok postępowania jest wskazany szczególnie przy szybkiej produkcji prefabrykatów.

Prześledzono właściwości mechaniczne betonów i odporność na działanie środowiska siarczanów. Przeprowadzono dyskusję w celu określenia mechanizmu zaobserwowanych zachowań.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW

PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENTS

Właściwość / Property	CEM I 42.5 R	CEM III/B 32.5 R
Ciężar właściwy Specific gravity, g/cm ³	3.13	2.96
Uziarnienie/Fineness		
Pozostałość na sicie Residue on 61 μm sieve, %	2.5	0.9
Powierzchnia właściwa Specific surface area (Blaine), m ² /kg	353	387
Wytrzymałość na ściskanie Compressive Strength, MPa		
- 24 godziny/hours	17.0	4.2
- 2 dni/days	23.0	12.0
- 3 dni/days	30.5	15.5
- 7 dni/days	39.0	30.5
- 28 dni/days	49.5	48.0

Crushed dense limestone as coarse aggregate (maximum diameter: 20 mm) and natural sand, after proper washing, were used. The grading and physical properties of aggregates are given in Tables 4 and 5, respectively.

3. Concrete mix preparation, casting and curing of specimens

The graded coarse and fine aggregates were used in room-dry conditions. In order to saturate the aggregates with water, the coarse fraction was first immersed in water for 12 hours. After mixing for 30 seconds with sand, a predetermined amount of water was added into the mixer and, thereafter, mixing was continued for 3 minutes. When admixtures were used, the addition procedure of water was changed. First, 3/4 of water was added into the mixer and mixed for 1 minute. Then, 1/4 of water, blended with the admixture, was added and mixing was continued for additional 4 minutes.

Concrete was produced in a tilting-drum mixer. The mixer and all the concrete mix ingredients were cured in a room at controlled temperature and maintained at the specified test temperature for at least 24 hours, prior to mixing. Successively, for mixing at 80°C, the concrete ingredients were pre-heated at 80°C. The open end of the mixer was covered with a tightly fitting lid during the mixing and during the remaining periods, in order to prevent water evaporation.

Rheological properties of concrete were determined using the concrete mix with a cement content of 325 kg/m³. Compressive strength of concrete was measured for two cement contents of 325 kg/m³ and 400 kg/m³. The concretes, whether mixed at 20° or 80°C, were proportioned with respect to workability (VeBe time: 80 and 20 seconds, 5 minutes after mixing). Durability characteristics were assessed on a concrete with a cement content of 325 kg/m³ and VeBe time of 20 seconds.

3.1. Workability

The required w/c ratio, to obtain concrete mix having the same workability, according to VeBe test, and workability loss was measured on concretes containing a water-reducer admixture based on a modified lignosulphonate, LGS (dosage of 3‰ by mass of cement, added at the end of mixing) or a superplasticizer based on a sulphonated naphthalene formaldehyde condensate, SNF (1.5% by mass of cement). Generally speaking, the concrete properties obtained using these admixtures are comparable. On the other hand, the use of LGS produces retardation of initial set of concrete (Ramachandran and Mailvaganam, 1992).

3.2. Compressive strength

Cube 150 mm specimens were produced to determine the compressive strength development of the concrete.

Three different curing methods of the specimens were applied, and the parameters of curing regime cycles were the following:

2. Materiały

W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5 (według normy EN 197-1) i cement hutniczy CEM III/B 32,5 R (EN 197-1) pochodzenia przemysłowego. Skład chemiczny cementów przedstawiono w tabelicy 1, natomiast cechy fizyczne w tabelicy 2. Cementy te zostały wyprodukowane w oparciu o ten sam klinkier. Skład chemiczny surowców podano w tabelicy 3.

Betony o zawartości cementu 325 kg/m³ i 400 kg/m³ wyprodukowano przy współczynniku wodno – cementowym (w/c) wynoszącym odpowiednio 0,42 i 0,50, z użyciem wody wodociągowej.

W charakterze kruszywa grubego zastosowano zwięzły, łamany kamień wapienny; jako kruszywo drobne – naturalny piasek płukany. Skład ziarnowy i właściwości fizyczne kruszyw przedstawiono w tabelicach 4 i 5.

3. Przygotowanie mieszanek, formowanie i pielęgnowanie

Przy ustalaniu składu mieszanek posłużono się wzorem Bolomeya. Kruszywo grube i drobne odważono na sucho, a następnie kruszywo grube nasycano w ciągu 12 godzin wodą przez zanurzenie. Po wymieszaniu w ciągu 30 sekund z piaskiem wprowadzano pozostałą ilość wody do mieszarki i kontynuowano mieszanie w ciągu 3 minut. Procedura dodawania wody ulegała zmianie gdy stosowano domieszki. Najpierw ¼ ilości wody wprowadzano do mieszarki i mieszano z kruszywem w ciągu 1 minuty, a następnie dodawano pozostałą ¼ ilości wody wymieszanej z domieszką i kontynuowano mieszanie w ciągu 4 minut.

Mieszanki betonowe sporządzano w mieszarce bębnowej. Mieszarkę i wszystkie składniki przetrzymywano w pomieszczeniu

Tablica 4 / Table 4

UZIARNIENIE KRUSZYW

GRADING OF THE AGGREGATE

Średnica Sieve size, mm	Pozostałość na sicie Cumulative percentage retained	Średnica Sieve size, mm	Pozostałość na sicie Cumulative percentage retained
20.0	1	5.0	0.2
15.0	29	3.0	12.4
10.0	69	1.0	28.0
5.0	100	0.5	63.6
		0.2 pan	97.2 100.0

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY MATERIAŁÓW WYJŚCIOWYCH, %

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEMENT COMPONENTS, %

Tlenki Oxides	Klinkier Clinker	Żużel wielkopiecowy Blastfurnace slag	Gips Gypsum
SiO ₂	22.74	35.87	
Al ₂ O ₃	4.69	11.56	
Fe ₂ O ₃	3.19	1.08	
CaO	65.15	44.10	
MgO	1.38	2.84	
Na ₂ O	0.55	0.70	
K ₂ O	1.08	0.92	
Rozpuszczalny Soluble Na ₂ O	0.25		
Rozpuszczalny Soluble K ₂ O	0.78		
SO ₃	0.87	-	42.2
S		0.96	
Straty prażenia Loss on ignition	0.03	0.30	
Potencjalny skład fazowy według ASTM C 150 Potential phase composition (ASTM C 150)			
C ₃ S	54		
C ₂ S	24		
C ₃ A	7		
C ₄ AF	10		

Treatment 1 (indicated as Tr1). Concrete was mixed at 80°C. Test specimens were cast in the hot (80°C) moulds and immediately steam cured at the temperature of 80°C for 4 hours. Then, they were cooled in laboratory condition, up to 20°C (about 6 hours), then demoulded and cured at 20°C and R.H. > 95%, up to testing age (1 and 28 days).

Treatment 2 (indicated as Tr2). Concrete was mixed at 20°C. During the initial period, embracing also the setting of concrete, the samples were cured at 20°C for 24 hours. The specimens were then steam cured at elevated temperature according to following cycle:

- initial period of 3 hours for Portland cement concrete and 6 hours for slag concrete;
- heating up to 80°C for 2 hours;
- curing at 80°C for 6 hours;
- cooling period for 6 hours; and
- curing at 20°C and R H > 95% up to the testing age.

Treatment 3 (indicated as Tr3). Concrete was mixed at 20°C and test specimens cured in air at 20°C and R H > 95%, up to the testing age.

Tablica 5 / Table 5

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KRUSZYW

PHYSICAL PROPERTIES OF AGGREGATES

	Kruszywo grube / Coarse Aggregate	Kruszywo drobne / Fine Aggregate
Ciężar właściwy / Specific Gravity	2.69	2.72
Nasiąkliwość / Water absorption, %	0.4	0.7

Tablica 6 / Table 6

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE (MPa) PRÓBEK BETONU PRZECHOWYWANYCH W WODZIE WAPIENNEJ

FLEXURAL STRENGTH (MPa) OF THE SPECIMENS IMMersed IN LIMEWATER

Beton / Concrete	Warunki pielęgnacji / Treatment		
	Tr1	Tr2	Tr3
Beton z cementem hutniczym Slag cement concrete	4.8	4.7	4.5
Beton z cementem portlandzkim Portland cement concrete	3.2	3.1	4.4

Tablica 7 / Table 7

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE MPa PRÓBEK BETONU PRZECHOWYWANYCH W ROZTWORZE SIARCZANU

FLEXURAL STRENGTH (MPa) OF THE SPECIMENS IMMersed IN SULPHATE SOLUTION

Beton / Concrete	Warunki pielęgnacji / Treatment		
	Tr1	Tr2	Tr3
Beton z cementem hutniczym Slag cement concrete	4.7	4.1	4.3
Beton z cementem portlandzkim Portland cement concrete	2.8	2.1	2.7

w kontrolowanej temperaturze, przez co najmniej 24h przed rozpoczęciem pracy. Gdy przygotowanie mieszanki odbywało się w temperaturze 80°C, składniki podgrzewano wstępnie do tej temperatury. Otwór mieszarki przykrywano szczelnie dopasowaną pokrywą, aby podczas mieszania i pobierania materiału zapobiec odparowaniu wody.

Właściwości reologiczne określano dla mieszanek sporządzonych przy zawartości cementu 325 kg/m³. Pomiary wytrzymałości na ściskanie przeprowadzano na próbkach betonu sporządzonego przy zawartości cementu odpowiednio 325 kg/m³ i 400 kg/m³. Proporcje składników mieszanek betonowych kondycjonowanych w temperaturze 20° czy 80°C ustalano na podstawie wskaźników określających urabialność (wyniki pomiaru metodą VeBe: 80 i 20 sekund po 5 minutach od zarobienia mieszanki). Trwałość oceniano na próbkach betonu przy zawartości cementu 325 kg/m³ i dla czasu rozplywu metodą VeBe 20 sekund.

3.1. Urabialność

Wartości współczynników w/c takie, aby otrzymane mieszanki betonowe wykazywały taką samą urabialność mierzoną aparatem

3.3. Durability

In order to assess the durability, concrete specimens (150 x 150 x 500 mm) were produced and subjected to the three type of curing procedures previously described (*Treatments 1, 2 and 3*). The specimens were cast in two layers, each layer being consolidated using a jointing table. The concrete, also in this case, contained a water-reducer admixture based on a modified lignosulphonate (dosage of 3‰ by mass of cement).

The effect of the three different curing treatments used for the durability examination of Portland and slag cement concretes was tested by immersing three 28-day aged specimens (150 x 150 x 500 mm), previously subjected to one of the described procedures (*Treatment 1 or 2 or 3*), in limewater and other three, for each treatment, in sodium sulphate solution.

Firstly, the specimens of both Portland and slag cement concretes were stored for 15 days in limewater, at room temperature. Then, they were kept in air for 7 days (at laboratory conditions: 23°C and 55% R H). The concrete specimens were, then, again immersed for other 15 days in limewater at room temperature and subsequently stored in air for 7 days. The described cycle was repeated up to two years.

Three additional specimens of both Portland and slag cements concretes, previously subjected to one of the proposed curing treatments, were tested for sulphate resistant, by immersion in sodium sulphate solution (up to two years). In this case, separate tanks were used for each set of concrete subjected to different curing treatments (*Treatment 1 or 2 or 3*). Each tank contained a 4.0% sodium sulphate solution (pH = 6.2) at 20 ± 1°C. To maintain the sulphate solution within narrow limits of pH, it was adjusted weekly with 0.1 N sulphuric acid. This maintained the pH of solution within the range 6.2 ± 0.5.

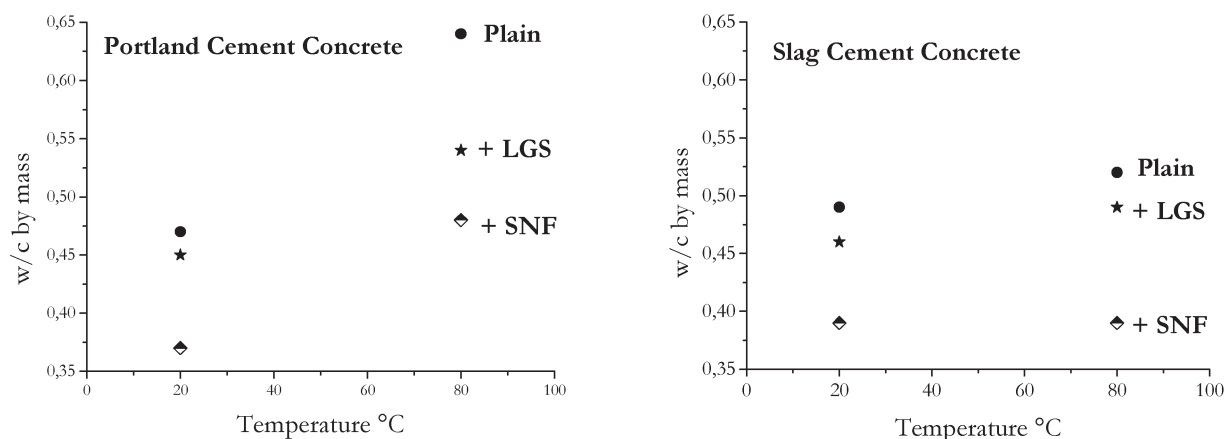
After the immersion of the specimens for 2 years in sulphate solution the flexural strength were measured, according to ASTM C 78M-10 (three-point loading).

4. Results

4.1. Workability

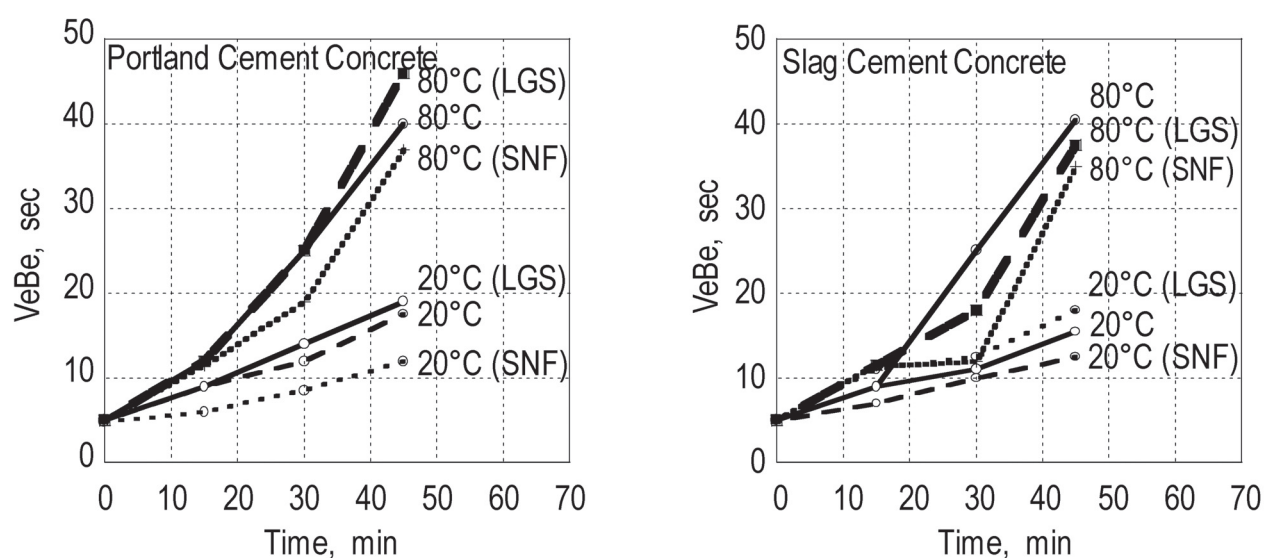
The workability loss was measured using VeBe test, according to EN 12350, after 15, 30 and 45 minutes mixing.

The w/c ratio, necessary to obtain concrete mixes of equal workability at 20° and 80°C, respectively, are shown in Fig. 1. The mixing



Rys. 1. Wartości współczynników wodno - cementowych (w/c) dla betonów o takiej samej urabialności, na podstawie badania metodą Ve-Be: dla a) betonu z cementem portlandzkim i b) betonu z cementem hutniczym

Fig. 1. Required values of w/c ratio (by mass) to obtain concretes with the same workability, according to VeBe test for a) Portland cement concrete and b) slag cement concrete



Rys. 2. Zmiany urabialność w temperaturze 20° i 80°C dla a) betonu z cementem portlandzkim i b) betonu z cementem hutniczym

Fig. 2. Change of workability at 20° and 80°C for a) Portland concrete and b) slag cement concrete

VeBe, jak również takie same zmiany urabialności w funkcji czasu, określano dla mieszanek zawierających domieszkę redukującą ilość wody (modyfikowany lignosulfonian LGS, w ilości 3‰ masy cementu) lub superplastyfikator (sulfonowana żywica naftalenowo – formaldehydowa, w ilości 1,5% masy cementu). Można stwierdzić, że właściwości betonów zawierających te domieszki są podobne. Chociaż zastosowanie domieszki lignosulfonowej LGS powoduje opóźnienie wiązania betonu (Ramachandran i Mailvaganam, 1992).

3.2. Wytrzymałość na ściskanie

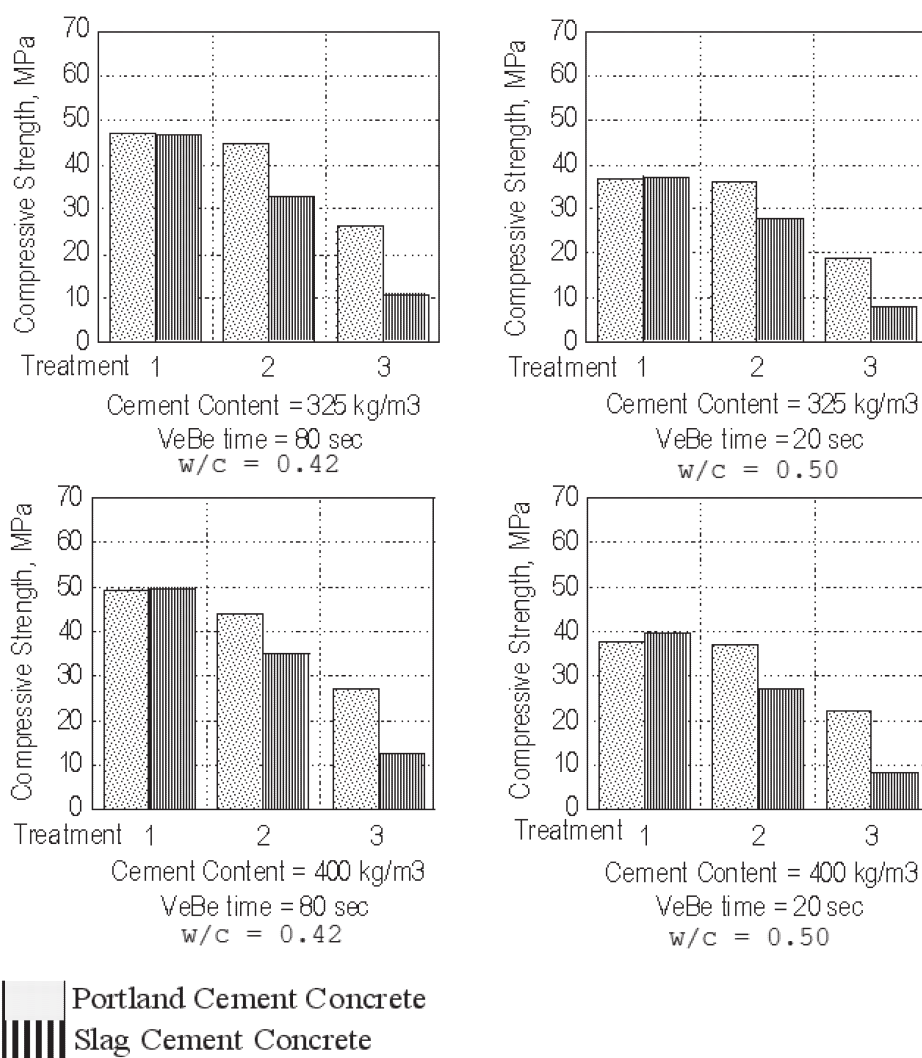
Badaniom wytrzymałości na ściskanie poddawano próbki w kształcie kostek. Do mieszanki dodawano plastyfikator LGS (w ilości 3‰ masy cementu). Z każdej mieszanki formowano sześć kostek o krawędzi 150 mm.

water for Portland concrete is remarkably increased at 80°C for plain concrete as well as for those with admixtures.

Slag cement concretes are less sensitive to temperature increase. The water demand for these concretes is lower than that of the corresponding Portland cement concretes. The presence of modified LGS shifts the water demand towards even smaller values. The addition of SNF cancels the influence of the temperature.

Fig. 2 shows the evolution of loss in workability at 20° and 80°C for the concrete mixes produced. The high mixing temperature increases the loss in workability. The influence of temperature is lower for slag cement concretes, either plain or with admixtures, than for Portland cement concretes.

The water demand to obtain a predetermined workability depends, being fixed any other parameter (i.e. type of concrete,



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach twardnienia

Fig. 3. Compressive strength of 24 h-aged concretes

Próbki betonu pielęgnowano stosując trzy różne metody:

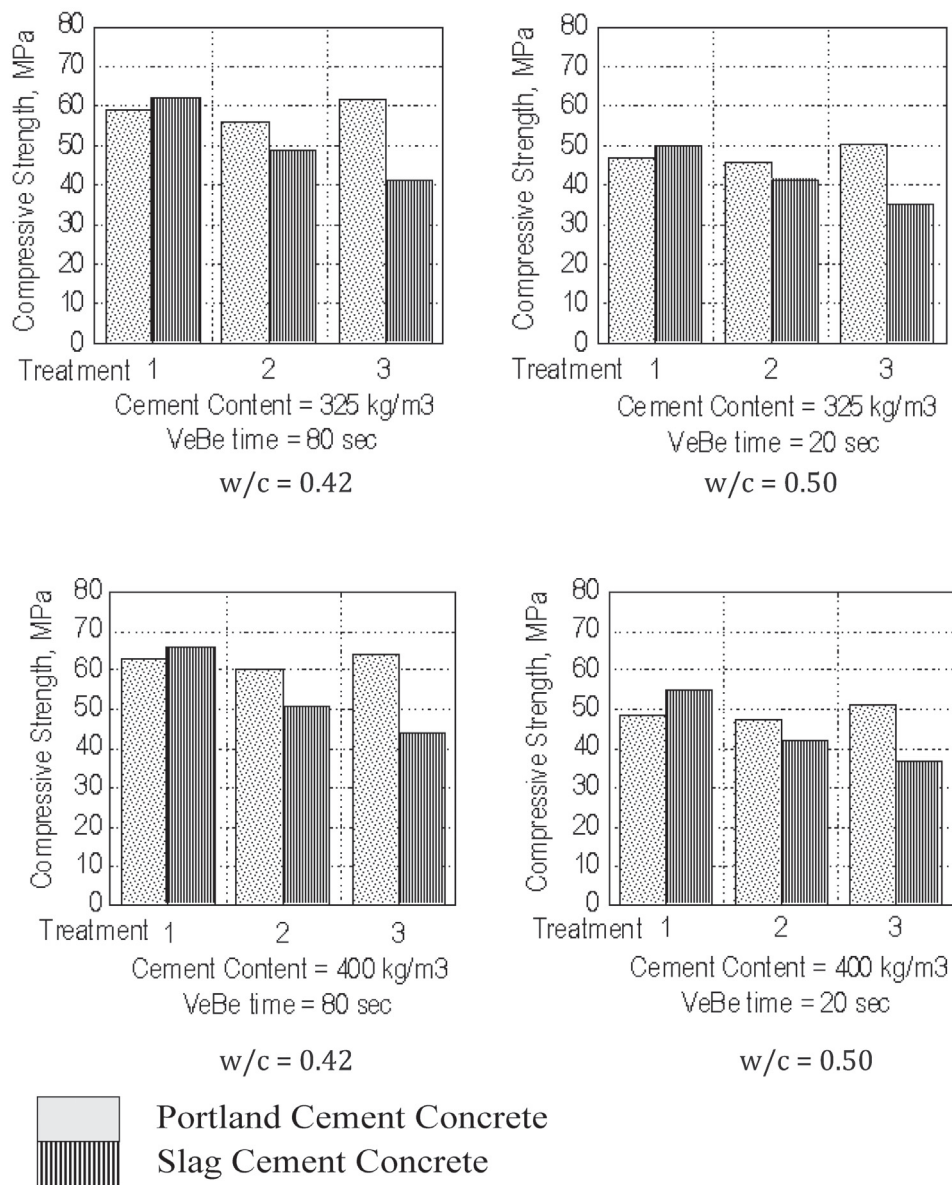
Metoda pielęgnacji 1 (oznaczona jako Tr1). Mieszanę sporządzono w temperaturze 80°C. Próbki umieszczano w gorących (80°C) formach i natychmiast po zaformowaniu pielęgnowano w temperaturze 80°C przez 4 godziny, a następnie chłodzono w sposób „naturalny” do temperatury 20°C (około 6 godzin) i rozformowywano. Próbki przechowywano w temperaturze 20°C przy wilgotności względnej > 95% i badano wytrzymałość na ściskanie po odpowiednim czasie (1 i 28 dni).

Metoda pielęgnacji 2 (oznaczona jako Tr2). Mieszanę sporządzono w temperaturze 20°C i zaformowane próbki przechowywano w tej temperaturze przez 24 godziny. Następnie próbki poddawano (po wyjęciu z form) naparzeniu, zachowując następujący cykl obróbki:

- wstępne kondycjonowanie po rozformowaniu, 3 godzin w przypadku betonów z cementem portlandzkim i 6 godzin w przypadku betonów z cementem hutniczym;
- wygrzewanie do 80°C w ciągu 2 godzin;

size distribution and maximum dimension of the aggregate), on the mobility of cement particles. In concrete upon contact with water, an electrochemical double layer is formed on the surface of cement particles. The surface of cement particles and their hydration products become, then, charged. The zeta potential of early hydration products of cement is a key factor to understand the differences in behavior of fresh concretes. The existence of attractive-repulsive forces among the cement particles determines their mobility, the shear strength of cement paste and, then, the workability of concrete.

In very early stages of Portland cement hydration, i.e. just after mixing with water, the dominating reactions are those of C_3A with gypsum to produce ettringite and $C-S-H$, formed as result of C_3S hydrolysis (Locher, 1980). While ettringite shows a highly positive zeta potential (+ 4.15 mV), $C-S-H$ phase is negative and becomes positive as the Ca^{2+} concentration in the cement pore solution increases and adsorption of Ca^{2+} on the $C-S-H$ phase occurs (Plank and Hirsch, 2007; Elakneswaran et al., 2009; Yilmaz, 2009). In a first stage, therefore, an attraction between ettringite and $C-S-H$ particles occurs, with a consequently lower workability.



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach twardnienia

Fig. 4. Compressive strength of 28 d-aged concretes

- przetrzymywanie w temperaturze 80°C przez 6 godzin;
- chłodzenie trwające 6 godzin; i
- przechowywanie w temperaturze 20°C przy wilgotności względnej > 95% do badania wytrzymałość na ściskanie po odpowiednim czasie.

Metoda pielęgnacji 3 (oznaczona jako Tr3). Mieszaninę betonową sporządzano w temperaturze 20°C próbki przechowywano w temperaturze 20°C przy wilgotności względnej > 95% do badania wytrzymałość na ściskanie po odpowiednim czasie.

3.3. Trwałość

Ocenę trwałości betonów przeprowadzono na próbkach o wymiarach 150 x 150 x 500 mm, poddawanych opisywanym wyżej trzem procedurom starzeniowym (*Metody pielęgnacji odpowiednio 1, 2 i 3*). Próbkę zagęszczano w formach na stole wibracyjnym, kolejno pierwszą i drugą warstwę. Betony sporządzone w celu określenia

In Tr1 curing procedure, the high temperature of the mix (80°C) obviously facilitates the hydration reactions: much more ettringite and C–S–H are produced.

In slag cement concretes, the initial contents of C–S–H and ettringite are limited; moreover, slag has a negative value of zeta potential (Yilmaz, 2009). At a high temperature, the initial pozolanic reaction, subtracting Ca^{2+} from the solution, retards the transformation of C–S–H zeta potential from negative to positive delaying, in turn, the attraction between ettringite and C–S–H particles and the shear resistance of the cement pastes. The slag particles, on the other hand, tend towards positive zeta potential as the solution pH increases. The concurrence of these processes explains the lower water demand of slag concretes with respect to Portland ones.

Finally, as regard the behavior of concretes containing admixtures, the attractive forces among particles decrease by increasing the

trwałości zawierały domieszkę lignosulfonianową zmniejszającą zawartość wody, w ilości 3‰ masy cementu.

Wpływ różnych warunków pielęgnacji na kształtowanie trwałości betonów z cementem portlandzkim i cementem hutniczym badano po 28 dniach dojrzewania w warunkach podanych w opisie wyżej wymienionych metod (*Metody pielęgnacji odpowiednio 1, 2 i 3*), a następnie po przechowywaniu próbek w wodzie wapiennej lub roztworze siarczanu sodu.

Próbki wszystkich rodzajów betonów przechowywane w wodzie wapiennej podlegały następującemu reżimowi: najpierw, przez 15 dni pielęgnowane były w temperaturze pokojowej, następnie przechowywano je przez 7 dni w laboratorium w warunkach powietrzno – suchych (23°C i 55% wilgotności względnej). I znowu wkładano je do wody wapiennej na 15 dni, po czym przechowywano 7 dni na powietrzu. Cykl ten powtarzano w czasie do 2 lat.

Pozostałe próbki, po początkowej obróbce (*Metody pielęgnacji odpowiednio 1, 2 lub 3*), zanurzono na 2 lata w roztworze siarczanu sodu. Każdą serię pielęgowaną wstępnie w jeden określony sposób przechowywano w osobnym zbiorniku. Każdy zbiornik zawierał 4.0% roztwór siarczanu sodu (pH = 6,2) o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Aby zapewnić stały odczyn roztworu co tydzień przeprowadzano kontrolę pH i korekcję za pomocą 0,1 N kwasu siarkowego. W ten sposób pH utrzymywano w granicach $6,2 \pm 0,5$.

Próbki poddawano następnie badaniom wytrzymałości na zginanie według normy ASTM C 78M-10 (przy trzypunktowym obciążeniu beleczek).

4. Wyniki

4.1. Urabialność

Spadek urabialności oceniano za pomocą aparatu VeBe, według normy EN 12350, po 15, 30 i 45 minutach mieszania.

Wartości współczynnika wodno – cementowego dla mieszanek o takiej samej urabialności w temperaturze odpowiednio 20° i 80°C, pokazano na rysunku 1. Ilość wody potrzebna do sporządzenia mieszanki z cementem portlandzkim w temperaturze 80°C znacznie wzrosła, niezależnie od obecności domieszek.

Mieszanki betonowe sporządzone z cementu hutniczego okazały się mniej wrażliwe na wzrost temperatury. Wodożądność ich jest w rzeczywistości mniejsza niż wodożądność mieszanek z cementem portlandzkim. Domieszka lignosulfonianowa tę wodożądność jeszcze zmniejsza. Wprowadzenie domieszki SNF (sulfonowanej żywicy melaminowo – formaldehydowej) eliminuje w ogóle wpływ temperatury.

Rysunek 2 ilustruje zmiany urabialności badanych betonów w temperaturze 20° i 80°C. Sporządzanie mieszanki w wysokiej temperaturze powoduje spadek urabialności. Wpływ temperatury jest mniejszy w przypadku betonów na cemencie hutniczym, niż

w/c or by adding a superplasticizer. This is adsorbed on the surface of a hydrating cement grains, conferring them the same positive or negative charge.

4.2. Compressive Strength

The compressive strength was determined according to ASTM C 39 at the age of 24 hours and 28 days. The results of compressive strength are presented in Figures 3 and 4 for the two investigated ages, respectively. The results reported in Figures 3 and 4 are the mean calculated on six specimens, whose single values do not differ more than ± 0.3 MPa from the mean reported in the Figs.

The 1-day compressive strength of slag cement concrete cured according to Tr1 cycle is higher than that achieved by the same concrete cured according to the traditional thermal curing (Tr2). It is noted that the high mixing temperature increases the strength of slag concretes at early age (1 day), leading to values similar to those obtained with the rapid hardening Portland cement concrete. On the other hand, the effect of the proposed thermal cycle (Tr1) is negligible on the compressive strength of 24-h aged Portland cement concrete. It can be, finally, observed that in the investigated range the different cement dosage has a certain effect on the compressive strength while the w/c ratio appears to be irrelevant.

After 28 days, the compressive strength of slag cement concrete cured according to Tr1 cycle is higher than those from the same concrete cured according to Tr2 cycle or traditionally cured (at 20°C). At the same age, the strength of Portland cement concrete, cured according to the proposed cycle (Tr1), is close to those measured on the same concrete steam cured (Tr2) and cured at 20°C (Tr3). It can be concluded that the mixing performed at 80°C cancels the negative influence on the later strength obtained with traditional steam curing, especially for the concrete with the highest strength. Probably this observation would confirm that for traditional steam curing concrete the cause of the decrease in strength with respect to concrete cured at 20°C can be caused by the formation of cracks. However, it should be confirmed experimentally.

It can be concluded that the special treatment (Tr1) of the slag cement concrete, mixed and cured at 80°C, increase the strength both at early and long ages. The compressive strength of these concretes are equal to those of traditionally cured Portland cement concrete at 24 h, becoming even higher after 28 days.

Concrete with high cement content and the same w/c ratio, under normal curing at 20°C, shows compressive strength after 24 hours equal or slightly lower, compared to the low cement concrete. There is an untypical behavior, which needs further experiments.

4.3. Resistant to sulphate

Flexural strength of specimens after two-years immersion in limewater and in sulfate solution, are reported in Tables 6 and 7, respectively. The results are the mean calculated on three specimens, whose strength does not differ more than ± 0.05 MPa, from the mean reported.

betonów na cemencie portlandzkim, czy to z domieszkami czy bez domieszek.

Wodoządnosc przy której osiąga się założoną urabialność zależy (przy stałych parametrach takich, jak rodzaj betonu, maksymalna wielkość ziaren kruszywa i rozkład wielkości ziaren kruszywa) od ruchliwości hydratyzujących ziaren cementu. Na powierzchni ziaren cementu tworzy się pod działaniem wody elektryczna warstwa podwójna (potencjał zeta). Powierzchnia ziaren cementu i produkty hydratacji cementu uzyskują w ten sposób ładunek elektryczny. Potencjał zeta produktów wczesnej hydratacji jest kluczowym czynnikiem dla zrozumienia różnicy w zachowaniu się świeżej mieszanki. Siły elektrostatycznego przyciągania i odpychania działające pomiędzy ziarnami cementu determinują ich ruchliwość, naprężenia ścinające w zaczynie i urabialność mieszanki.

W początkowych stadiach hydratacji cementu portlandzkiego, to znaczy wkrótce po zarobieniu wodą, dominuje reakcja C_3A z gipsem prowadząca do utworzenia ettringitu oraz tworzenie się C-S-H w wyniku hydratacji C_3S (Locher, 1980). Podczas gdy ettringit wykazuje wysoce dodatni potencjał zeta (+ 4,15 mV), C-S-H ma potencjał ujemny i staje się on dodatni dopiero wtedy, gdy stężenie jonów Ca^{2+} w fazie ciekłej rośnie i jony Ca^{2+} zaadsorbują się na powierzchni C-S-H (Plank i Hirsch, 2007; Elakneswaran i in., 2009; Yilmaz, 2009). Początkowo siły przyciągania pomiędzy ettringitem i C-S-H powodują zmniejszenie urabialności. Przy sposobie pielęgnacji Tr1 wysoka temperatura sporządzenia mieszanki (80°C) ułatwia oczywiście hydratację: tworzy się więcej ettringitu i C-S-H, wzrastają siły przyciągania.

W betonach z cementem hutniczym zawartości C-S-H i ettringitu są początkowo ograniczone; ponadto żużel wykazuje negatywną wartość potencjału zeta (Yilmaz, 2009). W wysokiej temperaturze transformacja potencjału zeta fazy C-S-H z wartości ujemnej na dodatnią, wskutek reakcji pucolanowej i wiązania jonów Ca^{2+} z roztworu jest opóźniona, jak również słabiej zaznacza się przyciąganie pomiędzy ettringitem i C-S-H, co powoduje zmniejszenie naprężeń ścinających w zaczynie. Z drugiej strony ziarna żużla wykazują potencjał dodatni gdy wzrasta pH fazy ciekłej. Współwystępowanie tych zjawisk wyjaśnia zmniejszenie wodoządnosci mieszanki betonowej z cementem żużlowym w porównaniu do mieszanki z cementem portlandzkim.

Gdy rozważa się zachowanie mieszanek betonowych zawierających domieszki, należy mieć na uwadze, że siły przyciągania pomiędzy hydratyzującymi cząstkami maleją albo wskutek wzrostu efektywnego w/c albo przez dodatek superplastyfikatora. Adsorbują się one na powierzchni hydratyzujących ziaren cementu nadając im ten sam ładunek dodatni bądź ujemny.

4.2. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie badano według normy ASTM C 39 po 24 godzinach i po 28 dniach twardnienia. Wyniki przedstawiono na rysunkach 3 i 4; są to wartości średnie z 6 pomiarów. Pojedyncze wyniki nie różniły się o więcej niż $\pm 0,3$ MPa od średnich.

It can be observed that the curing in limewater of the steam treated slag cement concrete (i.e. both Tr1 and Tr2) assure a little higher strength than that of the same concrete cured at 20°C (i.e. Tr3). Steam cured slag cement concrete will accelerate the pozzolanic reaction with additional C-S-H formation, as is testified by the increase of compressive strength. The slight decrease of strength observed for Tr2 concrete can be attributed to the formation of micro-cracks, but it should be verified.

The Portland cement concrete did not undergo the expansion, when continuously cured at room temperature, however, underwent a low expansion during water curing. On the other hand, a general decrease of strength is observed after immersion in limewater, irrespective to the steam curing procedure employed. Clearly, the results found for Portland cement concrete should be probably ascribed to DEF formation.

The exact mechanism of the favorable behavior of slag cements with a high slag content towards the expansion, which is limited, is subject to controversy. According to Ramlochan et al. (2003; 2004) there are different effects of incorporating slag into concrete that may also be beneficial in reducing expansion, such as the consumption of portlandite. The addition of Al_2O_3 with these slag or pozzolanas may be more important than the reduction in pore solution of the alkalis and sulphate concentrations, possibly because it affects the formation of the hydrated sulfoaluminate phases, either during curing or at later ages. Another probable reason can also be the different hydration reaction rate of Al_2O_3 (You et al., 2006): in Portland cement clinker it is present, as crystalline C_3A ; in slag, on the other hand, only as glass. However, the main reason, mentioned by several authors (Mehta and Manmohan 1980), (Feldman 1986), is the change of pores structure and decrease of concrete permeability.

Flexural strength of the specimens, after the two-years immersion in sulphate solution, are given in Table 7.

The changes of flexural strength, caused by the sulphate solution indicate that the durability of both conventionally steam cured Portland and slag cements concretes (i.e. Tr2 treated) is lower than that of the concrete cured at 20°C (i.e. Tr3). The reduction of strength is higher for Portland concrete. A very good resistance to sulphate solution is achieved for slag cement concrete cured according to Tr1.

Durability depends largely on the easiness with which fluids can migrate into concrete. Strictly speaking, permeability of the concrete. The pore size distribution, therefore, is a fundamental parameter in assessing the durability (Neville, 1995; Chen et al., 2009). The transport of the various fluids through concrete takes place not only by flow through the porous system but also by cracks.

The highest durability of high slag blast-furnace cement concrete is well stated (Binici and Aksogân, 2006). The hydration products fill up the open pores, thus decreasing the total pore volume. Cement mixes containing slag show lower total pore volume and higher level of combined water in comparison with those of the

Wytrzymałość na ściskanie po 1 dniu jest w przypadku betonu z cementem hutniczym pielęgnowanym według "metody Tr1" większa niż wytrzymałość tego betonu po naparzeniu w sposób tradycyjny ("metodą Tr2"). Zanotowano też, że wysoka temperatura podczas mieszania składników sprawiła, iż wczesna (po 1 dniu) wytrzymałość na ściskanie betonu z cementem hutniczym była podobnie wysoka jak wytrzymałość betonu z cementem portlandzkim. Z drugiej strony efekt podwyższenia temperatury (Tr1) jest znikomy w przypadku wytrzymałości wczesnej betonu z cementem portlandzkim. Zaobserwowano, że o ile udział cementu (w zakresie stosowanym w pracy) ma pewien wpływ na wytrzymałość na ściskanie, to w/c wydaje się nie mieć znaczenia.

Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach twardnienia betonów z cementem hutniczym pielęgnowanych według Tr1 jest wyższa niż betonów pielęgnowanych według Tr2 czy w sposób standardowy (w 20°C). Wytrzymałość na ściskanie betonu z cementem portlandzkim pielęgnowanego według zaproponowanej metody Tr1 jest zbliżona do wytrzymałości betonu naparzanego tradycyjnie (Tr2) czy w pielęgnowanego w sposób standardowy, w temperaturze 20°C (Tr3). Można wnioskować, że sporządzanie mieszanki w temperaturze 80°C ogranicza negatywny wpływ tradycyjnego naparzenia na wytrzymałość, zwłaszcza w przypadku betonów o wysokiej wytrzymałości. Spostrzeżenie to potwierdzałoby fakt, że niekorzystny wpływ naparzenia niskoprężnego na wytrzymałość jest, przynajmniej częściowo, skutkiem obecności w betonie mikrospektań. Wymaga to jednak potwierdzenia doświadczalnego.

Można zauważyć, że betony z cementu hutniczego sporządzone i pielęgnowane w temperaturze 80°C wykazują wyższe wytrzymałości wczesne i po 28 dniach twardnienia. Wytrzymałość na ściskanie tych betonów jest równa wytrzymałości betonów z cementem portlandzkim po 24 godzinach twardnienia, a nawet wyższa niż wytrzymałość pielęgnowanych w sposób tradycyjny betonów z cementem portlandzkim po 28 dniach. Betony o wysokiej zawartości cementu i takim samym w/c, pielęgnowane w temperaturze 20°C wykazują wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach równe lub nieco mniejsze niż betony o mniejszej zawartości cementu. Może to wynikać stąd, że przy większej ilości cementu (i tym samym w/c) betony wymagają dodatkowej ilości wody, co powoduje zwiększeniem porowatości i ma wpływ na wytrzymałość.

4.3. Trwałość

Wytrzymałości na zginanie próbek betonu, po dwóch latach przechowywania w wodzie wapiennej i roztworze siarczanu sodu pokazano w tablicy 6 i 7. Przedstawione wyniki są uśrednionymi wartościami z trzech pomiarów. Pojedyncze wyniki nie różniły się więcej niż $\pm 0,05$ MPa od średnich.

Można zauważyć, że wytrzymałość betonu z cementu żuźlowego dojrzewającego w wodzie wapiennej jest nieco wyższa po wstępnym naparzeniu (to znaczy po pielęgnacji według Tr1 i Tr2) niż w przypadku pielęgnacji wyłącznie w temperaturze 20°C (tzn. Tr3). W betonie naparzanym tworzy się więcej fazy C-S-H, co potwierdzono badaniami wytrzymałości na ściskanie. Niewielki spadek

plain mix, at all curing temperatures. This is due to the thermal activation of slag, thus increasing the rate of pozzolanic reaction with Ca(OH)_2 , and additional C-S-H formation (Bakker, 1983; Dan et al., 1991; Escalante-Garcia et al., 1998; Hill and Sharp, 2002; Abd-El Aziz et al. 2012).

It was also found that the mix cured in hot condition remarkably increases the durability of slag cement concrete. The classic steam curing results in an unfavourable changes of the microstructure due to the temperature gradient between the external surface and the interior of the concrete, as well as the formation of the microcracks (Lothenbach et al., 2007; Long et al., 2012; He et al., 2012). The mix prepared in hot conditions (i.e. Tr1) probably avoids the formation of this defects.

5. Conclusions

The effects of different steam/thermal treatments, applied to the concrete mix ingredients and during curing of Portland and blast-furnace slag cements concretes, were investigated.

The main experimental results found in the present study can be summarized as follows:

- for slag cement concrete, mixed at elevated temperature, unlike to Portland cement concrete, only low water addition are required to gain the workability similar to that of the control concrete. Reduction of the water/cement ratio obtained using a suitable admixture (SNF) in the hot-condition mixing is also beneficial for slag cement concrete;
- losses in workability due to hot mixing of slag cement concrete are slightly lower, compared to Portland cement concrete;
- the compressive strength of slag cement concrete, mixed at elevated temperature equals after 24 hours those measured on steam cured Portland cement concrete.
- the compressive strength, after longer hardening period, of Portland and slag cements concretes, mixed at elevated temperature is mainly influenced by w/c ratio;
- the use of elevated mixing temperature does not reduce the long-term compressive strength of concretes;
- the effect of the proposed treatments remarkably increases the resistant of slag cement concrete to sulphate solutions.

It can be concluded that the effect of the proposed treatments represent an important development in the manufacture of precast and prestressed concretes. Furthermore, the increase in the use of high blast-furnace slag cements mitigates environmental impacts, improves durability and reduces costs.

An investigation of the effects of the proposed treatments on other slag cements will be useful for cement technology. This will be the subject of future studies.

wytrzymałości obserwowany dla betonu pielęgnowanego według Tr2 przypisuje się powstawaniu mikrospektań. W betonie z cementu portlandzkiego nie zachodzi ekspansja podczas przechowywania w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony, po umieszczeniu próbek betonu w wodzie wapiennej obserwuje się ogólny spadek wytrzymałości, niezależnie od zastosowanej wcześniej metody pielęgnacji. Tak więc wyniki dla betonu z cementu portlandzkiego należy prawdopodobnie wyjaśnić opóźnionym tworzeniem się ettringitu.

Mechanizm korzystnego oddziaływania cementu hutniczego o dużej zawartości żużla jako środowiska o ograniczonej ekspansji jest przedmiotem dyskusji. Według Ramlochana i in. (2003; 2004) efektem dodatku żużla do betonu, pozytywnym również jako czynnik zmniejszający ekspansję, jest zmniejszenie $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na rozpuszczalność ettringitu wpływa stężenie jonów Ca^{2+} w cieczy w porach i jakakolwiek modyfikacja stężenia może oddziaływać na tworzenie się ettringitu czy monosiarczanu we wczesnym stadium hydratacji. Tak więc, zmniejszenie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w fazie ciekłej po wprowadzeniu pucolany czy żużla może zmniejszyć stężenie jonów SO_4^{2-} obecnych w roztworze i absorpcja ich przez fazę C–S–H podczas naparzenia będzie ograniczona. Dodatek Al_2O_3 jako składnika żużla czy pucolany może okazać się ważniejszy niż zmniejszenie stężenia jonów alkaliów i siarczanowych, ponieważ wpływa na powstawanie faz glinosiarczanowych podczas naparzenia, lub w etapach późniejszych. Dodatek mineralny działa więc jako preferencyjne źródło Al_2O_3 podczas krystalizacji ettringitu, opóźniając rozkład monosiarczanu. Inną prawdopodobną przyczyną jest różnica w szybkości przereagowania Al_2O_3 w procesie hydratacji (You i in., 2006): w klinkierze cementu portlandzkiego Al_2O_3 występuje, przynajmniej częściowo, w krystalicznym C_3A ; w żużlu natomiast jedynie w fazie szklistej.

Wytrzymałości na zginanie próbek betonów przetrzymywanych dwa lata w roztworze siarczanu sodu podano w tablicy 7.

Zmiany wytrzymałości na zginanie spowodowane działaniem roztworu siarczanu wskazują na to, że trwałość naparzanego betonu z cementu portlandzkiego, jak również betonu z cementu hutniczego (to znaczy pielęgnowanych wstępnie według Tr2) jest mniejsza niż trwałość betonów poddanych standardowej pielęgnacji w temperaturze 20°C (to znaczy według Tr3). Zmniejszenie wytrzymałości jest wyraźniejsze w przypadku betonu z cementu portlandzkiego. Bardzo dobrą odporność na działanie środowiska siarczanów wykazuje beton z cementu hutniczego pielęgnowany według Tr1.

Trwałość betonu w znacznym stopniu zależy od możliwości penetracji przez roztwór agresywny. Przepływ związany jest z przepuszczalnością porowatego medium. Tak więc rozkład wielkości porów jest parametrem podstawowym dla oceny trwałości (Neville, 1995; Chen i in., 2009). Transport różnych cieczy w betonie odbywa się nie tylko poprzez układ porów, ale też poprzez spękania.

Opinia o dużej trwałości betonów z cementu hutniczego jest dobrze ugruntowana (Binici i Aksogân, 2006). Produkty hydratacji zapeł-

Literatura / References

1. M. A. Abd-El Aziz, S. AbdElAleem, M. Heikal, Physico-chemical and mechanical characteristics of pozzolanic cement pastes and mortars hydrated at different curing temperatures. *Constr. Build. Mater.*, **26**, 1, 310-316 (2012).
2. C. M. Aldea, F. Young, K. Wang, S. P. Shah, Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. *Cem. Concr. Res.*, **30**, 3, 65-472 (2000).
3. R. F. M. Bakker, Permeability of Blended Cement Concretes. In: *Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-Products in Concrete*. ACI SP-79 Vol I, 589-605, Ed. V. M. Malhotra 1983.
4. R. Barbarulo, H. Peycelon, S. Leclercq, Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85. *Cem. Concr. Res.*, **37**, 7, 1176-1181 (2007).
5. S. J. Barnett, M. N. Soutsos, S. G. Millard, J. H. Bungey, Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies. *Cem. Concr. Res.*, **36**, 3, 434-440 (2006).
6. H. Binici, O. Aksogân, Sulfate resistance of plain and blended cement. *Cem. Concr. Compos.*, **28**, 1, 39-46 (2006).
7. Ö. Çakır, F. Aköz, Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS, *Constr. Build. Mater.*, **22** 3, 308-314 (2008).
8. F. Cassagnabère, M. Mouret, G. Escadeillas, Early hydration of clinker–slag–metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties, *Cem. Concr. Res.*, **39**, 12, 1164-1173 (2009).
9. J.-K. Chen, M.-Q. Jiang, Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement mortars under sulfate erosion. *Constr. Build. Mater.*, **23**, 2, 812-816 (2009).
10. M. Collepardi, A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cem. Concr. Compos.*, **25**, 4-5, 401-407 (2003).
11. M. Collepardi, Reply to Discussion by W.G. Hime on "A state-of-the-art review of delayed ettringite attack on concrete" [*Cem. Concr. Compos.*, **25**, 4-5, 401-407 (2003)] *Cem. Concr. Compos.*, **26** 6, 755 (2004).
12. Y. Dan, T. Chikada, K. Nagahama, Properties of steam cured concrete used with ground granulated blast-furnace slag. *CAJ Proceedings of Cement and Concrete*, No 45, 222-227 (1991).
13. S. O. Ekolu, M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism. *Cem. Concr. Res.*, **36**, 4, 688-696 (2006).
14. Y. Elakneswaran, T. Nawa, K. Kurumisawa, Zeta potential study of paste blends with slag. *Cem. Concr. Compos.*, **31**, 1, 72-76 (2009).
15. T. K. Erdem, L. Turanlı, T. Y. Erdogan, Setting time: an important criterion to determine the length of the delay period before steam curing of concrete. *Cem. Concr. Res.*, **33**, 5, 741-745 (2003).
16. J. I. Escalante-Garcia, J. H. Sharp, Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part ii, blended cements. *Cem. Concr. Res.*, **28**, 9, 1259-1274 (1998).
17. K. Ezziane, A. Bougara, A. Kadri, H. Khelafi, E. Kadri, Compressive strength of mortar containing natural pozzolan under various curing temperature. *Cem. Concr. Comp.*, **29**, 8, 587-593 (2007).
18. C. Famy, PhD Thesis, Imperial College, Materials Department, London 1999.
19. M. L. Gambhir, *Concrete Technology – Theory and Practice*, p. 344, Fourth Edition, Publ. Tata McGraw Hill, New Dehli 2009.
20. H. Y. Ghorab, D. Heinz, U. Ludwig, T. Meshendahl, A. Wolter, 7th ICCO Paris, vol. IV, p. 496, Paris 1980.

nią pory otwarte zwiększając zwartość i zmniejszając całkowitą objętość porów. Betony zawierające żużel wykazują mniejszą porowatość i większe zawartości wody związanej w porównaniu z betonami z cementu portlandzkiego, niezależnie od temperatury pielęgnacji. Wiąże się to z aktywacją termiczną żużla, polegającą na zwiększeniu szybkości reakcji pucolanowej z uwalnianym $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i tworzeniu się dodatkowych ilości hydratów o upakowanej mikrostrukturze (Bakker, 1983; Dan i in., 1991; Escalante-Garcia i in., 1998; Hill i Sharp, 2002; Abd-El Aziz i in. 2012).

Można również zauważyć, że przygotowanie mieszanki „na gorąco” znacznie poprawia odporność betonu z cementu hutniczego na siarczany. Wpływ naparzenia przeprowadzanego w tradycyjny sposób prowadzi do uszkodzenia mikrostruktury, z uwagi na gradient temperatury pomiędzy powierzchnią zewnętrzną i wnętrzem betonu, czego następstwem jest obecność dużych porów (Lothenbach i in., 2007; Long i in., 2012; He i in., 2012). W mieszance przygotowanej w wysokiej temperaturze (to znaczy opisanej jako Tr1) unika się powstawania dodatkowych porów.

4. Wnioski

Badano wpływ różnych metod pielęgnacji wysokotemperaturowej mieszanek betonowych i betonów na właściwości produktów sporządzonych z udziałem cementu hutniczego i portlandzkiego.

Wyniki przeprowadzonych w prezentowanej pracy badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- w przypadku mieszanek betonowych z cementem hutniczym sporządzanych w wysokiej temperaturze nie ma potrzeby korygowania ilości wody w takim zakresie, jak to ma miejsce w betonie z cementu portlandzkiego, w celu uzyskania założonej urabialności. Zmniejszenie stosunku w/c poprzez zastosowanie odpowiedniej domieszki (SNF) jest przy tym sposobie pielęgnacji korzystne również dla betonu z cementem hutniczym;
- spadek urabialności w wyniku mieszania „na gorąco” jest w przypadku betonów z cementem hutniczym nieznaczny, w porównaniu z betonami z cementem portlandzkim;
- wytrzymałość na ścislenie betonów z cementem hutniczym sporządzonych w wysokiej temperaturze jest po 24 godzinach twardnienia taka sama jak wytrzymałość betonów z cementem portlandzkim;
- wytrzymałość na ścislenie betonów z cementem portlandzkim sporządzonych w wysokiej temperaturze po 28 dniach twardnienia nie jest zależna od zawartości cementu i w/c zmiennych w granicach zastosowanych w pracy;
- zastosowanie pielęgnacji polegającej na przygotowaniu mieszanki z podgrzanych składników i jej ogrzewania w trakcie mieszania nie powoduje spadków wytrzymałości po długim okresie dojrzewania;
- zaproponowany sposób pielęgnacji znacznie poprawia trwałość betonów z cementem hutniczym w środowisku wody wapiennej i w roztworach siarczanów.

21. Z.-M. He, G.-C. Long, Y.-J. Xie, J.-Z. Liu, Water sorptivity of steam curing concrete. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*, **15**, 2, 190-195 (2012) Cited By in Scopus.
22. J. Hill, J. H. Sharp, The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels. *Cem. Concr. Compos.*, **24**, 2, 191-199 (2002).
23. E. Holt, M. Leivo, Cracking risks associated with early age shrinkage. *Cem. Concr. Compos.*, **26**, 5, 521-530 (2004).
24. <http://www.concreteconstruction.net/precast-concrete/demand-for-precast-concrete-products-to-reach-113-billion-in-2015.aspx>
25. Z. Jiang, H. Xu, P. Wang, G. Long, Y. Xie, Hydration process of compound cementitious materials under steam curing condition. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **38**, 9, 1702-1706 (2010).
26. K. J. Kim, S. H. Han, Y. S. Song, Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete: Part I. Experimental results. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 7, 1087-1094 (2002).
27. W. A. Klemm, F. M. Miller, 10th ICCO Goeteborg, vol. IV, paper 4IV059, Goeteborg 1997.
28. Kulkarni, SB., Pereira, C. Significance of Curing of Concrete for Durability of Structures. NBM Construction information. India's No 1 NBMCW August 2011.
29. B. Liu, Y. Xie, J. Li, Influence of steam curing on the compressive strength of concrete containing supplementary cementing materials. *Cem. Concr. Res.*, **35**, 5, 994-998 (2005).
30. F. W. Locher, 7th ICCO, General Report, Theme II, IV49, Paris 1980.
31. G. C. Long, Z. M. He, A. Omran, Heat damage of steam curing on the surface layer of concrete. *Mag. Concr. Res.*, **64**, 11, 995-1004 (2012).
32. B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, P. Lunk, Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, **37**, 4, 483-491 (2007).
33. P. K. Mehta, D. Manmohan, 7th ICCO, Paris vol. III, p. VII-1, Paris 1980.
34. I. Meland, H. Justnes, J. Lindgård, Durability problems related to delayed ettringite formation and/or alkali aggregate reactions. Proc. 10th ICCO Goethenburg, paper 4iv064, Goethenburg 1997.
35. W. H. Mirza, S. I. Al-Noury, W. H. Al-Bedawi, Temperature Effect on Strength of Mortars and Concrete Containing Blended Cements. *Cem. Concr. Compos.*, **13**, 3, 197-202 (1991).
36. A. M. Neville, Properties of Concrete. Pp. 483-4, Fourth Edition. Essex, England, Longman Group Limited 1995.
37. R. E. Oberholster, J. H. P. Wan Aardt, M. P. Brandt, in "Structure and Performance of Cements (ed P. Barnes) s. 365, Appl. Science Publ., London 1983.
38. S. S. Park, S. J. Kwon, S. H. Jung, S. W. Lee, Modeling of water permeability in early aged concrete with cracks based on micro pore structure. *Constr. Build. Mater.*, **27**, 1, 597-604 (2012).
39. A. Pavoine, X. Brunetaud, L. Divet, The impact of cement parameters on Delayed Ettringite Formation. *Cem. Concr. Compos.*, **34**, 4, 521-528 (2012).
40. A. Pavoine, L. Divet, S. Fenouillet, A concrete performance test for delayed ettringite formation: Part I optimization. *Cem. Concr. Res.*, **36**, 12, 2138-2143 (2006).
41. J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cem. Concr. Res.*, **37**, 4, 537-542 (2007).
42. V. S. Ramachandran, N. P. Mailvaganam, New Developments in Chemical Admixtures, in *Advances in Concrete Technology*, 859-898, Ed. V. M. Malhotra 1992. Canmet. Canada 1992.

Można wnioskować, że zaproponowany sposób pielęgnacji przyczyni się do rozwoju prefabrykacji betonowej, w tym betonów wstępnie sprężonych. Co więcej, zwiększenie udziału cementu hutniczego przyniesie korzyści dla środowiska, poprawę trwałości i zmniejszenie kosztów wytwarzania.

Badaniami wpływu zaproponowanego sposobu pielęgnacji betonu, korzystnego z punktu widzenia technologii, objęte zostaną w przyszłości inne cementy hutnicze.

43. T. Ramlochan, M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part II: Microstructural and microchemical investigations. *Cem. Concr. Res.*, **34** 8, 1341-1356 (2004).
44. T. Ramlochan, P. Zacarias, M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part I: Expansive behavior. *Cem. Concr. Res.*, **33**, 6, 807-814 (2003).
45. E. Rozière, A. Loukili, R. El Hachem, F. Grondin, Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. *Cem. Concr. Res.*, **39**, 12, 1188-1198 (2009).
46. F. Sajedi, H. A. Razak, Comparison of different methods for activation of ordinary Portland cement-slag mortars. *Constr. Build. Mater.*, **25**, 1, 30-38 (2011).
47. G. Sant, The influence of temperature on autogenous volume changes in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures. *Cem. Concr. Compos.*, **34**, 7, 855-865 (2012).
48. I. Soroka, C. H. Jaegermann, A. Bentur, Short-term steam-curing and concrete later-age strength. *Mater. Struct.*, **11**, 2, 93-96 (1978).
49. H. F. W. Taylor, C. Famy, K. L. Scrivener, Delayed ettringite formation. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 5, 683-693 (2001).
50. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Acad. Press, London 1991.
51. P. Termkhajornkit, R. Barbarulo, Modeling the coupled effects of temperature and fineness of Portland cement on the hydration kinetics in cement paste. *Cem. Concr. Res.*, **42** 3, 526-538 (2012).
52. K. Tosun, B. Baradan, Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion. *Cem. Concr. Compos.*, **32**, 4, 271-280 (2010).
53. P. J. Wainwright, Properties of fresh and hardened concrete incorporating slag cements. In *Cement Replacement Materials*, pp. 108-109, Ed. R.N. Swamy 1986.
54. W. Wieker, K. L. Scrivener, 9th ICCO New Delhi, vol. I, p. 449, New Delhi 1992.
55. W. Wieker, R. Herr, H. Schubert, Proc. Int. Coll. "Corrosion of cement paste", Mogilany 16-17 November (ed. W. Kurdowski), p. 3, Kraków 1994.
56. H. Yazici, M. Y. Yardımcı, S. Aydın, A. S. Karabulut, Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes. *Constr. Build. Mater.*, **23**, 3, 1223-1231 (2009).
57. B. Yilmaz, Effects of molecular and electrokinetic properties of pozzolans on hydration, *ACI Mater J.*, **106**, 2, 128-137 (2009).
58. C. Yu, W. Sun, K. Scrivener, (2013) Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.*, **43**, 1, 105-111 (2013).
59. K. S. You, J. W. Ahn, K. H. Lee, S. Goto, Effects of crystallinity and silica content on the hydration kinetics of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. *Cem. Concr. Compos.*, **28**, 2, 119-123 (2006).