

Analiza porowatości i odkształceń objętościowych zamrażanych zapraw z cementów CEM I oraz CEM II/B-V

Analysis of porosity and volumetric strains of freezing mortars of cements CEM I and CEM II/B-V

1. Wprowadzenie

Porowatość całkowita i nasiąkliwość jednorodnych matryc cementowych są zależne od wskaźnika w/c (1). Można na ich podstawie wnioskować o praktycznej przydatności betonów do określonych rodzajów konstrukcji. Wiadomo jednak, że nie mogą one być bezpośrednimi wskaźnikami mrozoodporności. Trwałość zamrażanych matryc cementowych jest pochodną cech geometrycznych porów, w szczególności proporcji wzajemnej grup porów o zbliżonych właściwościach: porów dużych (także powietrznych), z ograniczoną zdolnością do wypełniania się wodą, porów kapilarnych, łatwo wypełniających się wodą zdolną do zamrażania w warunkach eksploatacji betonu (umownie można przyjąć, że dotyczy to temperatur wyższych od -25°C), porów żelowych, wypełniających się wodą niezdolną do przemiany w lód w temperaturach eksploatacyjnych. Udział poszczególnych grup porów jest zmienny w czasie dojrzewania betonu. Zmienność ta występuje nie tylko w okresie poprzedzającym umowną granicę dojrzałości betonu (28 dni), lecz także w późniejszym okresie. Jest ona związana z przekształceniami chemicznymi lub mechanicznymi matrycy cementowej. Czynniki mechaniczne (pomijając obciążenia zewnętrzne), wpływającymi na przemieszczenia stałych składników matrycy są głównie naprężenia towarzyszące zmiennym ciśnieniom kapilarnym podczas zmian ich wypełnienia wodą (w tym skurcz), lub naprężenia wywołane ciśnieniami towarzyszącymi zamrażaniu wody (w niektórych przypadkach oddziałują naprężenia związane z gradientami temperatur). Szczególne znaczenie ma stopień nasycenia betonu wodą. W matrycach cementowych, dojrzewających bez przerwy w warunkach wilgotnych ilość zdolnej do zamrażania wody w porach jest relatywnie mała, nie przekracza na ogół kilkunastu procent, przy większym stosunku w/c. Po wysuszeniu i ponownym nawilżeniu, ilość powstającego lodu zwiększa się znacznie, tym więcej im większy był stosunek w/c (2). Teoretyczny model mikrostruktury zaczynu cementowego i jego odkształceń w wyniku utraty wilgoci przedstawili Jennings i in. (3). Długotrwałe suszenie powoduje zagęszczenie żelu C-S-H i jednoczesny wzrost

1. Introduction

There is a correlation between w/c ratio and the total porosity and water absorption of homogeneous cement matrices (1). These parameters provide a basis for determining the applicability of concrete for particular types of structures. It is, however, known that they cannot be a direct indicators of concrete frost-resistance. The freezing resistance of cement matrices is related to pore geometry, particularly to the proportions of groups of pores with comparable properties: large (air) pores with a limited capability of water absorption, capillary pores easily filled with water, freezable under exploitation conditions (it may be assumed that this refers to temperatures above -25°C), gel pores filled with adsorbed water, unable to crystallize under exploitation temperatures. The proportions of the particular groups of pores vary during the process of curing. This variability is observed not only during the period preceding the conventional 28-day maturity, but also later. It is connected with chemical or mechanical transformations of cement matrix. The dislocation of solid elements of matrix is mostly the effect of such mechanical factors (apart from external loads) as the stresses due to the variable capillary pressure, caused by changes in moisture, or the stresses resulting from the pressure connected with the freezing of water. In some cases also the stress connected with temperature gradients. The water saturation of concrete is an especially significant factor. Cement matrices that have never been subjected to drying (constantly moist) contain a relatively low amount – generally not more than dozen per cent or so – of freezable water. After drying and resaturation with water, the percentage of ice increases significantly (the more the higher the w/c) (2). Jennings et al. (3) present the theoretical model of the cement paste microstructure and its transformation due to the moisture loss. Long lasting drying leads to the local densifying of C-S-H gel and the simultaneous increase of the small capillary pores. A repeated concrete water saturation results in the rise of freezable water.

zawartości małych porów kapilarnych. Po ponownym nasyceniu betonu wodą, wzrasta udział wody zdolnej do zamarzania.

Zakres zmian rozkładu wielkości porów zależy także od zawartości w zaczynie dodatków mineralnych. W artykule przedstawiono badania wpływu cementu z dodatkiem krzemionkowego popiołu lotnego CEM II/B-V, porównując go z cementem bez dodatków mineralnych. Analizowano zróżnicowanie porowatości matrycy cementowej ocenianej pośrednio, poprzez badania nasiąkliwości, mrozoodporności i odkształcalności objętościowej, podczas ochładzania do temperatury -25°C oraz bezpośrednio poprzez pomiary rozkładu porów metodą porozymetrii rtęciowej. Dodatek popiołu krzemionkowego ma swoją wartość i czasem trudną do zastąpienia rolę w technologii betonu. Pozwala na kształtowanie pożądanych właściwości mieszanek i betonów, a w szczególności odporności korozyjnej, szczelności, mniejszego ciepła hydratacji, lub właściwości reologicznych mieszanki betonowej (4, 5). W przypadku betonów o wymaganej dużej mrozoodporności opinie na temat jego wpływu nie są jednak jednoznaczne.

Wykorzystana w badaniach metoda różnicowej analizy odkształceń objętościowych (RAO) pozwala, po uwzględnieniu odkształceń termicznych, na wyliczenie zmian objętości materiału będących efektem zmiany objętości wody w porach, podczas jej przemiany fazowej w lód. Wyliczonemu na tej podstawie odkształceniu względnemu (OW) można, w oparciu o równanie Gibbsa-Thomsona, przypisać zdefiniowaną geometrycznie grupę porów (6). Badania dotyczyły nienapowietrzanych i dodatkowo pozbawionych powietrza zapraw cementowych, o stosunkach wodno-cementowych 0,30; 0,37 i 0,45.

2. Materiały i metody

Zastosowano dwa cementy: CEM I 32,5R i CEM II/B-V 32,5R, przy czym ten ostatni zawierał dodatek 33% krzemionkowego popiołu lotnego. Pochodziły one z jednej cementowni, a więc zawierały ten sam klinkier. Oba cementy spełniały wymagania normy PN-EN 197. Stosowano piasek kwarcowy o uziarnieniu zgodnym z normą PN EN 196-1. W mieszankach o $w/c=0,30$ oraz $w/c=0,37$ niezbędne było zastosowanie superplastyfikatora karboksylanowego. Mieszanki zapraw poddawano odpowietrzeniu stosując następujące zabiegi: wibrowanie -15 s, działanie próżni -15 s, równoczesne działanie próżni i wibrowanie 30 s.

Z zapraw formowano beleczki $4 \times 4 \times 16$ cm, przeznaczone do badań mrozoodporności przez cykliczne zamrażanie oraz do pomiarów wytrzymałość na zginanie, i kostki o wymiarach $15 \times 15 \times 15$ cm, do pomiarów wytrzymałości na ściskanie oraz RAO. Po zaformowaniu próbek formy umieszczano w szczelnych woreczkach foliowych i przechowywano w temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Po 24 godzinach próbki rozformowywano i przechowywano w wodzie, w temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, przez 6 dni. Po tym okresie z części próbek kostkowych odwiercano walce do badań RAO, o wymiarach $\phi = 30$ mm, $h = 100$ mm. Przygotowane próbki przechowywano odpowiednio przez 14 lub 76 dni w ustalonych warunkach cieplno-wilgotno-

The range of the pore dimensions distribution depends also on the content of mineral additions in the paste. In this paper the effect of cement with siliceous fly ash CEM II/B-V in comparison with the cement without mineral addition is presented. The analysis embraced the changes of cement matrix porosity, evaluated indirectly measuring the water absorption, frost resistance and volumetric strains during freezing to -25°C , and directly measuring pore size distribution by mercury porosimetry. The addition of fly ash has important, and sometimes indispensable value, in concrete technology. It gives the possibility to obtain the desirable properties of mixtures and concretes, particularly such as corrosion resistance, tightness, lower hydration heat or selected rheological properties of the concrete mixture (4, 5). Opinions are divided as far as concretes with high frost resistance necessity are concerned.

In the research the Differential Analysis of Volumetric Strains (DAVS) method was used. After the subtraction of thermal deformations the volumetric strains of a material can be calculated. They result from the changes in the volume of pore water occurring when the water undergoes a phase change into ice. The so-called strain effect can be analysed as the minimum degree of phase change of pore water, and following Gibbs-Thomson formula it can be related to geometrically defined group of pores (6). The research focussed on cement mortars with water-cement ratios of 0.30, 0.37 and 0.45, non-air-entrained during the technological process and additionally subjected to the reduction of air content.

2. Materials and methods

The following cements were applied: Portland cement CEM I 32.5 R and Portland cement CEM II/B-V 32.5 R with 33% addition of siliceous fly ash, produced in one cement plant, thus they contained the same clinker. Both cements fulfilled the requirements of the PN-EN 197 standard. Quartz sand with the grain size defined in the PN EN 196-1 standard was applied. In the concrete mixture with $w/c=0.30$ and $w/c=0.37$ a polycarboxylate superplasticizer was used. In the mortar mixtures the air content was reduced; this operation was conducted in three steps: 15 s of vibration, 15 seconds of vacuum treatment and then 30 s of simultaneous vacuum treatment and vibration.

From the mortars the bars of $4 \times 4 \times 16$ cm dimension were prepared, which were used in frost resistance tests and in bending strength measurements and cubes $15 \times 15 \times 15$ cm, for compressive strength testing and in DAVS. The moulds were placed, in sealed plastic bags were stored at the temperature of $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. After 24 hours the samples were demoulded and stored for six days in a container with water, at the temperature of $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. After that time several samples measuring $\phi = 30$ mm $h = 100$ mm were drilled from the cubic samples, to be used in the DAVS tests. The prepared samples were stored for 14 or 76 days, in the defined conditions: $R_h 50 \pm 5\%$ and temperature $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Seven days before the tests the samples were placed in the container with water again. Some number of samples were water saturated using ordinary method i.e. degassed, distilled water, in accordance with the PN-90/B-04500

ściowych (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność $50 \pm 5\%$). Siedem dni przed rozpoczęciem badań próbki ponownie umieszczano w pojemniku z wodą. Część próbek nasycano wodą metodą zwykłą (przy użyciu odgazowanej wody destylowanej zgodnie z normą PN-90/B-04500), część metodą próżniową (próbki umieszczano pod próżnią na 30 minut, a następnie w odgazowanej wodzie destylowanej). Zawartość powietrza w próbkach oznaczano zgodnie z PN-EN-1015-7, aparatem firmy TESTING, o objętości roboczej 1 dm^3 , a wytrzymałość na ściskanie zgodnie z normą PN-EN-1015-11. Nasiąkliwość objętościową oznaczono jako procentowy stosunek objętości wody wypełniającej pory w próbce do jej objętości w stanie suchym. Gęstość objętościową oznaczano na próbkach wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C . Porowatość oznaczano na podstawie różnicy gęstości właściwej i objętościowej. Gęstość właściwą zapraw wyznaczono w kolbie Le Chateliera, zgodnie z normą PN-66-B-04100. Badanie mrozodporności wykonywano metodą podaną w normie PN-B-04500. Przeprowadzono 224 cykle zamrażania. Poza zmianami masy próbek rejestrowano również odkształcenia liniowe. W tym celu w próbkach umieszczano mosiężne czopiki, a odkształcenia mierzono aparatem Graf-Kaufmana, analogicznie jak przy pomiarze skurczu według PN-B-04500. Próbkę do badań porowatości metodą ręciovą (po 90 dniach dojrzewania) suszono uprzednio w 105°C .

Odkształcenia objętościowe próbek spowodowane zamrażaniem oznaczano metodą RAO (różnicowa analiza odkształceń) (6). W stalowym dylatometrze umieszczano próbkę zaprawy nasycaną wodą, a w drugim dylatometrze próbkę wzorcową nie zawierającą wody, o zbliżonej odkształcalności cieplnej. Dylatometry wyposażono w szklane rurki pomiarowe oraz czujniki temperatury. Dylatometry wypełniano naftą do poziomu zerowego, odczytywanego na rurce pomiarowej. Podczas ochładzania dylatometrów w termostacie do temperatury -25°C rejestrowano zmiany poziomu nafty w rurkach oraz temperatury w środku próbek i na ich powierzchni. Pomiar polegał na porównaniu zmian objętości próbek zaprawy w postaci walca o wymiarach $\phi = 30\text{ mm}$, $h = 100\text{ mm}$, z próbką wzorcową, nie zawierającą wody. Różnica odkształceń ΔV umożliwiła wyliczenie objętościowych odkształceń OW:

$$OW = \frac{\Delta V}{m_w \cdot 0,0917} \cdot 100\%$$

gdzie: OW – obliczone odkształcenie względne, w przybliżeniu określające zawartość lodu, %

m_w – masa wody wypełniającej pory w próbce, g

ΔV – różnica objętości w dylatometrach 1 i 2, cm^3

0,0917 – względny przyrost objętości lodu w stosunku do objętości wody.

Objętościowe odkształcenie OW może być w przybliżeniu traktowane jako względna ilość zamrażającej wody w stosunku do całkowitej zawartości wody odparowywalnej w temperaturze $+105^\circ\text{C}$. Szczegółowy opis metody pomiaru metodą RAO jest przedstawiony w pracy (6).

standard, the other samples were vacuum treated (vacuum treatment for 30 minutes, and then placed in degassed and distilled water). The samples air content was determined in accordance with the PN-EN-1015-7 standard, using a TESTING apparatus with the operational volume of 1 dm^3 . The compressive strength was measured according to the PN-EN-1015-11 standard. The volumetric water absorption was determined as the percentage of the pore-filling water volume in the sample to the sample volume in dry state. The samples, dried to a solid mass state at the temperature of 105°C were used to determine the volumetric density. The porosity was determined as a difference between specific density and bulk density. The specific density of mortars was determined in Le Chatelier flask in accordance with the PN-66-B-04100 standard. Freezing resistance was tested in accordance with the procedure defined by the PN-B-04500 standard. 224 freezing cycles were performed. Apart from the changes in the samples mass the linear deformations were also registered. In the samples the stubs were placed and the strains were measured with Graf-Kaufman apparatus, analogously to the measurement of shrinkage according to the PN-B-04500 standard. The samples to be used in MIP tests (after 90 days) were dried at 105°C .

The volumetric strains of the samples during freezing were registered by the DAVS method (Differential Analysis of Volumetric Strains) (6). In steel dilatometer the water saturated mortar sample was placed and in second dilatometer the dry sample was placed, of similar heat deformation. The dilatometers were equipped in glass tubes and temperature sensors. Dilatometers were filled with petroleum to the zero point, which was controlled in measuring tubes. During the dilatometers freezing in thermostat to -25°C the changes of petroleum level in tubes were registered and the temperature inside the samples and on their surfaces. The tests focussed on comparing the volumetric strains of a cylindrical mortar sample with $\phi = 30\text{ mm}$, $h = 100\text{ mm}$ with a reference dry sample. The strains difference ΔV enabled the calculation of the volumetric strain effect VSE:

$$VSE = \frac{\Delta V}{m_w \cdot 0,0917} \cdot 100\%$$

where:

VSE - the volumetric strain effect which may be roughly treated as a relative ice content, %

m_w - the mass of water filling the sample pores, g

ΔV – the relative volumetric change in dilatometers, cm^3

0.0917 - a relative increase of ice volume in the relation to water.

The volumetric strain effect VSE can be approximately interpreted as a relative water freezing in relation to the total evaporable water content at the temperature of $+105^\circ\text{C}$. The detailed description of measuring procedure with the DAVS method is presented in the paper (6).

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD ZAPRAW ORAZ ICH WŁAŚCIWOŚCI

THE MORTAR COMPOSITION AND PROPERTIES

Composition and properties	CEM I 32,5 R			CEM II/B-V 32,5 R		
	w/c	0,30	0,37	0,45	0,30	0,37
piasek/sand, kg/m ³	1408,7	1366,7	1316,5	1371,9	1295,5	1278,3
cement, kg/m ³	704,3	683,3	658,3	685,9	647,7	639,1
woda/water, kg/m ³	200,3	250,6	296,2	205,8	237,5	287,6
plastifikator (bez wody), % masy cementu plasticizer (without water), % by mass of cement	2,37	0,50	0	0,50	0,5	0
zawartość powietrza w mieszance po odpowietrzeniu, air content in the mixture after de-aeration, %	4,4	2,2	0,9	2,4	1,1	1,0
wytrzymałość na ściskanie po 28/90 dniach, compressive strength after 28/90 days, MPa	62,3/69,7	54,3/61,8	45,6/51,3	42,6/57,5	36,3/49,0	29,5/39,8
wytrzymałość na zginanie po 28/90 dniach, bending strength after 28/90 days, MPa	18,5/20,7	13,0/14,5	9,2/10,3	9,3/12,5	8,1/10,9	7,0/9,4
porowatość po 28/90 dniach*, porosity after 28/90 days*, %	19,8/20,0	22,2/21,6	23,7/23,9	16,4/17,1	19,5/19,9	22,8/22,9
nasiąkliwość objętościowa po 28/90 dniach, volumetric water absorption after 28/90 days, %	14,2/14,0	17,0/17,3	20,6/20,6	14,2/14,5	16,7/16,9	20,6/20,4
nasiąkliwość objętościowa po 28/90 dniach, % (pod próżnią) volumetric water absorption after 28 days, % (vacuum saturation)	14,5/14,5	17,6/17,5	20,4/20,4	14,1/14,1	17,2/17,2	20,2/21,1
gęstość objętościowa, volumetric density, g/cm ³	2,17	2,14	2,09	2,18	2,12	2,05

*Obliczona z różnicy gęstości właściwej i objętościowej

* Remark: Calculated as the specific and volumetric density differences

Tablica 2/ Table 2

OBJĘTOŚCIOWE ODKSZTAŁCENIE PRÓBEK

VOLUMETRIC STRAIN OF SAMPLES

OW (temp. -25°C), % po pierwszym i (trzecim cyklu) VSE (temp. -25°C), % after first and (third) cycles							
Rodzaj cementu / Type of cement		CEM I			CEM II/B-V		
w/c		0,30	0,37	0,45	0,30	0,37	0,45
28 dni/days	P	6 (6)	12 (13)	15 (19)	6 (6)	10 (17)	39 (46)
	Z	5 (5)	6 (8)	11 (16)	4 (4)	5 (8)	23 (29)
90 dni/days	P	7 (7)	23 (30)	26 (35)	5 (13)	26 (28)	37 (43)
	Z	5 (5)	10 (15)	22 (26)	4 (4)	4 (8)	26 (42)

P – nasycanie wodą pod próżnią, Z – zwykłe nasycanie wodą

v – water saturation under vacuum, o – ordinary water saturation

3. Wyniki badań

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki badań zmiany masy oraz odkształcenia liniowe próbek, cyklicznie zamrażanych. Badania wykonano na zaprawach o w/c = 0,37 oraz 0,45.

4. Analiza wyników badań

Na rysunku 7 przedstawiono porowatość całkowitą, nasiąkliwość oraz objętość porów oznaczonych za pomocą porozymetrii ręciowej zapraw z CEM I oraz CEM II/B-V. Największy wpływ na

3. Experimental results

Figs. 1 and 2 show the results of samples mass changes and linear strains after freezing cycles. The tests were performed on mortars with w/c ratio = 0.37 and 0.45.

4. The experimental results analysis

On Fig. 7 the total porosity, water absorption and pores volume after MIP, of mortars from CEM I and CEM II/B-V, in relation to the sample volume are presented. The w/c ratio affects the mostly

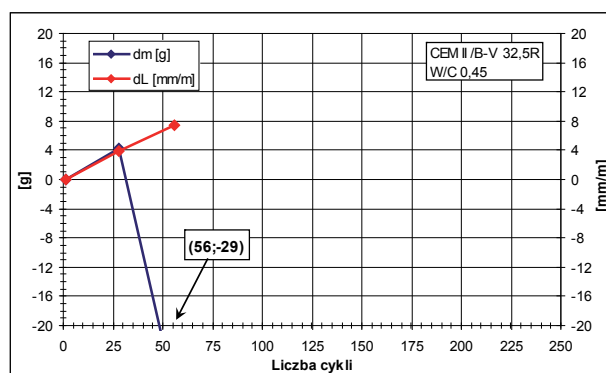
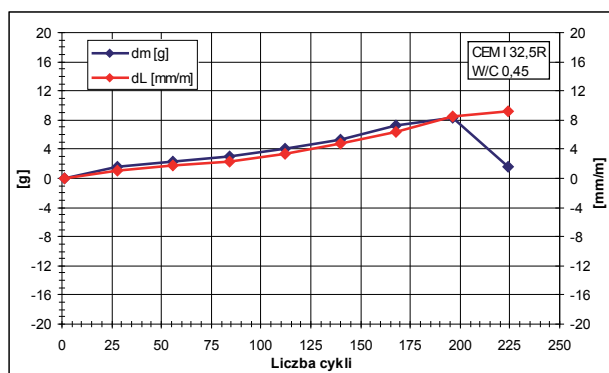
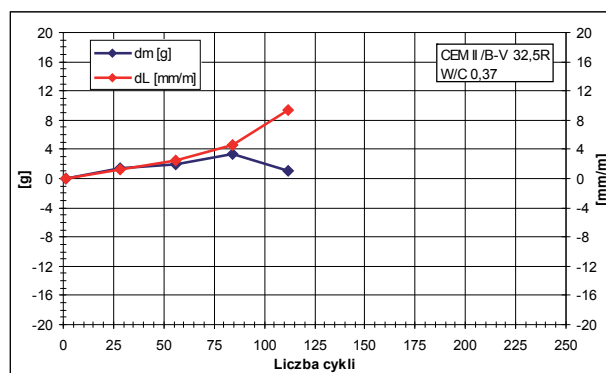
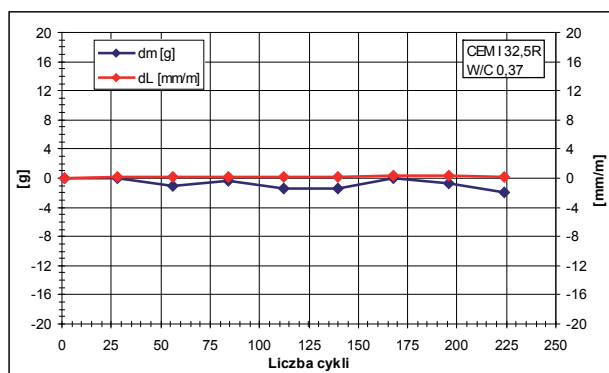


Fig.1. Changes of mass and linear strains of mortars from CEM I, w/c = 0.37 and 0.45 as a function of freezing and thawing cycles

Fig. 2. Changes of mass and linear strains of mortars from CEM II/B-V, w/c = 0.37 and 0.45, as a function of freezing and thawing cycles

Rys. 1. Zmiany masy i odkształcenia liniowe zapraw z CEM I, w/c = 0,37 i 0,45 w funkcji cykli zamrażania i rozmrażania

Rys. 2. Zmiany masy liniowe odkształcenia zapraw z cement CEM II/B-V, w/c = 0,37 i 0,45 w zależności od ilości cykli zamrażania i rozmrażania

te właściwości ma stosunek w/c. Podobna zależność występuje w przypadku wytrzymałości (tablica 1).

Uzyskane wyniki pokazują, że dojrzewanie próbek przez 28 i 90 dni nie spowodowało większych zmian porowatości całkowitej oraz nasiąkliwości. Większa porowatość (tablica 1) kilku zapraw badanych po 90 dniach w porównaniu do wartości 28 dniowych jest najprawdopodobniej związana z małą dokładnością stosowanej metody, a także pewnych różnic w stopniu zagęszczenia zaprawy w poszczególnych próbkach. Ponadto wystąpiły różnice w przyroście wytrzymałości pomiędzy 28 i 90 dniem dojrzewania, które wyniosły 12-14% w przypadku zapraw z CEM I i 34-35% dla zapraw z CEM II. Wyniki te są bez wątpienia związane z reakcją pucolanową popiołu lotnego zawartego w CEM II.

Rodzaj zastosowanego cementu wpłynął na znaczne zróżnicowanie matryc cementowych. Poza nasiąkliwością, która była podobna, pozostałe właściwości znacznie się różniły. Zaprawy z CEM I miały większą porowatość całkowitą [obliczoną z różnic gęstości] oraz wyższą wytrzymałość od zapraw z CEM II/B-V. Porowatość, oznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej była niższa w zaprawach z CEM I i w związku z tym wykazywała lepszą korelację z wytrzymałościami obu zapraw. Natomiast porowatość obliczona z różnic gęstości [tablica 1] zapraw z CEM I była wyższa od CEM II: w przybliżeniu o 3% (w/c=0,30), 2% (w/c=0,37) oraz 1% (w/c=0,45). Różnica pomiędzy porowatością wyliczoną z różnic gęstości oraz oznaczoną za pomocą porozymetrii rtęciowej jest wyraźnie większa w przypadku zapraw z CEM I. Różnice te

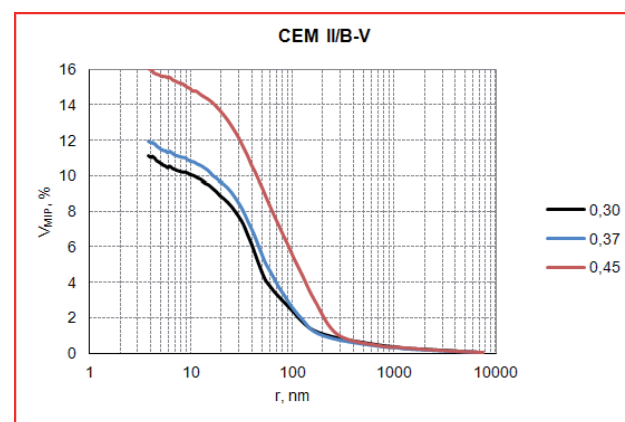
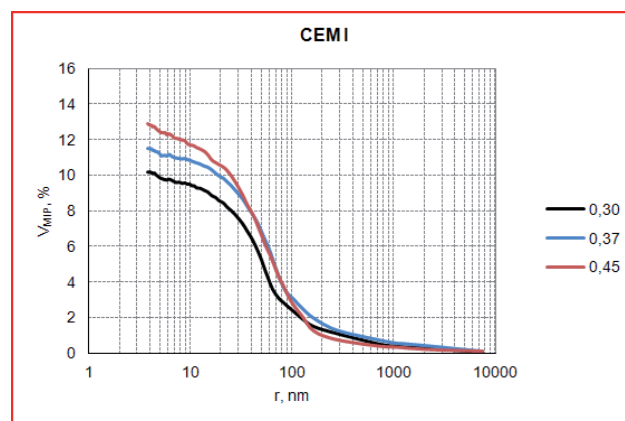


Fig. 3. The summary pores volume in relation to radius distribution, according to MIP measurements

Rys. 3. Sumaryczna objętość porów w funkcji rozkładu ich promieni, pomiaru porozymetrią rtęciową

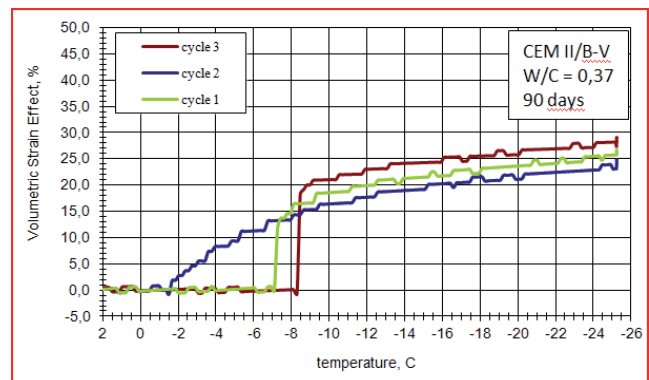
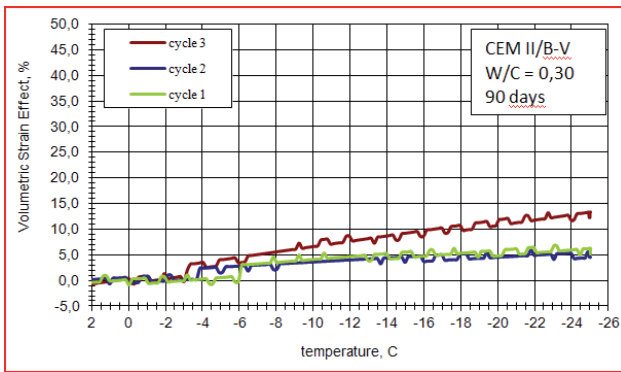
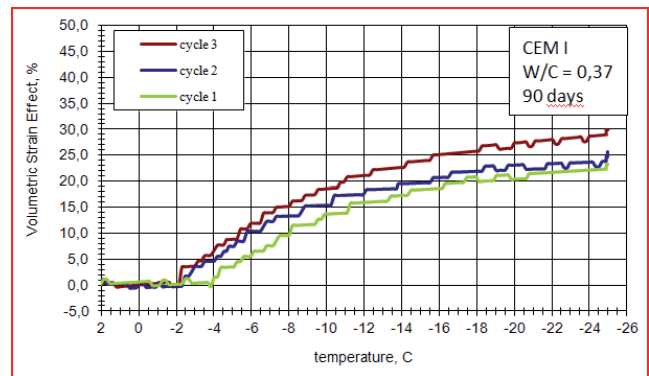
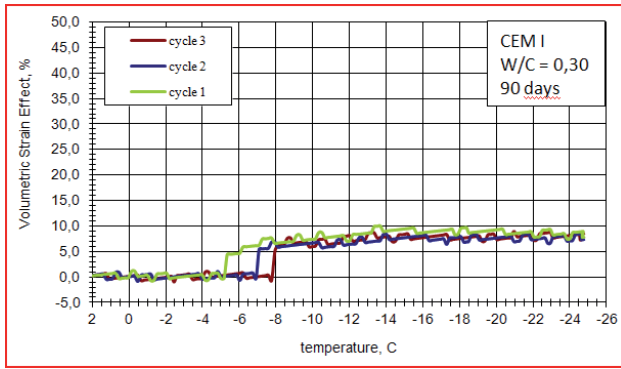
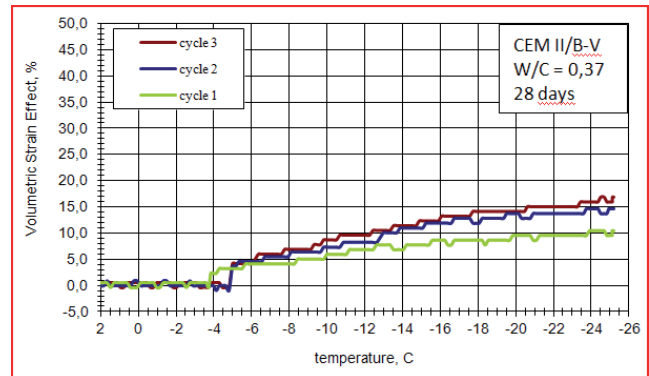
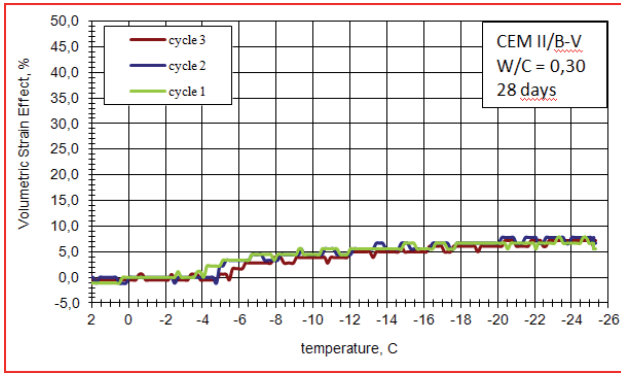
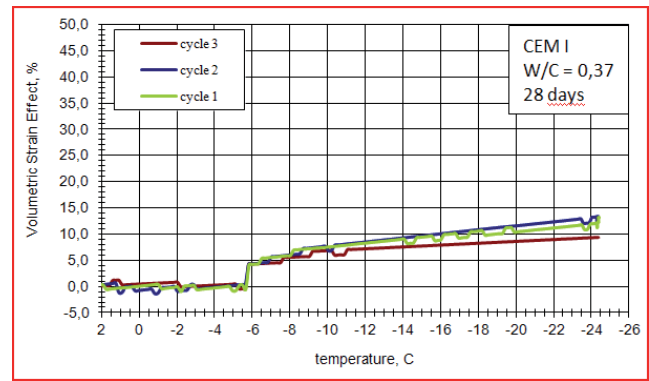
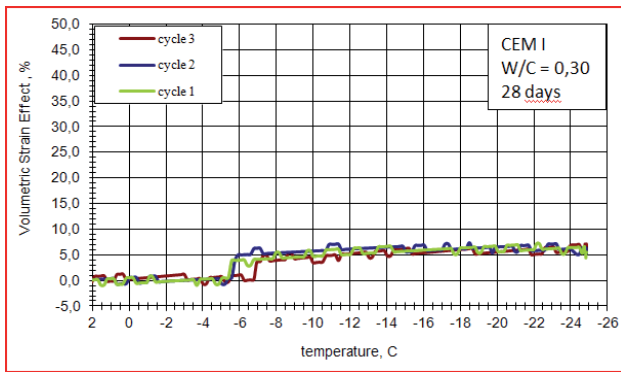


Fig. 4. Volumetric strain effect VSE of mortars with $w/c = 0,30$

Rys. 4. Zmiany objętości (OW) zapraw o $w/c = 0,30$

wynikały częściowo ze wspomnianej niezbyt dużej dokładności zastosowanej metody. Analiza wyników dotyczących porowatości zmierzonej porozymetrią rtęciową, a także nasiąkliwości zwykłej i oznaczonej pod próżnią (tablica 1) wydają się potwierdzać to spostrzeżenie. Można jeszcze zwrócić uwagę na zawartość najmniejszych porów, o wymiarach mniejszych od 4 nm. W zaprawach z CEM I pory te stanowią około 45-50% całkowitej porowatości, natomiast w zaprawach z CEM II/B-V tylko 30-35%. Należy jeszcze

Fig. 5. Volumetric strain effect VSE of mortars with $w/c = 0,37$ viz freezing temperature

Rys. 5. Zmiany objętości (OW) zapraw z $w/c = 0,37$ w funkcji temperatury zamrażania

these properties. A similar relation is observed in the case of strength (Table 1).

The analysis of the curing time effect shows that no significant changes in the total porosity and water absorption occurred between 28 and 90 days. The higher porosity (Table 1) of some mortars

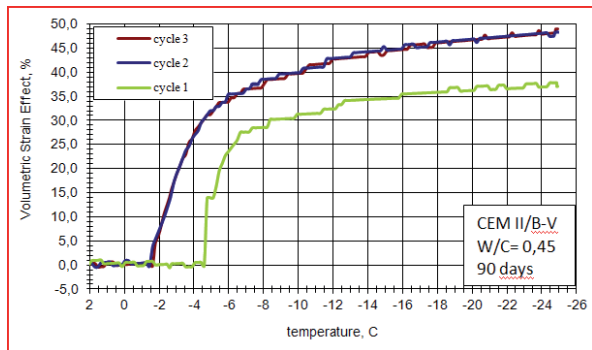
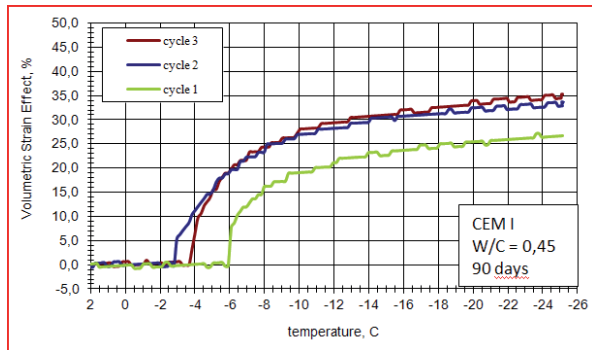
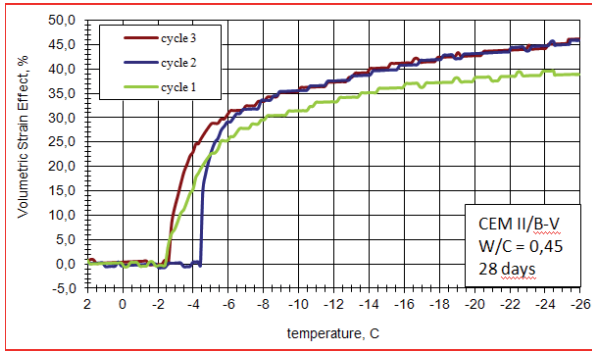
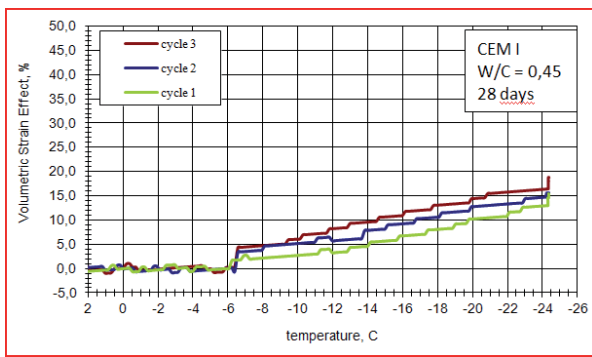


Fig. 6. Volumetric strain effect VSE of mortars with w/c = 0.45 viz. freezing temperature

Rys. 6. Zmiany objętości (OW) zapraw z w/c = 0,45 w funkcji temperatury zamrażania

dodać, że próbki zaprawy przed pomiarami porozymetrią rtęciową były suszone w 105°C, co dodatkowo ogranicza możliwość porównywania wyników oznaczeń porowatości.

Wyniki badań cyklicznego zamrażania zapraw przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Obejmował on próbki zapraw o w/c 0,37 oraz 0,45. Zmiany masy próbek oraz ich odkształceń liniowych, a także ocena makroskopowa pozwalają na stwierdzenie, że dobrą odporność na mroz wykazała zaprawa z CEM I o w/c=0,37. Pozostałe zaprawy

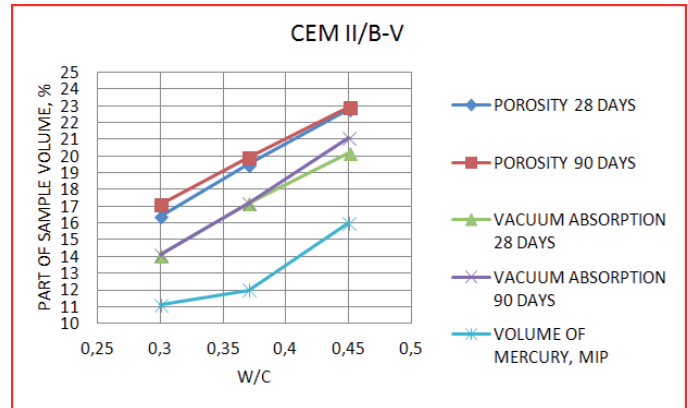
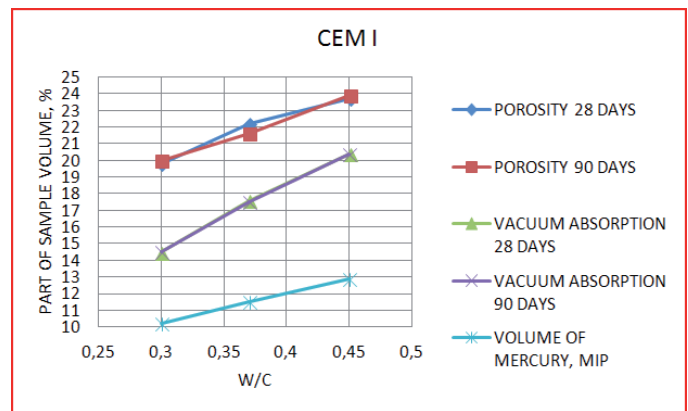


Fig. 7. The porosity, water absorption and pores volume after MIP, viz. w/c ratio, after different curing time

Rys. 7. Porowatość, nasiąkliwość oraz objętość porów oznaczona porozymetrią rtęciową w funkcji w/c, po różnych czasach hydratacji

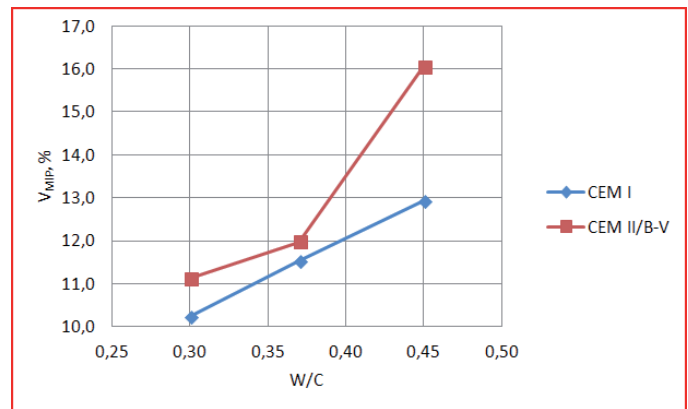


Fig. 8. The comparison of the total volume of pores measured with mercury porosimetry (MIP) viz w/c ratio

Rys. 8. Porównanie objętości porów oznaczonych porozymetrią rtęciową w funkcji stosunku w/c

after 90 days in comparison with 28 days is caused probably by low accuracy of applied method, and also with some differences in degree of mortar compacting in several samples. Additionally the changes of strength development were observed between 28 and 90 days of samples curing. The strength of the mortars of CEM I increased by 12-14%, whereas the strength of the mortars with CEM II increased by 34-35%. These results confirm the pozzolanic activity of fly ash, added to CEM II.

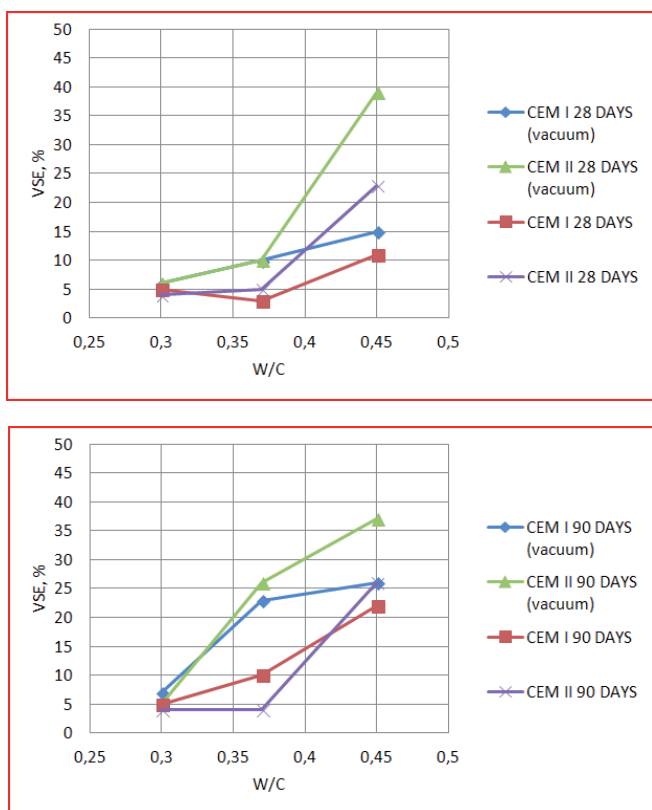


Fig. 9. The comparison of the VSE indexes (temp. -25°C) of mortars examined after 28 and 90 days, respectively

Rys. 9. Porównanie wskaźników OW (temp. -25°C) zapraw badanych odpowiednio po 28 i 90 dniach

uległy uszkodzeniom, przy czym były one większe w przypadku próbek z CEM II/B-V, czego można było oczekiwać, bowiem zaprawy nie były napowietrzane.

Tablica 2 oraz rysunki 4, 5, 6 i 9 dotyczą analizy odkształceń objętościowych zapraw, zmierzonych metodą RAO. Jak już wspomniano wykorzystywany do porównań wskaźnik OW może być traktowany jako orientacyjna, względna zawartość lodu. W nawiązaniu do wcześniej omówionych właściwości fizycznych zapraw, wskaźniki OW zależą od stosunku w/c, rodzaju cementu, czasu dojrzewania próbek oraz metody nasywania próbek wodą.

Ogólnie można stwierdzić, że wszystkie zaprawy o stosunku w/c=0,30 dają podobne wyniki i wskaźnik OW w temperaturze -25°C wynosi około 4-6%. Kolejne dwa cykle zamrażania nie zmieniają wielkości wskaźnika OW, poza jednym wyjątkiem, dotyczącym zaprawy z CEM II/B-V. Wskaźnik OW tej próbki, która była nasycona wodą pod próżnią po 90 dniach dojrzewania, wzrósł po trzecim cyklu zamrażania do 13% (tablica 2), co było pierwszym objawem destrukcji.

Zwiększenie stosunku w/c do poziomu 0,37 spowodowało znaczny wzrost wskaźnika OW zamrażanych zapraw. Przekroczył on 20% po pierwszym zamrożeniu w przypadku próbek, które były nasycone wodą pod próżnią po 90 dniach dojrzewania, oraz wzrósł w dwu kolejnych cyklach. Przed drugim i trzecim cyklem zamrażania próbki zapraw nie były wyjmowane z dylatometrów, a ilość wody była stała. Jest prawdopodobne, że duży wzrost wskaźnika

Different cement types caused a significant diversity of cement matrices. Apart from water absorption, which was similar, the other properties were considerably differentiated. The mortars of CEM I have higher total porosity [calculated from density differences] and higher strength than mortars from CEM II/B-V cement. The MIP porosity was lower in the mortars of CEM I, which caused better correlation with the strength of both mortars. However, the calculated porosity from densities differences [Table 1] of the mortars from CEM I was higher than those of CEM II: by approximately 3% (w/c = 0.30), 2% (w/c = 0.37) and 1% (w/c = 0.45). A certain differences of porosity calculated from density differences and measured with MIP is clearly higher in the case of the mortars from CEM I. These differences were caused partially from aforementioned low accuracy of applied method. The results analysis concerning measured with MIP and also water absorption, also measured under vacuum (Table 1) seem to confirm this perception. The attention can be also paid on the content of micropores, under 4 nm. In the mortars of CEM I content of these pores is about 45-50% of total porosity, however, in the mortars of CEM II/B-V 30-35% only. It should be added, that the mortar samples before the MIP measurements were dried at 105°C , which influence on the possibility of comparison of porosity, determined by different methods.

The results of cyclic freezing of mortar samples are presented in Figs. 1 and 2. The test was embracing mortars with the w/c ratio of 0.37 and 0.45. The change of the samples mass, the linear deformations and the macroscopic examination of the samples show that the good frost resistance presents the mortar of CEM I with w/c ratio equal 0.37. The other mortars became damaged and the damage was more severe in the case of CEM II/B-V samples, which can be expected because these mortars were not air entrained.

Table 2 and the Figs. 4, 5, 6 and 9 deal with the analysis of the mortars volumetric strains determined by the DAVS test. As it was aforementioned used for comparison the VSE index can be seen as the approximate relative ice content. In relation to the earlier discussed physical properties of the mortars the index VSE depends on w/c ratio, cement type, time of samples curing and on method of samples water saturation.

In general, it can be observed that all the mortars with w/c = 0.30 give similar results and the VSE index at the temperature of -25°C is about 4-6%. The VSE index does not change after two additional freezing cycles, with the exception of the mortar of CEM II/B-V. The index VSE, of the sample, which was vacuum water saturated and after 90 days of curing was increasing after third freezing cycle of 13% (Table 2), which could have been the first sign of destruction.

The growth of W/C value to the level of 0.37 causes a significant change of VSE index of the frozen mortars. The VSE exceeds 20% after first freezing in the case of the samples vacuum saturated after 90 days of curing, and increases in the two successive cycles. The mortar samples were not removed from the dilatometers prior to the second and the third freezing cycle and the water content was constant. The increase of the VSE index in successive cycles is most probably caused by the changes of the mortar microstructure.

OW jest związany ze zmianami mikrostruktury zaprawy. Mogą one dotyczyć powstawania „mikrosoczewek lodowych” opisanych przez Setzera (7). Przy stałym dostępie wody z zewnątrz, jej zawartość zdolna do przemiany w lód będzie wzrastać, co będzie przyspieszać zniszczenie próbek w kolejnych cyklach zamrażania.

W zaprawach o stosunku $w/c = 0,45$ wzrost ilości zamarzającej wody i towarzyszących mu odkształceń objętościowych próbek ulega znacznemu zwiększeniu.

5. Wnioski

Przeprowadzone analizy porównawcze, na podstawie wyników badań, pozwoliły na wykazanie znacznych różnic porowatości matryc cementowych oraz tendencji do zmiany proporcji objętości porów zawierających wodę zdolną do zamarzania w stosunku do porów z wodą niezamarzającą.

Odształcalność objętościowa zapraw (OW) podczas pierwszego cyklu zamrażania zależy od stosunku w/c w zaprawach. W przypadku stosunku 0,30 była ona mniejsza od 6%, a wzrosła do 39% w przypadku próbek o $w/c = 0,45$, zaprawy z cementu CEM II/B-V. Dodatkowe dwa cykle zamrażania spowodowały wzrost OW o kilka procent, z wyjątkiem próbek o $w/c = 0,30$. Zwiększenie OW wskazuje na przekształcenia mikrostruktury w wyniku zamrożenia w sposób zbliżony do odparowania wody. Zjawisko zwiększenia proporcji wody zamarzającej do niezamarzającej w ciągu 3 cykli (bez dostępu wody z zewnątrz) wiąże się prawdopodobnie z mechanizmem powstawania „mikrosoczewek lodowych” (7).

Porównanie cementu portlandzkiego (CEM I) z cementem zawierającym 33% popiołu lotnego (CEM II/B-V) dostarczyło kilku ważnych informacji:

- poza zaprawą o $w/c = 0,30$ stwierdzono większe wartości wskaźnika OW w zaprawach zawierających popiół lotny, a także ogólnie większą podatność na niekorzystne zmiany właściwości w wyniku cyklicznego zamrażania,
- popiół lotny zawarty w cemencie CEM II/B-V spowodował zmniejszenie porowatości zaprawy obliczonej z różnic gęstości, przy jednoczesnym wzroście porowatości oznaczonej metodą rtęciową, co przy zbliżonej nasiąkliwości całkowitej tłumaczy zmniejszoną mrozoodporność, w stosunku do zaprawy z CEM I,
- wytrzymałość zapraw z CEM II/B-V oraz ich odporność na cykliczne zamrażanie była mniejsza niż zapraw z CEM I.

Podziękowania

Prezentowane badania zostały wykonane w ramach Projektu Badawczego Nr 5 T07E 016 25 finansowanego z funduszy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

It may be assumed that this phenomenon resembles the mechanism of “ice microlenses” formation, as described by Setzer (7). At the steady access of the external water, its freezable content will grow, which will accelerate the destruction of samples in the successive freezing cycles.

In the mortars with $w/c = 0.45$ the growing amount of freezable water and the accompanying strain effects became far more increased.

5. Conclusions

The comparison analysis, on the base of experimental results, shows the important differences of the porosity of cement matrixes and the tendency of changes of the content of pores volume, containing freezable water in comparison with non-freezable water.

The mortars volume deformability (VSE) during the first freezing cycle depends of the w/c ratio of these mortars. In the case of $w/c = 0.30$ it was lower than 6% and was increased to 39% for the samples with $w/c = 0.45$, in the case of mortar from CEM II/B-V. Additional two freezing cycles caused increase of VSE of some percent, with exception of the samples with $w/c = 0.30$. The increase of VSE shows that the microstructure transformation is similar to that, caused by water evaporation. The phenomenon of the increase of freezable water content in relation to the non-freezable during three freezing cycles (without external water access) is linked probably with the mechanism of “ice microlenses” formation (7).

The comparison of the ordinary Portland cement (CEM I) with cement containing 33% of siliceous fly ash (CEM II/B-V) provided some significant information:

- as a rule, except for $w/c = 0.30$, higher values of the VSE index were found in the mortars containing fly ash, and also a generally higher susceptibility to unfavourable microstructure transformations, owing to cyclic freezing and thawing,
- fly ash in cement CEM II/B-V caused a decrease of total porosity of mortar, calculated from density differences, with the simultaneous increased of MIP porosity; which, at similar water absorbability, explains why this type of mortar had a lower frost resistance than ordinary Portland cement CEM I mortars,
- the strength of mortars from CEM II/B-V and resistance to freezing and thawing cycles were less favourable as compared to the mortars of CEM I.

Acknowledgment

The research has been conducted under the Research Project No. 5 T07E 016 25, financed by the Ministry of Science and High Education.

Literatura / References

1. T. Tracz, J. Śliwiński, Wpływ zawartości zączynu cementowego i wskaźnika W/C na nasiąkliwość betonu wodą. Cement Wapno Beton, **79**, 131-137 (2012).
2. G. Fagerlund, Trwałość konstrukcji betonowych (Durability of Concrete Structures). Arkady, 1997 (in Polish).
3. H. M. Jennings, J. J. Thomas, J. S. Gevrenov, G. Constantinides, F. J. Ulm, A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, Cem. Con. Res., **37**, 329-336 (2007).
4. J. Deja, Trwałość korozyjna spoiw o różnej zawartości granulowanego żużla wielkopieczowego. Cement Wapno Beton, **74**, 280-283 (2007).
5. E. Giergiczny, Z. Giergiczny, Wpływ zmiennej jakości popiołów lotnych na właściwości kompozytów cementowo-popiołowych. Cement Wapno Beton, **77**, 157-163 (2010).
6. Z. Rusin, G. Stelmaszczyk, P. Świercz, Differential analysis of volumetric strains in porous materials in terms of water freezing, Ceramics-Silikaty, **57**, 2, 103-107 (2013).
7. M. J. Setzer, Journal of Colloid and Interface Science, 243, 193-201 (2001).