

Zaprawy i betony ze spoiw trójskładnikowych i ich właściwości

Development and properties of concretes with ternary binders

1. Wstęp

Zastępowanie cementu portlandzkiego dodatkami mineralnymi jest jedną z możliwych metod zmniejszenia emisji CO₂, a także bardziej racjonalnego wykorzystania tego cementu. Jeżeli dodatki mineralne stanowią odpady wówczas mamy równocześnie do czynienia z oszczędnością surowców naturalnych. Niestety stosowanie dodatków mineralnych do betonu może także powodować niekorzystne skutki. Po pierwsze wytrzymałość wczesna betonu ulega zwykle zmniejszeniu, w związku z obniżeniem zawartości klinkieru portlandzkiego w spoiwie. Mogą także wystąpić inne problemy związane z trwałością betonu. Z reguły dodatki mineralne zwiększają trwałość bowiem reakcja pucolanową zwiększa zawartość żelu C-S-H kosztem portlandytu, co zmniejsza zawartość wody chemicznie związanej w tej fazie, jednak równocześnie zawartość wody zamarzającej w zaczynie może w pewnych przypadkach wzrastać. Pociąga to za sobą zmniejszenie odporności betonu na działanie mrozu, w przypadku stosowania dodatków mineralnych (1)

Niektórzy autorzy donoszą o zwiększeniu wczesnej wytrzymałości betonu w przypadku spoiw trójskładnikowych. Carrasco i in. (2) wykazali lepsze właściwości mieszanek zawierających cement portlandzki, zmielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz mączkę wapienną. Podobne wyniki uzyskali także inni autorzy (3-5). Wszyscy wyjaśniają to dwoma przyczynami: a) szybszą hydratacją niektórych faz, szczególnie glinokrzemianów wapnia i b) działaniem zarodnikującym cząstek dodatków, przyspieszających strącanie hydratów.

Podobny wpływ znaleziono w przypadku innych dodatków i ich mieszanin. Specjalną uwagę zwraca się na materiały odpadowe. Najbardziej popularnym materiałem odpadowym jest niewątpliwie popiół lotny. Tego odpadu powstają ogromne ilości, a tylko nieznaczna jego część zostaje wykorzystana w przemyśle budowlanym. Jedną z przyczyn jest zmniejszenie wczesnej wytrzymałości betonu, która może być częściowo usunięta przez stosowanie trój-

1. Introduction

The replacement of Portland cement (OPC) with mineral addition is one of potential ways of lowering CO₂ emissions, and also, of a more efficient use of Portland cement. If the additions originate from waste material, significant savings of natural resources are also possible. Unfortunately, the use of mineral additions in concrete can also result in some negative consequences. Firstly, the early-age strength of concrete is generally lower due to a reduced amount of Portland cement clinker. Other problems can also occur, mostly in terms of durability of concrete. Generally, mineral additions are able to enhance durability. However, due to the pozzolanic reaction the amount of C-S-H gel increases at the expense of portlandite and, consequently, the amount of chemically bound water in the last phase decreases, but in some cases the amount of freezable water in cement paste is increasing. As a result, the freezing and thawing resistance of concrete with mineral additions might decrease (1).

Some authors were reporting higher early strengths of some ternary mixtures. Carrasco et al. (2) showed better properties of mixtures containing OPC + ground granulated blastfurnace slag (GGBFS) + ground limestone. Similar results are also shown by other authors (3-5). All of them explain this phenomenon by 1) better (quicker) hydration especially of calcium aluminosilicate phases, and 2) grains of additions acting as nuclei for the precipitation of hydration products.

Similar effects were found for other additions and their combinations. A special attention was paid to waste materials. Fly ash is probably the most popular waste material. It occurs in big volumes and only a small part is consumed by building industry. One of the reasons is the lowering of early strength of concrete, which can be partly eliminated by ternary blends (6). However, the application of an optimum amount of fly ash and limestone can be very advantageous. As De Weerd et al. (7) reported that the addition of limestone to Portland cement promotes the formation of calcium

składnikowych spoiw (6). Także stosowanie korzystnej zawartości popiołu lotnego i mączki wapiennej może być bardzo korzystne. De Weerd et al. (7) wykazali, że dodatek wpienia do cementu portlandzkiego sprzyja powstawaniu hydratu karboglinitanu wapnia, jednak zakres tego procesu jest niewielki w związku z ograniczoną zawartością glinianów w klinkierze. Jednak dodatki mineralne, na przykład popioły lotne, mogą zwiększyć zawartość jonów glinianowych i powiększyć korzystny wpływ wapienia.

2. Doświadczenia

2.1. Materiały

Stosowano zmielony granulowany żużel wielkopiecowy z huty w Czeskiej Republice, zmielony do powierzchni właściwej większej od 420 m²/kg. Żużel ten spełniał wymagania normy EN 15167 -1. Stosowano także zmielony wapień, którego właściwości podano w tablicach 1 i 2. Ten wapień stosuje się powszechnie do produkcji betonu, szczególnie betonu samozagęszczającego się, jako wypełniacz. Natomiast używany popiół lotny spełniał wymagania normy EN 450 „Popiół lotny do produkcji betonu”. Oznaczono go jako FA. Skład chemiczny popiołu lotnego podano w tablicy 1. Stosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R [zgodny z normą EN 197], z cementowni Mokra, którego skład chemiczny jest podany także w tablicy 1, jak również wodę wodociągową. Wyniki oznaczeń wskaźników aktywności i właściwości pucolanowych (próba Chapelle) podano w tablicy 2.

2.2. Próbki

Przygotowano zaprawy używając wody wodociągowej i trzech
Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SKŁADNIKÓW BETONU
CHEMICAL COMPOSITION OF COMPONENTS

Składnik / Component	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
Popiół lotny / Fly ash	3.6	49.7	24.9	14.7	1.15	1.9	0.6	1.4	1.3
Wapień / Limestone 7,8,9	97.0	1.5	0.7	0.3	0.9	–	–	–	0.05
CEM I 42.5 R	61.7	22.5	5.2	3.6	1.0	1.0	0.14	–	3.2

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI SKŁADNIKÓW
PROPERTIES OF COMPONENTS

Składnik / Component	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa			Powierzchnia właściwa Specific surf. m ² /kg	Aktywność pucolanowa Pozzolana act. mgCaO/g
	1 day	7 days	28 days		
CEM I 42.5 R	13.0	47.7	54.4	382	–
Żużel/GGBFS	–	–	–	430	–
Popiół lotny / Fly ash 450	–	–	–	489	222
Wapień / Limestone L 250	–	–	–	248	32
Wapień / Limestone L 350	–	–	–	360	
Wapień / Limestone L 450	–	–	–	458	

carbo-aluminate hydrates, but these reactions are limited due to the limited aluminate content in clinker. However, supplementary cementitious materials – for example fly ash – can provide additional aluminate ions and amplify the beneficial effect of limestone.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

Granulated blastfurnace slag from Czech Republic metallurgic plant and ground to specific surface area of minimum 420 m²/kg was used. This slag meets the requirements of EN 15167-1. Ground limestone was also used, which properties are presented in Tables 1 and 2. This limestone is commonly used in concrete production – especially in Self-Compacting Concrete – as inactive mineral addition (filler). Fly ash was used which meets the requirements of EN 450 „Fly ash for concrete production“. This fly ash is designed as FA. The chemical composition of the fly ash is shown in Table 1. Portland cement CEM I 42.5 R (according EN 197) from cement plant Mokr was used in all experiments, and its chemical composition is given in table 1; as well as tap water. For activity indexes and results of pozzolanic activity measurements (Chapelle test) see Table 2.

2.2. Specimens

Mortars were prepared using tap water and three sands of narrow fractions (standard sands). The composition of mortars was based on the composition of standard mortars in accordance with EN 196-1. This composition is also prescribed for the evaluation of the activity index of GGBFS (EN 15167-1) and fly ash (EN 450).

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD ZAPRAW Z POPIOŁEM LOTNYM (ILOŚCI W KILOGRAMACH)

COMPOSITION OF MORTARS (ALL MASSES ARE IN GRAMS)

Składnik / Component	Wzorzec Reference	0	6.3	12.5	18.7	25
Cement	450	338	338	338	338	338
Żużel lub popiół lotny GGBFS or fly ash	0	0	28	56	84	112
Wapień / Ground limestone	0	112	84	56	28	0
Woda wodociągowa / Tap water	225	225	225	225	225	225
Piasek/Sand 1	450	450	450	450	450	450
Piasek/Sand 2	450	450	450	450	450	450
Piasek/Sand 3	450	450	450	450	450	450

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD BETONÓW Z POPIOŁEM LOTNYM, kg/m³

COMPOSITION OF CONCRETES WITH FLY ASH (ALL MASSES ARE IN KILOGRAMS)

Składnik / Component	Wzorzec Reference	0	12.5	25	37.5	25
CEM I 42.5 R	450	338	338	338	338	338
Popiół lotny / Fly ash	0	0	28	56	84	112
Wapniak / Limestone	0	112	84	56	28	0
Woda wodociągowa / Tap water	180	180	180	180	180	180
PCC* superplastycyzator	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Piasek/Sand 0/4	690	690	690	690	690	690
Kruszywo / Aggregate 4/8	215	215	215	215	215	215
Kruszywo / Aggregate 8/16	845	845	845	845	845	845

* Uwaga: superplastycyzator

rodzajów piasku normowego. Skład zapraw był oparty na zaprawach normowych, określonych w normie EN 196-1. Ten skład jest także zalecany w badaniach współczynnika aktywności żużla granulowanego [EN 15167-1] i popiołu lotnego [EN 450]. W tym celu zastępowano 50% cementu żużlem lub 25% popiołu lotnego – zgodnie z zaleceniami, a stosunek w/c był stały i wynosił 0,50. Wytrzymałość po 28 dniach tych zapraw musi osiągnąć co najmniej 75% zaprawy odniesienia, wykonanej z samego cementu.

Skład zapraw oraz stosunki zastępowania cementu portlandzkiego dodatkami mineralnymi pokazano w tablicy 3. Wszystkie zaprawy uśredniono w mieszarce laboratoryjnej, której objętość wynosiła 1 litr. Urabialność zapraw sprawdzono za pomocą mini-stożka [stożek ścięty, średnica podstawy 100 mm, a średnica górna 70 mm, wysokość 60 mm]. W tych pomiarach stożek był wypełniony zaprawą. Stożek z zaprawą poddano 15 wstrząsom na stoliku i zmierzono rozplływ w dwóch prostopadłych kierunkach; wynik stanowi średnią z tych dwóch pomiarów.

Z każdej mieszanki przygotowano po trzy beleczki, a 6 z każdego składu zaprawy. Beleczyki rozformowano po 24 godzinach. Po rozformowaniu 2 beleczyki służyły do pomiarów, a pozostałe 4

For this purpose, the replacement of 50% of cement with GGBFS or 25% of cement by fly ash is prescribed, water to binder ratio was constant equal 0.50. The 28-days strength of these mortars must represent minimum 75% of that of reference mortar made from cement only.

The composition of mortars with the replacement of Portland cement by mineral additions are shown in Table 3. All mortars were homogenized in a laboratory mixer, which volume was 1 litre. The workability of mixtures was measured by means of the minicone flow method (truncated cone bottom base 100 mm, upper base 70 mm, height 60 mm). In this test the cone is filled with mortar. The mortar cone is shaken 15 times in the jolting table and the cone flow is measured in two perpendicular directions; the result is the average value of these results.

Three beams were made from each mix, 6 beams for each mortar composition. The beams were demoulded at the age of 24 hours. After demoulding 2 beams were tested and the other 4 beams were stored in water at temperature of 20°C, in lime saturated solution, for tests after 7 and 28 days of hardening. Flexural and compressive strengths were measured in accordance to EN 196-1. Activity indexes in compression are presented in this paper - they are ratios compressive strength of mortar of cement with mineral additions / compressive strength of mortar from Portland cement only.

Concretes were prepared using tap water, natural sand 0/4 mm and two narrow fractions of crushed aggregates 4/8 and 8/16 mm respectively and the composition of mixes is given in Table 4. All concretes were prepared with the same grading of aggregates and the same aggregate is used for SCC. All mixtures were homogenised in a laboratory mixer with 30 litre volume. Immediately after the mixing end, tests of workability (cone flow with reversed Abrams cone) were performed. After these tests, the concrete was placed into steel moulds. For compressive strength tests 100 mm cubes were prepared, for other tests beams of 80 x 80 x 480 mm were produced. The specimens were demoulded after 24 hours and early strengths were tested on three cubes. Other specimens were stored in wet conditions (R.H. ≈ 95% and temperature = 20°C ± 2 until the tests at the age of 28 days. After 28 days of hardening, a notch of 28 mm depth was cut into the beams 220 mm from the one end of the beam. Fracture tests were performed on the notched beam (span 400 mm). The modulus of rupture f_r was calculated as the bending strength on the notched beam. After the fracture test a part of the broken beam, whose length was 260 mm, was used for the test of flexural strength f_b (span 220 mm).

przechowywano w wodzie w temperaturze 20°C, w wodzie wapiennej i badano po 7 oraz 28 dniach twardnienia. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie mierzono zgodnie z normą EN 196-1. Wskaźniki aktywności na ściskanie podano w tym artykule: są one stosunkiem wytrzymałości na ściskanie zaprawy z cementu z dodatkami mineralnymi do wytrzymałości zaprawy z cementu portlandzkiego bez dodatków.

Beton sporządzono stosując wodę wodociągową, piasek naturalny 0/4 i dwie wąskie frakcje łamanego kruszywa 4/8 i 8/16 mm, a skład mieszanek podano w tablicy 4. Wszystkie betony sporządzono z kruszyw o tym samym uziarnieniu i to samo kruszywo służyło do wykonania betonu samozagęszczającego się. Wszystkie mieszanki betonowe uśredniono w mieszarce laboratoryjnej, o pojemności 30 litrów. Bezpośrednio po zakończeniu mieszania przeprowadzono pomiary urabialności, stosując odwrócony stożek Abramsa. Po tej próbie mieszanek umieszczono w formach stalowych. Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na kostkach 100 mm, a inne pomiary na beleczkach 80x80x480 mm. Próbki rozformowywano po 24 h i oznaczano wytrzymałość wczesną na trzech kostkach. Pozostałe kształtki przechowywano w wilgotnym powietrzu [WW = 95%, temperatura 20°C±2°, aż do 28 dni, które były następnym okresem pomiarowym. Po 28 dniach nacinano w beleczkach karb o głębokości 28 mm, w odległości 220 mm od ich końca. Próbę rozłupywania prowadzono na beleczkach z karbem, przy czym rozstaw podpór wynosił 400 mm. Moduł wytrzymałości na rozłupywania f_r obliczano w oparciu o wytrzymałość na zginanie beleczek z karbem. Po próbie rozłupywania część odłamanej beleczki, której długość wynosiła 260 mm wykorzystano do pomiarów wytrzymałości na zginanie f_b [rozstaw 220 mm].

Inne beleczki o wymiarach 80x80x480 mm posłużyły do badań odporności na mróz, przy czym poddano je 125 cyklom zamrażania i rozmrażania zgodnie z normą czeską CSN 73 1322. Zgodnie z tą normą próbki, którymi są zwykle beleczki o wymiarach 100x100x400 mm dojrzewają w wodzie przez 28 dni przed podaniem zamrażaniu. Jeden cykl trwa 4 godziny w temperaturze -20°C i 2 godziny w +20°C. W tej próbie, niezgodnie z normą, zastosowano beleczki o wymiarach 80x80x480 mm, co wynikało z badań wytrzymałości na zginanie przy rozłupywaniu. Te badania nie są opisane w artykule z wyjątkiem modułu wytrzymałości na zginanie przy rozłupywaniu.

Po cyklach zamrażania zbadano wytrzymałość na zginanie $f_{b,125}$ i wytrzymałość na zginanie przy rozłupywaniu $f_{r,125}$ i porównano wyniki z właściwościami próbek dojrzewających w wodzie w 20°C przez 28 dni. Wskaźniki aktywności $I_{b,125}$, $I_{r,125}$ obliczono odpowiednio jako stosunki $f_{b,125}/f_b$, $f_{r,125}/f_r$.

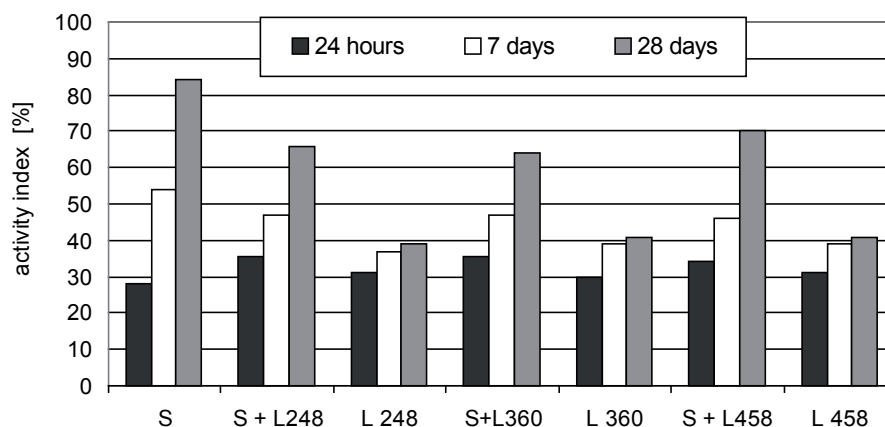
Other beams 80 x 80 x 480 mm were exposed to 125 freezing and thawing cycles (FT-cycles) in accordance to Czech standard CSN 73 1322. In accordance to this standard the specimens, usually beams 100 x 100 x 400 mm, are matured 28 days in water, before the test of frost resistance. One cycle time was 4 hours at the freezing temperature -20°C and 2 hours in water at +20°C. In the test, unlike as in standard the beams of dimensions of 80 x 80 x 480 mm were used, the reason was fracture tests – the results are not presented in this paper, except for the modulus of rupture.

After the cycles, bending strength $f_{b,125}$ and modulus of rupture $f_{r,125}$ were measured and compared with values determination after 28 days of samples curing in water at 20°C. Activity indexes $I_{b,125}$, $I_{r,125}$ were calculated as a ratio $f_{b,125} / f_b$, $f_{r,125} / f_r$ respectively.

3. Experimental results and discussion

3.1. Blend of CEM I 42.5, GGBFS and different ground limestones

A comparison of effect of combination GGBFS and limestone with a different specific surface areas is shown in Fig. 1. The letter “S” represents mortar, in which 50% of cement was replaced with GGBFS, letters “S+L” represent mortar where 50% of cement was replaced with GGBFS (25%) and limestone (25%); its specific surface area was expressed by number (248, 360 and 458) and symbol “L” represents mortar with replacement of 50% of cement with limestone. The activity indexes at the age of 24 hours for mortars S+L are higher than those of mortar S or mortars L, in all cases. This means that ternary binders show better early strengths, as was mentioned in the introduction. The activity indexes were generally low, but the replacement of cement with additions was high – 50%. Later, at the age of 7 and 28 days, especially the activity index of mortars with slag content increases, thanks to the latent hydraulic properties of the GGBFS. At the age of 28 days the activity indexes of mortar with ternary binders were nearly



Rys. 1. Wskaźniki aktywności zapraw, w których zastąpiono 50% cementu żużlem (S), żużlem i wapieniem (S + L), oraz wapieniem (L)

Fig. 1. Indexes of activity for mortars with substitution of 50% of cement with slag (S), slag and limestone (S+L) and limestone (L)

3. Wyniki doświadczeń i ich omówienie

3.1. Spoiwa z CEM I 42,5, żużla wielkopieczowego i wapienia o różnym rozdrobnieniu

Porównanie wpływu różnego dodatku żużla i wapienia, o różnej powierzchni właściwej pokazano na rysunku 1. Litera S odpowiada zaprawie, w której 50% cementu zastąpiono żużlem, a litery „S+L” odpowiadają zaprawie, w której 50% cementu zostało zastąpione przez żużel (25%) i wapień (25%); powierzchnię właściwą tego ostatniego podają liczby (248, 360 i 458). Natomiast litera „L” określa zaprawę, w której 50% cementu zastąpiono wapieniem. Wskaźniki aktywności po 24 h zapraw S+L są większe od zapraw S i L we wszystkich przypadkach. Oznacza to, że trójskładnikowe spoiwo ma lepszą wytrzymałość wczesną, o czym wspomniano we wstępie. Wskaźniki aktywności były ogólnie niskie, jednak zastąpienie cementu dodatkami było wysokie – 50%. W późniejszym okresie po 7 i 28 dniach szczególnie wskaźnik zapraw z żużlem wzrastał, dzięki utajonym właściwościom hydraulicznym tego dodatku. Po okresie 28 dni wskaźniki aktywności zapraw z trójskładnikowych spoiw były bardzo zbliżone do wskaźnika aktywności zaprawy S, jednak wskaźniki zapraw zawierających tylko wapień były znacznie mniejsze. Urabialność zapraw była prawie taka sama, wszystkie wyniki opadu stożka mieściły się w przedziale od 145 do 155 mm.

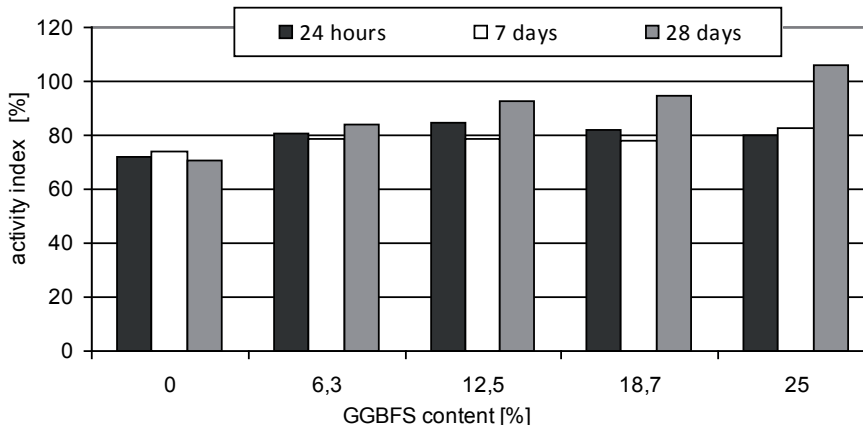
3.2. Spoiwa z CEM I 42,5, żużla i wapienia L7

Wyniki te uzyskano dla mieszanin o stosunku żużel/wapień 1:1. Wyniki zastępowania wapienia L7 żużlem [skład zapraw podano w tablicy 3], przy czym całkowita zawartość dodatków wynosiła 25%, a cement stanowił 75%, pokazano na rysunku 2. Wynika z nich, że wytrzymałość zapraw tylko z jednym dodatkiem: żużel lub wapień [spoiwa dwuskładnikowe] dają wyniki stanowiące 80% zaprawy odniesienia. Wszystkie mieszaniny trójskładnikowe osiągają lepszą wytrzymałość wczesną na ściskanie, przy czym najlepsza jest zaprawa zawierająca 12,5% żużla i 12,5% wapienia L7, a więc w której zastąpiono 50% cementu. Postępująca hydratacja [7 i 28 dni] pozwala na ujawnienie się utajonych właściwości hydraulicznych żużla, co poprawia wytrzymałość i zaprawy z większą zawartością żużla osiągają lepsze wyniki.

3.3. Wpływ mniejszego stosunku w/s

Wszystkie poprzednie wyniki dotyczyły zapraw, w których stosunek wody do spoiwa wynosił 0,50. Wyniki dla mniejszego stosunku wynoszącego 0,40 pokazano na rysunku 3. Zaprawy zawierały 450 g cementu + dodatki, a zmniejszono dodatek wody do 180 g i zwiększono zawartość trzech piasków [40 g każdej z trzech frakcji]. Wzrost wskaźników aktywności zapraw, w których zastępowano cement żużlem, wapieniem i żużlem oraz wapieniem, pokazano na rysunku 3, przy czym poziom zastępowania wynosił 25 i 50%.

similar to the activity index of mortar S, but the indexes of mortars with limestone only were significantly lower. Workability of mortars were nearly the same, all values of cone flow were in the interval from 145 to 155 mm.



Rys. 2. Wskaźnik aktywności wyrażony wytrzymałością na ściskanie, zastąpienie 25% CEM I 42,5 R, żużlem oraz wapieniem klasy 7

Fig. 2. Activity index in compression, total supplement of CEM I 42.5 is 25%, slag combined with limestone class 7

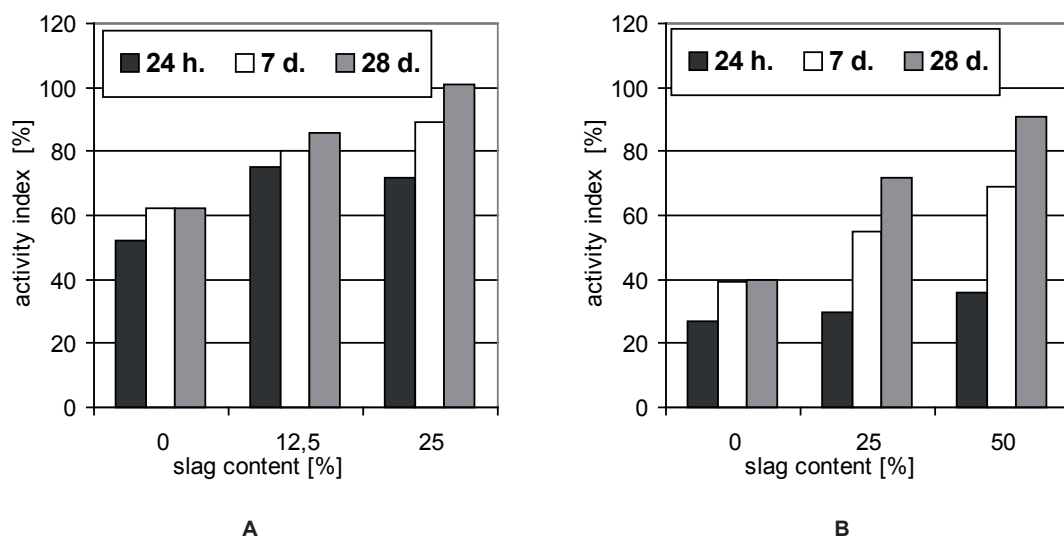
3.2. Blends of CEM I 42.5, GGBFS and limestone L7

These results were obtained for mixtures with slag / limestone ratio 1:1. One of the results for continuous replacement of limestone L7 with slag (mortars compositions are given in Table 3) for total replacement of 25% of cement, which are presented in Fig. 2. It can be seen that strength of mortars with the substitution of cement with only GGBFS or only limestone (binary mixtures) are under 80% of strength of reference mortar. All ternary mixtures show better early compressive strengths – the best is for the 12.5% Portland cement replacement with GGBFS and of 12.5% with limestone L7. As hydration proceeds (7 and 28 days), latent hydraulicity of GGBFS enhances strengths and mixtures with a higher dosage of GGBFS show higher strengths.

3.3. Effect of lower water to binder ratio

All previous results were recorded for mortars with water to binder ratio equal 0.50. The results for lower water to binder ratio – 0.40 are presented in Fig. 3. The mortars contained 450 g of cement + additions, but the dosage of water was reduced (180 g) and the dosages of three sands increased (40 g for all of three fractions). The development of activity indexes for mortars in which the replacement of cement with slag, limestone and slag and limestone is shown in Fig. 3, for total replacement of 25 and 50% of cement, respectively.

In the case of 25% cement replacement, a significant synergy was recorded at the age of 24 hours. The mortar with ternary binder shows the best compressive strength; activity index reached 75%. At the age of 28 days the mortar with slag only shows the activity index higher than 100%, the mortar with ternary binder 85% and mortar with limestone 65%. In the case of cement replacement



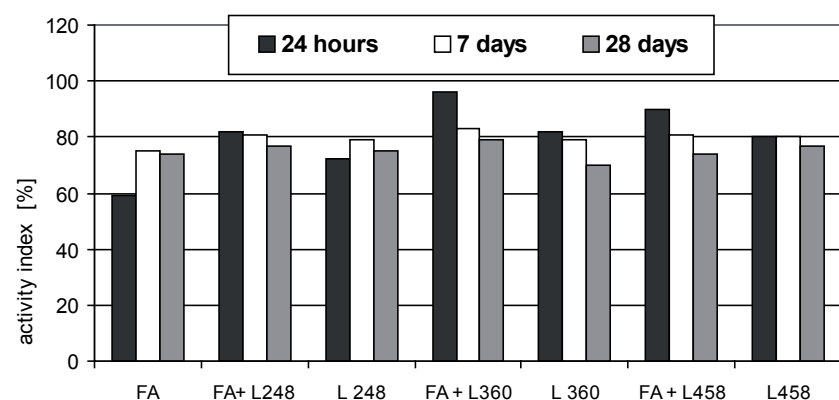
Rys. 3. Wskaźniki aktywności zapraw z dwuskładnikowych i trójskładnikowych spoiw, ilość zastępowanego cementu wynosi (A) 25% i (B) 50%

Fig. 3. Indexes of activity for mortars with binary and ternary binders, total substitution of cement is (A) 25% and (B) 50%

W przypadku zastępowania 25% cementu stwierdzono znaczny efekt synergiczny w próbie po 24 h. Zaprawa z trójskładnikowym spoiwem wykazała najlepszą wytrzymałość na ściskanie; wskaźnik aktywności osiągnął 75%. Po 28 dniach twardnienia tylko zaprawa z żużlem osiągnęła wskaźnik aktywności większy od 100%, zaprawa z trójskładnikowym spoiwem 85%, a zaprawa z wapieniem 65%. W przypadku zastępowania 50% cementu nie stwierdzono efektu synergicznego. Jednak po 28 dniach wskaźniki aktywności zapraw z dodatkiem żużla są znacznie większe i wynoszą 72% oraz 91%, podczas gdy w przypadku zaprawy z samym wapieniem tylko 40%.

3.4. Spoiwa z CEM I 42,5, popiołu i wypełniacza wapiennego

Ogólny przegląd wyników doświadczalnych, obejmujących spoiwa zawierające równoczesny dodatek popiołu lotnego i zmielonego wapienia, są pokazane na rysunku 4, na którym są one porównane



Rys. 4. Wskaźniki aktywności mieszanek: FA zastąpienie 25% cementu popiołem lotnym, L250, L350 i L450 odpowiada zastąpienie 25% cementu wapieniem [patrz tablica 2] oraz FA + L oznacza zastępowanie 25% cementu 12,5% FA + 12,5% wapienia

Fig. 4. Activity indexes for mixtures: FA represents substitution of 25% cement with fly ash, L 250, L350 and L450 represents replacement of 25% cement with limestones (see Table 2) and FA +L represents replacement of 25% of cement with 12.5% FA + 12.5% limestone

equal 50%, a synergy effect was not recorded. However, at the age of 28 days the activity indexes of mortars with slag addition are significantly higher, namely, 72% and 91% than those for the mortar with limestone only (40%).

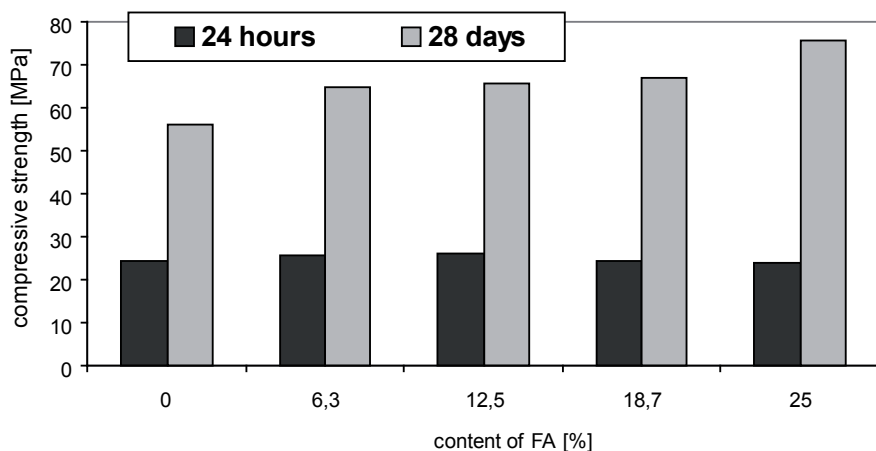
3.4. Blends of CEM I 42.5, fly ash and limestone fillers

An overall insight into the experimental results with the combination of fly ash and ground limestones is shown in Fig. 4, in which the results are compared for binary mixes with the replacement of 25% of CEM I 42.5 R with fly ash or limestone; the results for ternary mixes are also included. The designing of mortars is analogical to that of the mortars in Fig. 1. With the combination of fly ash and limestones with specific surface area of 248, 360 and 458 m²/kg, a synergy occurs in each case and at each age. This synergy effect occurs till 28 days – the activity indexes of ternary binders are higher than those of binary mixes. The only exception is mortar with L458, which has the higher strength after 28 days than the mortar of FA + L458.

3.5. Concretes with binary and ternary binders

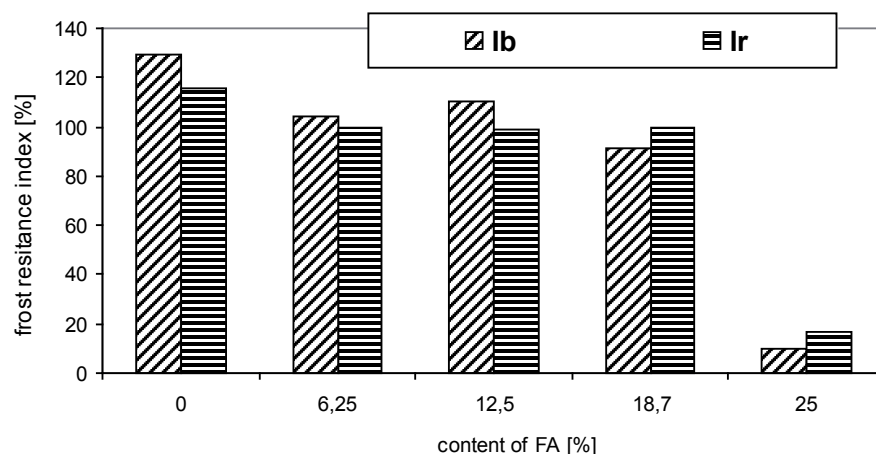
The composition of the four discussed concretes is specified in Table 4. The water to binder ratio was constant equal – 0.4 - because it is debatable which part of supplementary cementitious materials should be counted within the water to binder ratio and which shouldn't. All the concretes can be considered as self compacting concretes, with the cone flow in the interval of 550 to 650 mm.

The strength development of these concretes is shown in Fig. 5. There is a very poor synergy effect in the case of early strengths – all strengths after 24 hours are similar. The strength of concretes with fly ash content increase continuously during 28 days



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie betonów z dwuskładnikowych i trójskładnikowych spoiw, składy podano w tablicy 4

Fig. 5. Compressive strengths of concretes with binary and ternary binders, see Table 4 for composition



Rys. 6. Wskaźniki odporności na zamrażanie wyrażone w wytrzymałości na zginanie i wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu betonu ze spoiw dwu i trójskładnikowych, w tablicy 4 podano ich składy

Fig. 6. Frost resistance indexes in terms of bending strength and modulus of rupture of concretes with binary and ternary binders (see Table 4 for composition)

z mieszaninami dwuskładnikowymi, polegającymi na zastępowaniu 25% CEM I popiołem lotnym lub wapieniem. Włączono także wyniki dotyczące mieszanin trójskładnikowych. Oznaczenia zapraw są takie same jak na rysunku 1. Zastosowanie kombinacji popiołu lotnego z wapieniem, o powierzchni właściwej 248, 360 i 458 m²/kg, występuje efekt synergiczny w każdym przypadku i po każdym okresie. Ten efekt rozciąga się do 28 dni – wskaźniki aktywności spoiw trójskładnikowych są większe niż w przypadku spoiw dwuskładnikowych. Jedynym wyjątkiem jest zaprawa z wapieniem L458, która ma większą wytrzymałość po 28 dniach niż zaprawa z popiołem i L458.

3.5. Betony z dwuskładnikowymi i trójskładnikowymi spoiwami

Skład czterech omawianych betonów jest podany w tablicy 4. Stosunek wody do spoiwa był stały i wynosił 0,4, bowiem jest to

thanks to pozzolanic reaction of this addition. However, at the age of 28 days the compressive strength of concrete with fly ash only is not much higher than the strength of concrete with limestone only. This means that pozzolana reaction of fly ash has a poor influence during this time interval.

The results of frost resistance tests are very interesting. It should be noted that the concretes were not air-entrained. However, the reference concrete shows a very good frost resistance – the index of frost resistance is higher than 100%. On the contrary, the concrete in which 25% of CEM I was replaced with fly ash shows the worst frost resistance – Fig. 6. It seems as if the deterioration of concrete starts on the surface, because the frost resistance index expressed by flexural strength is lower than that expressed by the modulus of rupture (flexural strength on notched beam), whose value is affected by the central area of the cross-section of the specimen. A low replacement of fly ash with limestone enhances frost resistance. The frost resistance index of concrete with ternary binder is higher than 90%. These results are in general agreement with the formerly published results – pozzolanic or latent hydraulic admixtures show a lower frost resistance index of concrete (1). In accordance with the Powers model (8), the water in concrete can be divided into freezable and non-freezable. The pozzolanic reaction is slow and it is the cause that “the relative” w/c ratio is higher in the paste with fly ash addition, which effect is the increase of the content of capillary pores, thus of freezable water. The non-hydrated fly ash particles was shown by Scrivener et al. (9), after one year of paste maturing and by Rovnanikova (10) in the case of GGBFS. It is the reason that the concrete from fly ash Portland cement, or from fly ash directly added to concrete, must be air-entrained.

3.6. The risk lowering of alkali-silica reaction

An effect of slag and fly ash in the elimination of alkali silica reaction (ASR) is mentioned fairly often. The results presented in this paper were obtained in accordance with ASTM 1260 C94. Besides mortar prepared precisely in accordance with the standard, also mortars with the replacement of Portland cement with mineral additions or their combinations were prepared. In this accelerated method mortar prisms are stored in an excess of alkalies (1N solution of NaOH) at temperature of 80°C and the expansion is measured during 14 days or longer.

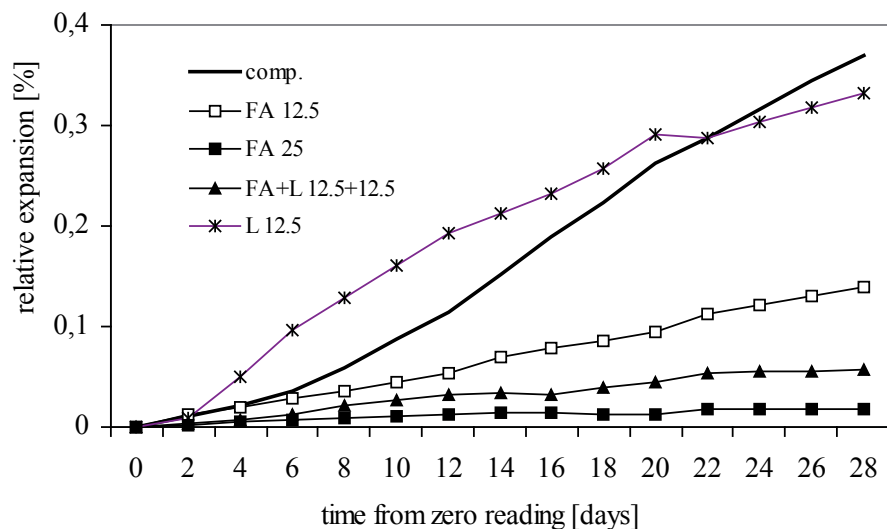
dyskusyjnie jaka część dodatku mineralnego powinna być traktowana jako spoiwo w tym stosunku, a która nie. Wszystkie betony trzeba traktować jako samozagęszczające się, z rozplywem w przedziale od 550 do 650 mm.

Rozwój wytrzymałości tych betonów pokazano na rysunku 5. Zaznacza się bardzo słaby efekt synergiczny w przypadku wczesnych wytrzymałości – wszystkie wyniki wytrzymałości po 24 godzinach są podobne. Wytrzymałość próbek betonowych zawierających popiół lotny wzrasta w sposób ciągły podczas 28 dni dzięki aktywności pucolanowej tego dodatku. Jednak wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach betonu z dodatkiem popiołu lotnego jest tylko nieznacznie większa od wytrzymałości próbki z samym wapniem. Oznacza to, że reakcja pucolanowa popiołu ma mały wpływ w tym okresie.

Badanie odporności na zamrażanie dały ciekawe wyniki. Trzeba przede wszystkim podkreślić, że betony nie były napowietrzane. Jednak próbka betonu odniesienia wykazała bardzo dobrą odporność na mróz – wskaźnik odporności na zamrażanie był większy od 100%. W odróżnieniu od tego wyniku beton w którym 25% CEM I zostało zastąpione popiołem lotnym wykazał najgorszą odporność na mróz [rysunek 6]. Występowało wrażenie, że uszkodzenia próbki zaczynały się na powierzchni, ponieważ wskaźnik odporności na mróz, wyrażony jako wytrzymałość na zginanie był mniejszy od wskaźnika określonego przez wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu [wytrzymałość na zginanie beleczki z karbem], o którym decyduje środkowa część poprzecznego przekroju próbki. Zastąpienie małej ilości popiołu lotnego wapniem poprawia odporność na zamrażanie. Wskaźnik odporności na mróz betonu z trójskładnikowych spoiw jest większy od 90%. Wyniki te są na ogół zgodne z wynikami wcześniejszych prac – dodatki pucolanowe lub z utajonymi właściwościami hydraulicznymi mają mniejszy wskaźnik odporności na zamrażanie (1). Zgodnie z modelem Powersa (8) wodę w betonie można podzielić na zamarzalną i niezamarzalną. Reakcja pucolanowa przebiega bardzo powoli co powoduje, że „względny” stosunek w/c jest większy w zaczynie z dodatkiem popiołu lotnego, co powoduje że wzrasta zawartość porów kapilarnych, a więc i wody zamarzalnej. Niezhydratyzowane cząstki popiołu lotnego pokazali Scrivener i in. (9) w zaczynie po roku hydratacji, a Rovnanikova (10) w przypadku żużla. Jest to przyczyną, że beton z cementu portlandzkiego popiołowego, lub zawierający popiół lotny dodany do niego bezpośrednio, muszą być napowietrzane.

3.6. Zmniejszenie ryzyka wystąpienia reakcji alkaliów z krzemionką

Możliwość wyeliminowania zagrożenia reakcją alkaliów z krzemionką (RAK) jest często wymieniana w literaturze. Wyniki zamieszczone w tym artykule zostały uzyskane z badań metodą



Rys. 7. Względna ekspansja w próbie reakcji alkaliów z krzemionką zapraw z różnych spoiw

Fig. 7. Relative expansion during test of alkali reactivity for different mortars

A beneficial effect of fly ash is presented in Fig. 7. The positive effect of fly ash is well known and among others it is explained by binding alkalis into C-S-H gel (11). However, in this paste diffusion of sodium ions is much lower and the gel of potassium silicate hydrate contains much more calcium and thus presents lower expansion (12). What is very interesting is the effect of ternary blends. The lowest expansion was recorded for the replacement of 25% of cement with fly ash (FA 25). This is about 10-times lower than for a reference mortar of Portland cement without addition. For the replacement of 12.5% of cement with fly ash (FA 12.5) the reduction of expansion is significant, but not as high. For a ternary blend with 12.5% of fly ash and 12.5% of limestone (FA+L) the expansion is much lower than for the mortar with 12.5% of fly ash FA. The content of FA – active pozzolana – is nevertheless the same. Mortar with limestone only (L25) shows quite a high expansion, especially at the age of 16 days (14 days in temperature 80°C). It seems that the ternary mixture shows a synergy effect in expansion reduction. An effect of slag is similar, but values of expansion are probably two times as high; the slag is not as efficient as fly ash (13).

4. Conclusions

Based on the results of this experimental investigation, the following conclusions are drawn:

1. The above discussed results support the findings of other authors concerning higher early strengths of ternary binders composed of slag and limestone in comparison with binary binders.
2. The frost resistance of concretes with ternary binders is much higher than that of concrete with fly ash only. This finding can be very important for the enhancement of durability of concretes with mineral additions.

zawartą w normie ASTM 1260 C94. Oprócz zaprawy przygotowanej zgodnie z tą normą, wykonano także zaprawy zastępując część cementu portlandzkiego dodatkami mineralnymi lub ich kombinacjami. W tej przyspieszonej metodzie belecunki umieszcza się w 1 N roztworze NaOH, w temperaturze 80°C i mierzy się ekspansję w ciągu 14 dni, lub nawet dłużej.

Korzystny wpływ popiołu lotnego pokazano na rysunku 7. Korzystny wpływ popiołu lotnego jest dobrze znany i między innymi jest uzasadniany wiązaniem alkaliów w żelu C-S-H (11). Jednak w tym zaczynie dyfuzja jonów sodowych jest utrudniona i powstający uwodniony żel krzemianu potasu zawiera znacznie więcej wapnia i z tego względu wykazuje mniejszą ekspansję (12). Równocześnie bardzo ciekawy jest wpływ spoiw trójskładnikowych. Najmniejszą ekspansję zanotowano w przypadku zastąpienia 25% cementu popiołem lotnym (FA 25). Ekspansja jest dziesięć razy mniejsza niż w przypadku zaprawy odniesienia z cementu portlandzkiego, bez dodatków mineralnych. W przypadku zastąpienia 12,5% cementu popiołem lotnym (FA 12,5) zmniejszenie ekspansji jest znaczne, lecz nie tak duże. W przypadku spoiw trójskładnikowych, złożonych z popiołu lotnego i wapienia, w których każdy z tych dodatków zastępuje 12,5% cementu (FA + L) ekspansja jest znacznie mniejsza niż w zaprawie zawierającej 12,5% popiołu lotnego, pomimo że jest on aktywną pucolaną. Zaprawa zawierająca wapień (L25) wykazuje znaczną ekspansję, szczególnie w próbie trwającej 16 dni [14 dni w temperaturze 80°C]. Wydaje się, że spoiwa trójskładnikowe wykazują efekt synergiczny, zmniejszając ekspansję. Wpływ żużla jest podobny, jednak ekspansja jest około dwukrotnie większa; żużel nie ma tak skutecznego wpływu jak popiół lotny.

4. Wnioski

W oparciu o wyniki doświadczeń można postawić następujące wnioski:

1. Przedstawione wyniki są zgodne z pracami innych autorów wykazujące większą wytrzymałość wczesną spoiw trójskładnikowych, złożonych z żużla i wapienia, w porównaniu ze spoiwami dwuskładnikowymi.
2. Odporność na działanie mrozu betonów ze spoiw trójskładnikowych jest znacznie lepsza od betonu, do którego dodano tylko popiół lotny. Wniosek ten ma duże znaczenie w poprawie trwałości betonów z dodatkami mineralnymi.
3. Znaczne zmniejszenie ekspansji, wywołanej reakcją alkaliów z krzemionką, została wykazana w przypadku spoiw trójskładnikowych. Wydaje się, że betony ze spoiw trójskładnikowych potęgują wpływ dodatków mineralnych.

Podane wnioski pokazują, że betony z dodatkami mineralnymi można uważać za optymalne rozwiązanie z punktu widzenia ochrony środowiska, Ich dobrym właściwościami technicznymi towarzyszą korzyści ekonomiczne – dodatki mineralne są znacznie tańsze od cementu portlandzkiego, co zmniejsza koszty materiałowe. Ze względu na potrzebę wykorzystywania odpadów zastosowano także odpadowe surowce, aby wykazać możliwość

3. A significant elimination of ASR was found when ternary binders were used. It seems that ternary binders composition amplifies the effect of mineral additions.

The aforementioned conclusions show that concretes with mineral additions can be considered as an optimum choice from the environmental point of view. Their positive technical properties are also accompanied by economic benefits – mineral additions are cheaper than Portland cement and the material cost is lower. In accordance with the need for waste utilization, also some alternative material to replace natural limestone was searched for. Ground recycled concrete was chosen as one of possible replacements. This material contains a relatively big amount of calcium carbonate due to carbonation of concrete (14).

Acknowledgement

This work was financially supported by the Ministry of Industry and Business of Czech Republic; project FR TI 1/004.

Literatura / References

4. V. Bilek, Freezing and thawing resistance of Self-Compacting Concrete with different mineral admixtures, in V. M. Malhotra (Eds) Proceedings of 8th CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete, Montreal 2006, Supplementary papers.
5. M. F. Carrasco, G. Menéndez, V. Bonavetti, E. F. Irassar, Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast furnace slag, *Cem. Concr. Comp.* 25, 61-67 (2003).
6. E. H. Kadri, S. Aggoun, G. De Schutter, Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration, *Mat. and Struct.* 43, 665-673 (2010).
7. G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Batti, Hydration products of C₃A, C₃S and portland cement in the presence of CaCO₃, *Cem. Concr. Res.*, 30, 1073 -1077 (2000).
8. A. Badanoiu, Z. Ghizdvet, S. Stoleriu, Ternary blended binders with limestone filler and active mineral admixtures, 1-0227 – 1-0234, *Proc of Int. Conf. Ibausil 2006*, Weimar, Germany.
9. V. Bilek, Ternary binders development and some properties, in: *Dostizenia i problemy materialovedenija i modernizacii stroitelnoj industrii* edited by R. Rakhimov, 190 – 194, Kazan University Publishing, Kazan, Russia (2004), (in Russian).
10. K. De Weerd, K. O. Kjellsen, E. Sellevold, H. Justnes, Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, *Cem. & Concr. Comp.* 33, 30-38 (2011).
11. T. C. Powers, T. L. Brownard, „Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste,” *ACI Journal* 8/1947, reprinted in *Concr. Int.*, 25, 9, 31 – 42.
12. K.L., Scrivener, A. Bentur, P.L. Pratt, *Adv. Cem. Res.*, 1, 230, (1988).
13. P. Rovnanikova, Calcium hydroxide content in concretes with silicate admixtures, in V. Bilek, (Eds) workshop „Concretes with ternary binders“, Kobyli, Czech Republic 2011, in Czech.
14. M. Thomas, The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cem. Concr. Res.*, 41, 1224–1231 (2011).

zastąpienia naturalnego wapienia. Zmielony beton, powtórnie wykorzystywany, wybrano jako jeden z możliwych do wykorzystania materiałów. Ten materiał zawiera stosunkowo znaczną zawartość węgla wapnia ze względu na karbonatyzację betonu (14). Wyniki badań powtórnego wykorzystania betonu jako kruszywa zostaną przedstawione w następnym artykule.

Podziękowania

Ta praca uzyskała poparcie finansowe z Ministerstwa Przemysłu i Biznesu Republiki Czeskiej, jako Projekt FR TI I/004.

15. W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska, Type of cement and phase formed during corrosion of mortar with opal addition in 1 N solution of NaOH, *Cement Wapno Beton*, **72**, 98-107, (2005).

16. V. Bilek sr., V. Bilek jr., K. Krutil, K. Krutilova, "Some aspect of durability of concrete with ternary binders, 8th CCC Durability of concrete, 359-364, Plitvice Lakes, Croatia 2012, ISBN 978-953-7621-14-8.

17. V. Bilek, The use of concrete filler as mineral admixture in concrete, *Proc. Of 8th Int. Conf. Concrete in the Low Carbon Era*, 661-670, 9-11 July 2012, Dundee, Scotland.