

dr inż. Jarosław Błyszko^{1*)}

ORCID: 0000-0002-0870-119X

dr inż. Jolanta Borucka-Lipska¹⁾

ORCID: 0000-0002-5647-2993

Volumetric changes of cement mixtures modified with CaCO₃ and CaO-based expansive additives under water and atmospheric conditioning

Zmiany objętościowe mieszanek cementowych z mineralnymi dodatkami powodującymi pęcznienie na bazie CaCO₃ i CaO w warunkach pielęgnacji wodnej i atmosferycznej

DOI: 10.15199/33.2025.01.02

Abstract. Mixtures of aluminous and Portland cements in the presence of CaO and CaCO₃ can cause change in the setting time or structure. The present study focuses on the effect of expansive additives on volumetric change in cement mortars drying under low moisture conditions. Mineral fillers in combination with the cementitious binder lead to an increase in the volume of the mixture and, depending on the hardening conditions, to seal the composite structure or compensate for deformation from shrinkage. The present work aims to evaluate the effect of using mineral intumescent additives to cement by studying the expansive properties of the resulting composite during the hardening period. In this paper, the results of mortar tests with a binder modified with different expansive compositions are previewed. Depending on the moisture conditions of the maturing material, swelling was obtained, or a noticeable reduction in shrinkage compared to the reference mortar.

Keywords: expansive concrete; expansive agent; drying shrinkage; 3D printing.

Streszczenie. Mieszanki cementów glinowego i portlandzkiego w obecności CaO i CaCO₃ mogą powodować zmianę czasu ich wiązania lub struktury. Przeprowadzone badania koncentrują się na wpływie dodatków ekspansyjnych na zmianę objętościową zapraw cementowych wysychających w warunkach małej wilgotności. Wypełniacze mineralne w połączeniu ze spoiwem cementowym prowadzą do zwiększenia objętości mieszanki i w zależności od warunków twardnienia do uszczelnienia struktury kompozytu lub kompensacji odkształceń w przypadku skurczu. Praca ma na celu ocenę efektu zastosowania mineralnych dodatków powodujących pęcznienie przez zbadanie właściwości ekspansyjnych powstałego kompozytu w okresie twardnienia. W artykule przedstawiono wyniki testów zaprawy z udziałem spoiwa modyfikowanego różnymi kompozycjami dodatków ekspansyjnych. W zależności od wilgotności dojrzewającego materiału uzyskano pęcznienie lub zauważalną redukcję skurczu w porównaniu z zaprawą wyjściową.

Słowa kluczowe: beton ekspansywny; dodatek pęczniący; skurcz od wysychania; druk 3D.

Concrete prepared by additive manufacturing in practical terms must meet a number of requirements due to its properties in the plastic state and durability. The mix, most often based on aggregate with a maximum grain size of 4 mm, has a low water-cement ratio and a high amount of mineral fillers. Such an unusual composition of ingredients is required to achieve proper parameters of the fresh mix: pumpability and buildability. This leads to a high susceptibility to shrinkage from early water loss (known as drying) and autogenous shrinkage. A 3D printed element, due to the thinness of the walls and the lack of insulating formwork, quickly loses water from its structure. When shrinkage is

Beton przygotowany metodą przyrostową musi spełnić wiele wymagań ze względu na jego właściwości w stanie plastycznym oraz trwałość. Mieszanka skomponowana najczęściej na kruszywie o maksymalnym rozmiarze ziarna 4 mm ma niewielką wartość wskaźnika wodno-cementowego oraz dużą ilość wypełniaczy mineralnych. Taka nietypowa kompozycja składników jest wymagana w celu osiągnięcia właściwych parametrów świeżej mieszanki. Powoduje to dużą podatność na skurcz z powodu wczesnej utraty wody (tzw. zysychanie) oraz skurcz autogeniczny. Stwardniały element drukowany z betonu, ze względu na małą grubość ścianek i brak izolujących szalunków, szybko traci wodę ze swojej struktury. Gdy skurcz zostanie ograniczony przez więzy wewnętrzne lub opór podłoża, w betonie powstają duże naprężenia rozciągające, prowadzące do pęknięcia betonu w młodym wieku, któ-

¹⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

^{*)} Correspondence address: blyszko@zut.edu.pl

constrained by internal bonds or substrate resistance, large tensile stresses develop in the concrete, leading to cracking of the concrete at an early age, which reduces the durability and aesthetics of the element, or even leads to its disintegration.

Mineral expansive additives increase the volume of the cement paste, reducing shrinkage in the early hours of hardening and resulting in a tighter "packing" of the internal structure of the composite. However, these additives are highly sensitive to moisture changes. Full expansion occurs under conditions of constant access to free water, which allows the growth of crystalline structures. In the industry, a range of cementitious binders exhibiting expansive properties are used. The most popular include low-shrinkage assembly mortars or concrete grouting. The composition of such mortars is often a trade secret, but it typically includes a mix of cements with mineral fillers and modifiers. As an expansive agent, a mixture of calcium aluminate cement (CAC) with gypsum or calcium aluminate sulfate, known as Klein's complex, is used. Expansive additives supply sulfate, aluminate, and calcium ions, and the volume increase during the hydration of the binder is a result of the crystallization of ettringite $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ [1]. In Polish standards, there is no special standard regarding expansive cements. Standard [2] distinguishes three types of expansive cement:

- expansive cement (K) – expansive cement containing anhydrous calcium aluminate sulfate ($4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$), calcium sulfate, and unbound calcium oxide;
- expansive cement (M) – expansive cement containing aluminate-calcium cement and calcium sulfate;
- expansive cement (S) – expansive cement containing tricalcium aluminate (C3A) and calcium sulfate.

Under normal curing conditions, where the relative humidity of the environment is typically around 60%, the proportions between the aluminate and sulfate components should correspond to the theoretical composition of ettringite. Thus, repair and sealing mixtures are characterized by precisely such a composition [1]. The situation looks different for mixtures cured under conditions where drying occurs much more rapidly, and the relative humidity is lower. The lack of access to free water disrupts the processes of crystal growth that cause swelling. Moreover, all the negative effects of water evaporation are then revealed, leading to early, increased shrinkage which can cause cracking of the elements.

The curing processes of cement with expansive additives have so far been studied for structures and elements with significant cross-sectional areas, where water migration from the interior was slow. Works [3 – 6] are invaluable in analyzing this issue. Structures with small cross-sections lose water faster, which is essential for the proper growth of crystals contributing to expansion. Although it should be expected that the swelling of such quickly drying concrete will be reduced, or not occur at all, resulting in questioning of whether and to what extent expansive additives will affect the shrinkage of the element and the internal structure of the material. The expansion requirements specified in ASTM C 845-96 [2] range from 0.04% to 0.10%.

re obniżają trwałość i estetykę elementu, albo wręcz prowadzą do jego rozpadu.

Mineralne dodatki pęczniące, zwiększając objętość czynnika cementowego, ograniczają skurcz w pierwszych godzinach twardnienia i powodują ściśle „upakowanie” struktury wewnętrznej kompozytu. Dodatki te są jednak niezwykle wrażliwe na zmianę wilgoci. Pełna ekspansja zachodzi w warunkach stałego dostępu do wolnej wody, która umożliwia wzrastanie struktur krystalicznych. W przemyśle stosuje się wiele spoiw cementowych wykazujących właściwości pęczniące. Do najpopularniejszych należą niskoskurczowe zaprawy montażowe lub zaprawy do tzw. podlewek. Skład takich zapraw przeważnie jest objęty tajemnicą handlową, ale najczęściej jest to mieszanka cementów z wypełniaczami mineralnymi i modyfikatorami. W charakterze czynnika ekspansyjnego stosuje się mieszaninę cementu glinowego z gipsem lub glinosiarczanem wapnia, tzw. kompleks Kleina. Dodatki ekspansyjne dostarczają jonów siarczanowych, glinianowych i wapniowych, a wzrost objętości w trakcie hydratacji spoiwa jest wynikiem krystalizacji ettringitu $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ [1]. W Polsce nie ma specjalnej normy dotyczącej cementów pęczniących. Norma [2] wyróżnia trzy rodzaje cementu ekspansyjnego:

- cement ekspansyjny K, zawierający bezwodny glinosiarczan wapnia ($4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$), siarczan wapnia i niezwiązany tlenek wapnia;
- cement ekspansyjny M, zawierający cement glinowo-wapniowy i siarczan wapnia;
- cement ekspansyjny S, zawierający glinian trójwapniowy (C3A) i siarczan wapnia.

W warunkach normalnego twardnienia, gdy wilgotność względna otoczenia oscyluje w granicach 60%, proporcje pomiędzy składnikiem glinianowym i siarczanowym powinny odpowiadać teoretycznemu składowi ettringitu. Tym samym mieszanki naprawcze i uszczelniające charakteryzują się właśnie takim składem [1]. Inaczej wygląda sytuacja twardnienia mieszanek wykonywanych w warunkach, kiedy wysychanie zachodzi znacznie gwałtowniej, a wilgotność otoczenia jest mniejsza. Brak dostępu do wolnej wody zaburza procesy wzrostu kryształów powodujących pęcznienie. Ponadto ujawniają się wówczas wszelkie negatywne skutki odparowania wody, pojawia się wczesny, silny skurcz, który może doprowadzić do pęknięcia elementów.

Procesy twardnienia cementu z dodatkami pęczniącymi badano dotychczas w przypadku konstrukcji i elementów o znacznych przekrojach poprzecznych, gdy migracja wody z wnętrza przebiegała powoli. Nieocenione w analizie zagadnienia są prace [3 – 6]. Konstrukcje o niewielkim przekroju tracą wodę szybciej, a jest ona niezbędna do prawidłowego rozrostu kryształów przyczyniających się do ekspansji. Należy spodziewać się, że pęcznienie takiego szybko schnącego betonu będzie mniejsze, albo w ogóle nie zajdzie. Pojawia się jednak pytanie, czy i w jakim stopniu dodatki pęczniące wpłyną na skurcz elementu i wewnętrzną strukturę materiału. Wymagania dotyczące ekspansji podane w normie ASTM C 845-96 [2] wynoszą 0,04 – 0,10%.

Modifications of Portland cement with calcium compounds such as CaO and CaCO₃ have been the subject of studies by many authors [7 – 10], who primarily focused on mechanical properties and examined hydration products. It was observed that the presence of calcium carbonate delayed the transformation of ettringite while Al₂O₃ acted as a stimulant [8]. Both of these compounds together constitute a typical basis for expansive additives. The presence of finely ground CaO obviously accelerates hydration processes and heat release, significantly increasing strength after 24 hours of hardening [9]. In turn, the presence of CaCO₃ causes the composite structure to be more packed due to the significantly smaller particle size of calcium carbonate. This is caused by the presence of the finest CaCO₃, which reduces pores and causes better mutual packing of CaCO₃ and cement particles [10]. Previous studies were conducted under conditions typical for monolithic structures, where the cross-section of the element is large enough that water migration from the element occurs slowly and expansive minerals have enough of it to grow [11 – 13]. In laboratory conditions, samples with small dimensions were well insulated.

The objective of the research was to examine the phenomenon and compare the volumetric changes in mixtures with additives that cause swelling, both under constant water access and in conditions of rapid moisture loss. The unusual nature of the study reflected the behavior of the cement mixture left unattended to dry freely. It was hypothesized that expansive additives would increase the volume of the cement composite even with rapid moisture loss. **This increase could be negated by subsequent shrinkage, but despite this, the swelling effect would be noticeable, reducing early shrinkage deformations.** Practically, the results obtained allowed for the modification of cement mixtures used in 3D printing, limiting shrinkage in the early hours of hardening. In a broader perspective, modifying the mixture with CAC allows for precise control of the binding time, enabling an increase in the height of printed structures. The presented article showed results of linear changes in samples maintained in water compared with results of samples left to dry freely.

Material and method

For this study, four mixtures labelled R1, R2, R5, and R8 were prepared, differing in proportions and the mineral additives used. The composition of the mortars is provided in Table 1. The mixtures were formulated in such a way that all achieved the same water-binder ratio of w/s = 0.36. Standard quartz sand, CEN PN-EN 196-1 [14], was used as the aggregate. All mixes contained Portland ce-

Modyfikacja cementu portlandzkiego związkami wapnia, takimi jak CaO i CaCO₃ była przedmiotem badań wielu autorów [7 – 10], którzy skupiali się głównie na właściwościach mechanicznych i badali produkty hydratacji. Zauważono, że obecność węgla wapnia powodowała opóźnienie przemiany ettringitu, a Al₂O₃ działa stymulująco [8]. Oba te związki łącznie stanowią typową podstawę dodatków pęczniących. Obecność rozdrobnionego CaO w oczywisty sposób przyspiesza procesy hydratacji i wydzielania ciepła, wyraźnie zwiększając wytrzymałość po 24 h twardnienia [9]. Z kolei obecność CaCO₃ powoduje, że struktura kompozytu jest dobrze upakowana ze względu na znacznie mniejszy rozmiar cząsteczek węgla wapnia niż CaO. Jest to spowodowane obecnością najdrobniejszych CaCO₃, które zmniejszają pory i powodują lepsze wzajemne upakowanie ziaren CaCO₃ i cementu [10]. Dotychczasowe badania prowadzono w warunkach typowych dla konstrukcji monolitycznych, gdzie przekrój elementu jest na tyle duży, że migracja wody z elementu przebiega powoli i minerały pęczniące mają jej wystarczająco dużo, aby wzrastać [11 – 13]. W warunkach laboratoryjnych próbki o niewielkich wymiarach dobrze izolowano.

Celem poznawczym naszych badań była ocena zjawiska i porównanie zmian objętości mieszanek z dodatkami powodującymi pęcznienie przy stałym dostępie do wody oraz w warunkach szybkiej utraty wilgoci. Nietypowy charakter badań odzwierciedlał zachowanie się mieszanki cementowej pozostawionej bez pielęgnacji do swobodnego wysychania. **Postawiono tezę, że dodatki pęczniące spowodują zwiększenie objętości kompozytu cementowego nawet przy szybkiej utracie wilgoci.** Może to zostać zniweczone przez późniejszy skurcz, ale mimo tego efekt pęcznienia będzie zauważalny w postaci zmniejszenia wczesnego odkształcenia skurczowego. W ujęciu praktycznym uzyskane wyniki umożliwiły modyfikację mieszanek cementowych, wykorzystywanych w druku 3D, ograniczając skurcz w pierwszych godzinach twardnienia. W dalszej perspektywie modyfikacja mieszanki cementem glinowym pozwoli na precyzyjne sterowanie czasem wiązania, umożliwiając zwiększenie wysokości drukowanych struktur. W artykule pokazano wyniki zmiany długości próbek pielęgnowanych w wodzie zestawione z wynikami próbek pozostawionych do wysychania swobodnego.

Materiały i metody

Wykonano 4 mieszanki oznaczone odpowiednio R1, R2, R5 i R8 różniące się proporcjami i zastosowanymi dodatkami mineralnymi. Skład za-

praw podano w tabeli 1. Mieszanki skomponowano w taki sposób, aby we wszystkich uzyskać jednokowy wskaźnik woda-spoivo w/s = 0,36. Jako kruszywo stosowano piasek normowy CEN PN-EN 196-1 [14]. We wszystkich

Table 1. Composition of the mixtures used in the experiments

Tabela 1. Skład mieszanek użytych w badaniach

Mixture designation/ Oznaczenia mieszanek	Composition [g]/Skład [g]							
	OPC/cement portlandzki	CAC/cement glinowy	CaCO ₃	CaO	additive/ dodatki	water/ woda	plasticizer/ plastyfikator	quartz sand/ piasek kwarcowy
R1	700					255	10	1350
R2	644				market available 56/dodatek komercyjny 56	255	10	1350
R5	644	11		45		255	10	1350
R8	602	11	42	45		255	10	1350

ment CEM I 42.5 R from Górażdże Cement Plant as the base binder. High-alumina cement GÓRKAL 80 was used as the source of Al_2O_3 . Chemically pure $CaCO_3$ and CaO were added to the mixes. In the R2 recipe, an expansive additive from Mapei was used. All tested mixtures, apart from having a constant water-binder ratio, exhibited similar flow, tested on a flow table in accordance with PN-EN 1015-3 [15].

The basic characteristics of the additives used, based on the product’s technical data sheet, are presented in Table 2. The granulometric analysis of cements and additives is shown in Figures 1 – 4.

From all designed mixes R1-R8, prisms with dimensions of 16 x 4 x 4 cm ending with a 6 x 10 mm threaded pin were made. All samples were prepared in the same way using a typical laboratory mortar mixer, following the same sequence of fast and slow rotations, and the timing of ingredient dosing each time. The mixing procedure was: mixing of cement with water – 1 minute of mixing at slow speeds (145 rpm) followed by the addition of other ingredients – a 30-second break for manual stirring – 4 minutes of mixing at fast speeds (275 rpm). After mixing, the samples were moulded in steel moulds on a standardized shaker. The mixer, shaker, and moulds met the requirements of the EN 196-1:2016 standard [14]. A set of 6 beams was prepared for each test.

Workability measurements of the tested mortars were also performed.

All met the requirements for mortar with a plastic consistency according to PN-EN-1015-6:2000 [16]. Individual flow results were as follows: R1 – 160 mm, R2 – 165 mm, R5 – 150 mm, and R8 – 145 mm. The setting time of the mortars was also measured using an automatic Vicat apparatus according to the procedure described in the PN-EN 480-2:2008 standard [17]. Figure 5 shows the results of the setting time measurements for mortars R1-R8. Simultaneously sets of samples conditioned in air and water were studied, measuring the change in linear length. The research was conducted using a set of inductive sensors, as a part of the rheological test stand, where a custom-made adapter for measuring samples under identical thermal conditions was introduced. The measurement setup is shown in Figure 6.

Measurements of the changes in the length of the samples began 24 hours after demoulding, to observe how the loss of water from the air-exposed samples affects the swelling and shrinkage processes. Volumetric changes in the hardening mortar during the first 24 ho-

mieszkankach jako spoiwa bazowego użyto cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, a źródłem Al_2O_3 był cement wysokoglinowy GÓRKAL 80. $CaCO_3$ i CaO dozowano jako związki czyste chemicznie. Dodatkiem pęczniącym w recepturze R2 był produkt konkretnej firmy. Wszystkie badane mieszanki poza stałym wskaźnikiem woda-spoivo charakteryzowały się zbliżonym rozplywem badanym na stoliku rozplywu wg PN-EN 1015-3 [15].

Podstawową charakterystykę zastosowanych dodatków, na podstawie karty technicznej produktu, przedstawiono w tabeli 2, a analizę granulometryczną cementów i dodatków pokazano na rysunkach 1 – 4.

Z mieszanek przygotowanych wg receptur R1-R8 wykonano beleczki pomiarowe o wymiarach 16 x 16 x 4 cm zakończone gwintowaną tuleją 6 x 10 mm. Wszystkie próbki przygotowano w identyczny sposób przy użyciu typowej mieszarki laboratoryjnej do zapraw, stosując za każdym razem tę samą sekwencję obrotów szybkich i wolnych oraz moment dozowania składników. Połączenie cementu z wodą – 1 minuta mieszania na wolnych obrotach (145 obr/min) i dodanie pozostałych składników – 30 sekund przerwy na ręczne przemieszanie – 4 minuty mieszania na szybkich obrotach (275 obr/min). Po wymieszaniu próbki formowano w formach stalowych na znormalizowanej wstrząsarce. Mieszarka, wstrząsarka i formy spełniały wymagania normy EN 196-1:2016 [14]. Do każdego badania przygotowano zestaw sześciu beleczek.

Wykonano pomiary konsystencji badanych zapraw. Wszystkie spełniały wymagania dotyczące zaprawy o konsystencji plastycznej wg PN-EN-1015-6:2000 [16]. Poszczególne wyniki rozplywu wynosiły odpowiednio: R1 – 160 mm, R2 – 165 mm, R5 – 150 mm i R8 – 145 mm. Zmierzono również czas wiązania zapraw przy użyciu automatycznego aparatu Vicata wg procedury opisanej w normie PN-EN 480-2:2008 [17]. Na rysunku 5 pokazano wyniki pomiarów czasu wiązania zapraw R1-R8. Jednocześnie badano zestawy próbek kondycjonowane w powietrzu i w wodzie, mierząc zmianę długości liniowej. Badania wykonano przy użyciu zestawu czujników indukcyjnych, stanowiących wyposażenie maszyn do badań reologicznych oraz autorskiej przystawki do pomiarów próbek w identycznych warunkach termicznych.

Stanowisko pomiarowe pokazano na fotografii. Pomiar zmiany długości próbek rozpoczynano po 24 h od zaformowania, aby zaobserwować, jak ubytek wody z próbki na powietrzu wpływa

Table 2. Composition and properties of high alumina cement and Portland cement

Tabela 2. Skład i właściwości cementu wysokoglinowego i cementu portlandzkiego

Chemical composition – GÓRKAL 80/Główne składniki cementu wysokoglinowego GÓRKAL 80	
Name/Nazwa	Content [%]/Zawartość [%]
Al_2O_3	79 – 82
CaO	<20
SiO_2	<0,4
Fe_2O_3	<0,2
$Na_2O + K_2O$	<0,7
Surface area (Blaine) 7500 – 9500 cm^2/g / Powierzchnia właściwa wg Blaine’a 7500 – 9500 cm^2/g	
Chemical composition - Górażdże CEM I 42,5R/ Główne składniki cementu portlandzkiego CEM I 42,5R	
Name/Nazwa	Content [%]/Zawartość [%]
Clinker (K)/Klinkier (K)	>95
SO_3	<0,10
$Na_2O + K_2O$	0,53
Surface area (Blaine) 3746 cm^2/g / Powierzchnia właściwa wg Blaine’a 3746 cm^2/g	

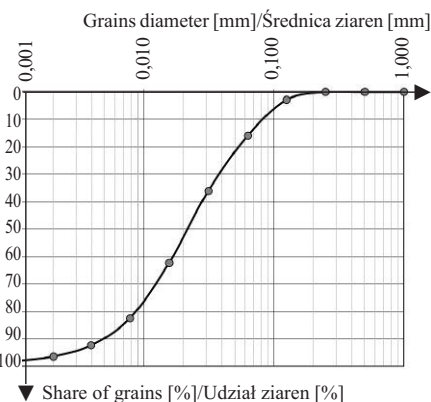


Fig. 1. Granulometric analysis of cement Górkal 80

Rys. 1. Analiza granulometryczna cementu Górkal 80

urs of curing were not analyzed. After moulding, the samples were stored for 24 hours under a cover that limited moisture escape, and then placed in the measuring device that measured changes in their linear length. Each time, 3 samples completely submerged in water and 3 samples stored in air were tested. All simultaneously tested samples came from two batches made one after the other and were measured at the same time and under the same thermal conditions.

During the experiments, simultaneous measurements of humidity and temperature were conducted at the test stand. The development of temperature and humidity is shown in Figure 6. It is noticeable that throughout the study period (i.e., approximately 6 weeks for all samples), the air temperature at the measurement station was 20 ± 2 °C, and the relative humidity was around 30 – 50%. After the studies on the changes in linear length, measurements of natural moisture content and water absorption were performed on the samples, based on the procedures of the standard PN-88/B-06250 „Ordinary Concrete” [18]. After completing the tests, all samples were weighed and then dried at a temperature of 105°C until a constant mass was achieved. After drying and weighing, the samples were re-immersed in water until full saturation was obtained, and then weighed again.

Results

The results obtained confirm the typical relationships for cement materials between shrinkage and ambient moisture. In conditions of storage in water, all tested samples exhibited swelling over a period of 7 days. Only samples made according to the R5 recipe shrunk under water in the first 5 hours after immersion, and afterwards began to increase in length. Samples stored in air, however, shrunk with varying intensity. Ultimately, after 7 days of study, samples modified with expansive additives either showed extensive increase in length (samples stored in water) or the smallest shrinkage (samples stored in air).

The graphs below (Figures 7 and 8) compile the results of measurements of changes in linear length of samples separately for each recipe during the first 24 hours after demoulding (24 h of setting + 24h of measurement), and collectively for the first

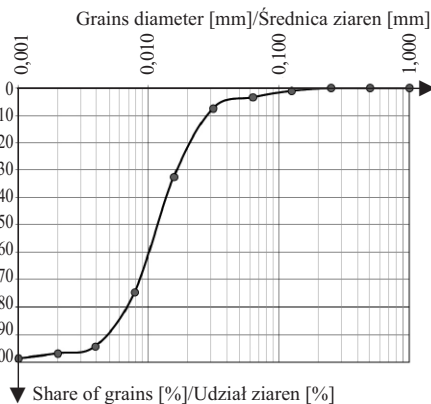


Fig. 2. Granulometric analysis of cement CEM I 42,5
Rys. 2. Analiza granulometryczna cementu CEM I 42,5

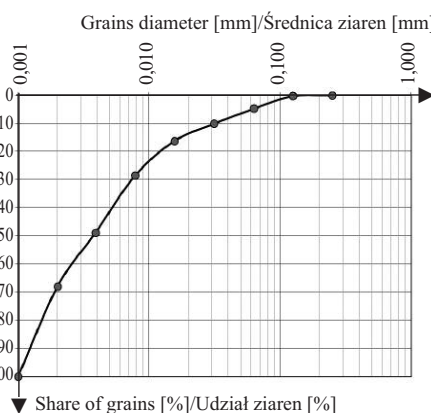


Fig. 3. Granulometric analysis of CaCO_3
Rys. 3. Analiza granulometryczna CaCO_3

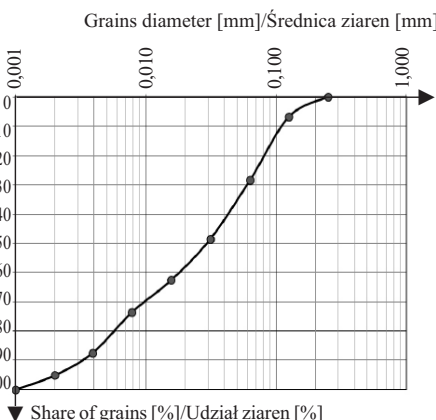


Fig. 4. Granulometric analysis of CaO
Rys. 4. Analiza granulometryczna CaO

na proces pęcznienia i skurczu. Nie analizowano zmian objętości twardniejącej zaprawy w pierwszych 24 h od zaformowania. Próbkę po zaformowaniu przechowywano przez 24 h pod przykryciem ograniczającym ucieczkę wilgoci, a następnie umieszczano w aparacie pomiarowym, mierzącym zmiany ich długości liniowej. Każdorazowo badano 3 próbki całkowicie zanurzone w wodzie i 3 próbki przechowywane na powietrzu. Wszystkie badane jednocześnie próbki pochodziły z dwóch zarobów wykonanych jeden po drugim i były mierzone w tym samym czasie oraz w tych samych warunkach termicznych.

Podczas badań dokonywano jednoczesnego pomiaru wilgotności i temperatury na stanowisku (rysunek 6). Stwierdzono, że w całym okresie badania (tj. ok. 6 tygodni w przypadku wszystkich próbek) temperatura powietrza na stanowisku pomiarowym wynosiła 20 ± 2 °C, a wilgotność względna 30 – 50%. Po badaniach zmiany długości liniowej próbek wykonano pomiar ich wilgotności naturalnej i nasiąkliwości wg normy PN-88/B-06250 [18]. Po zakończeniu badań zważono wszystkie próbki, a następnie wysuszono w temperaturze 105°C do stałej masy. Następnie próbki ponownie zanurzono w wodzie aż do uzyskania pełnego nasycenia i ponownie zważono.

Wyniki badań

Uzyskane wyniki potwierdzają typowe dla materiałów cementowych zależności skurczu i wilgotności otoczenia. W warunkach przechowywania w wodzie wszystkie badane próbki wykazywały pęcznienie w okresie 7 dni. Jedynie próbki wykonane wg receptury R5 kurczyły się pod wodą w pierwszych 5 h od zanurzenia i po tym czasie zaczęły zwiększać swoją długość. Próbki przechowywane na powietrzu kurczyły się jednak z różną intensywnością. Finalnie po 7 dniach badania próbki modyfikowane dodatkami pęczniącymi wykazały największy przyrost długości (próbki przechowywane w wodzie) lub najmniejszą wartość skurczu (próbki przechowywane na powietrzu).

Na rysunkach 7 i 8 zestawiono wyniki pomiarów zmiany długości liniowej próbek oddzielnie w przypadku każdej receptury w czasie pierwszych 24 h od rozformowania (24 h wiązania + 24 h pomiaru) oraz zbiorczo w pierwszych 155 h pomiarów (ok. 7 dni od zaformowania). Na rysunku 9 poka-

155 hours of measurements (about 7 days from moulding). Figure 9 displays the results of natural water content and water absorption of samples. Samples stored in air are marked with the S index, and samples stored in water with the W index. For samples cured in air, initial absorption was also determined, i.e., the ability to absorb "new" water before the drying process.

The values presented in Figure 10 for bending and compression strength indicate a significant positive effect of curing in water compared to curing in air. No significant differences in compressive strength were observed after 7 days of curing. For samples stored in water, the coefficient of variation in compressive strength was 6%, and for those stored in air, 11%. A visibly higher bending strength was noted for mortars R5 and R8 stored in open air for 7 days. In this case, the coefficient of variation in bending strength was 6% for samples cured in water and 23%

for those cured in air. The bending strength of mortars R5 and R8 relative to mortar R1 was respectively 48% and 35% higher after 7 days of air curing.

Discussion

The results clearly demonstrate the positive impact of expansive additives on volumetric changes regardless of curing conditions. All mortars with expansive admixtures showed a shrinkage reduction of about 18% compared to the reference mix. Even under conditions of free drying of elements with small cross-sections, the effect of shrinkage limitation is evident. Similarly, in water-curing conditions, the swelling process is more intense for samples with the R2, R5, and R8 admixtures than for the reference R1 mix. Reducing shrinkage under free drying conditions may be significant for thin-walled elements and those made using additive manufacturing, as well as for mortars where the application pro-

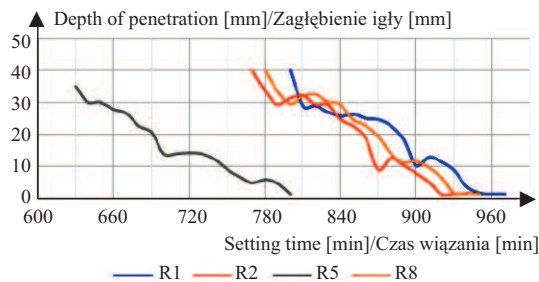
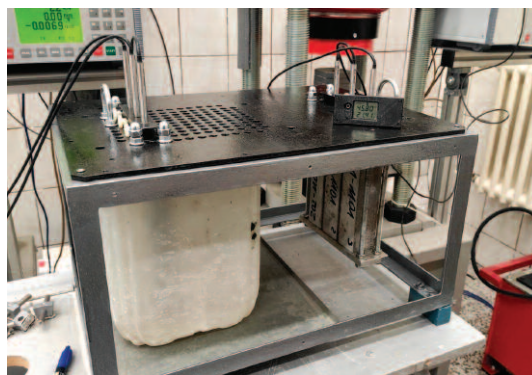


Fig. 5. Setting time of mortars
Rys. 5. Czas wiązania zapraw



Test stand. On the right 3 samples conditioned on air and on the left a container with water and samples. On top you can see the LVDT – sensors

Stanowisko badawcze. Po prawej stronie 3 próbki kondycjonowane na powietrzu, a po lewej pojemnik z wodą i próbkami. Na górze widoczne indukcyjne czujniki pomiarowe

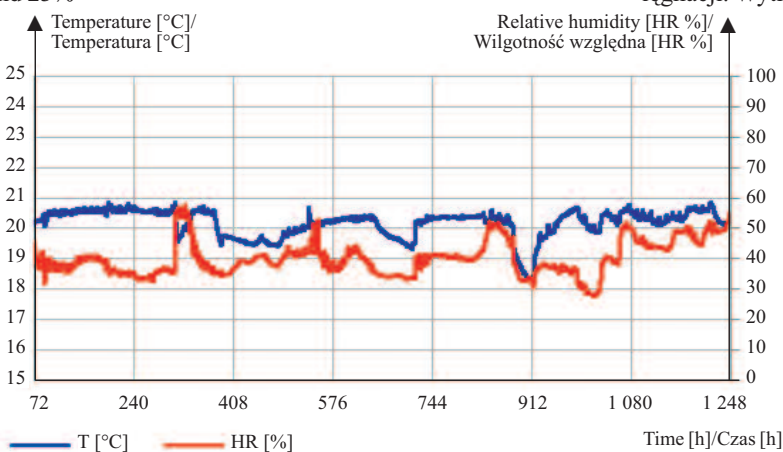


Fig. 6. Test conditions – measurement of air humidity and temperature in the laboratory during the test period

Rys. 6. Warunki badania – pomiar wilgotności powietrza i temperatury w laboratorium w okresie prowadzenia badań

zowano natomiast wyniki badania wilgotności naturalnej i nasiąkliwości próbek. Indeks S oznaczono próbki przechowywane na powietrzu, a indeksem W próbki przechowywane w wodzie. W przypadku próbek kondycjonowanych w powietrzu wyznaczono również nasiąkliwość pierwotną, tj. zdolność do wchłonięcia „nowej” wody przed procesem suszenia.

Przedstawione na rysunku 10 wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie wskazują na pozytywny wpływ przechowywania próbek w wodzie w porównaniu z przechowywaniem bez pielęgnacji. Nie stwierdzono istotnych różnic w wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach dojrzewania. Współczynnik zmienności wytrzymałości na ściskanie próbek przechowywanych w wodzie wyniósł 6%, a przechowywanych na powietrzu 11%. Zauważono wyraźnie większą wytrzymałość na zginanie zapraw R5 i R8 przechowywanych 7 dni na wolnym powietrzu. Współczynnik zmienności wytrzymałości na zginanie wyniósł w tym przypadku 6% w przypadku próbek przechowywanych w wodzie i 23% przechowywanych bez pielęgnacji. Wytrzymałość na zginanie zapraw R5 i R8 w porównaniu z zaprawą R1 była po 7 dniach dojrzewania na powietrzu odpowiednio o 48 i 35% większa.

Dyskusja

Przedstawione wyniki wyraźnie pokazują pozytywny wpływ dodatków pęczniących na zmianę objętości próbek zaprawy niezależnie od warunków przechowywania. Wszystkie zaprawy z domieszkami

pęczniącymi wykazały mniejszy skurcz od mieszanki bazowej o ok. 18%. Nawet w warunkach swobodnego wysychania elementu o niewielkim przekroju efekt ograniczenia skurczu jest widoczny. Podobnie, w warunkach dojrzewania w wodzie, proces pęcznienia próbek z domieszką R2, R5 i R8 jest intensywniejszy niż próbki bazowej R1. Zmniejszenie skurczu w warunkach swobodnego wysychania może mieć znaczenie w przypadku elementów cienkościennych i wykonywanych metodą przyrostową, a także zapraw, których proces aplikacji

cess is associated with a large surface area of moisture evaporation and its rapid escape from the surface. In the case of 3D printing concretes, the workability of the mix, its pumpability, and the ability to be incorporated into the element are also of great importance. Mineral additives with fine fractions that generally increase the mass of the binder play a positive role here [19].

Samples cured in air are characterized by greater absorption than those stored in water, indicating the need for the presence of free water for the construction of hydration products and sealing the structure of the composite. It is noticeable that samples stored in water exhibited similar absorption in all cases studied. Expansive additives based on CaO and CaCO₃ have a positive impact on the volumetric changes of the mortar, but their impact on the structure of the cement composite may vary depending on the curing conditions. In a non-aggressive environment, reduced shrinkage will be more significant. In an aggressive environment, any additives that increase porosity and may reduce the durability of cement mortars and concretes should be used cautiously. The positive effect of reduced shrinkage in a dry environment may result in greater susceptibility of the cement composite to frost damage. The studies presented show that samples made from the reference R1 mix stored in water and air exhibit similar absorbency, while samples with expansive additives stored in air absorb significantly more water. On one hand, there is a positive effect of shrinkage reduction, but at the cost of the quality of the composite structure. This effect can be explained by the initial "expansion" of the paste structure and the subsequent lack of water for the crystallization of the expanding material, which blocks the closure and sealing of the formed pores.

Summary

Expansive additives based on aluminum oxide, calcium carbonate, or calcium oxide can be used to modify mortars and concretes even in air-dry conditions. Although the swelling effect is not present, a significant reduction in shrinkage deformations can be observed. This positive effect can be utilized in the formation of thin-walled elements, where the evaporation surface is substantial relative to the massiveness of the ele-

ment. związany jest z dużą powierzchnią odparowania wilgoci i jej szybką ucieczką z powierzchni. W przypadku betonów i zapraw używanych w technologii druku 3D ogromne znaczenie ma też urabialność mieszanki, jej zdolność do pompowania i możliwość wbudowania w element. Dodatki mineralne o drobnych frakcjach, zwiększające masę spoiwa, odgrywają tu pozytywną rolę [19].

Próbki przechowywane na powietrzu charakteryzują się większą nasiąkliwością niż próbki przechowywane w wodzie. Świadczy to o potrzebie obecności wolnej wody do budowy produktów hydratacji i uszczelniania struktury kompozytu. Stwierdzono, że próbki przechowywane w wodzie charakteryzowały się podobną nasiąkliwością we wszystkich badanych przypadkach. Dodatki pęczniące na bazie CaO i CaCO₃ mają pozytywny wpływ na zmianę objętości zaprawy, ale wpływ na strukturę kompozytu cementowego może być różny w zależności od warunków dojrzewania. W środowisku nieagresywnym większe znaczenie będzie odgrywał mały skurcz. W środowisku agresywnym wszelkie dodatki zwiększające porowatość i mogące zmniejszyć trwałość zapraw i betonów cementowych należy stosować ostrożnie. Pozytywny efekt zmniejszenia skurczu w środowisku suchym może skutkować zwiększeniem podatności kompozytu cementowego na destrukcję mrozową. W przedstawionych badaniach stwierdzono, że próbki wykonane z mieszanki R1 przechowywane w wodzie i na powietrzu charakteryzują się podobną nasiąkliwością, a próbki z dodatkami pęczniącymi przechowywane na powietrzu chłoną wyraźnie więcej wody. Z jednej strony występuje zatem pozytywny efekt redukcji skurczu, ale kosztem jakości struktury kompozytu. Efekt ten można tłumaczyć początkowym „rozrostem” struktury zaczynu i późniejszym brakiem wody do krystalizacji materiału pęczniącego, co blokuje zamknięcie i uszczelnienie powstałych porów.

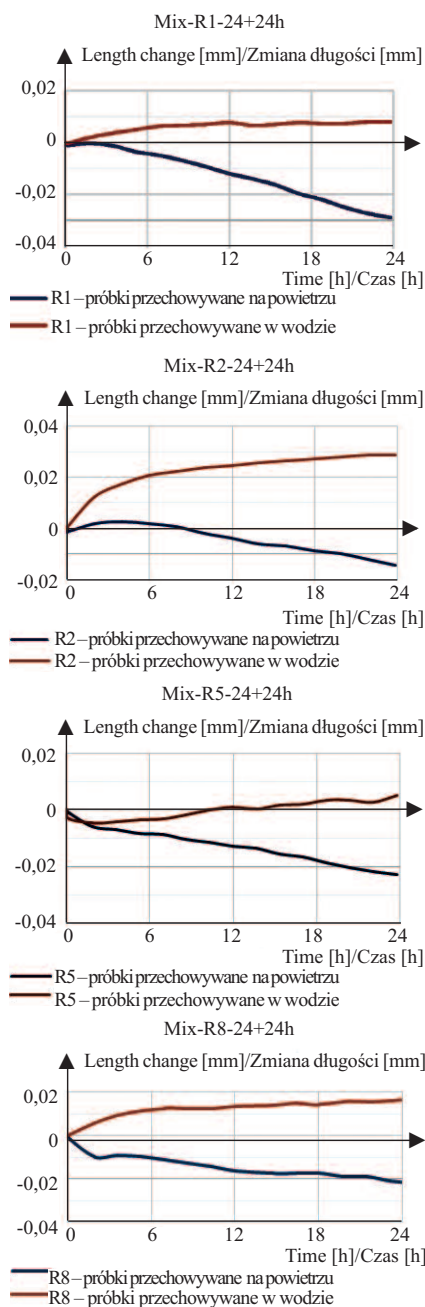


Fig. 7. Results of measurements of changes in specimen length in the first 24 hours after demoulding conditioned in water (brown line) and in the open air (blue line)

Rys. 7. Wyniki pomiarów zmiany długości próbek w pierwszych 24 h od rozformowania [mm] kondycjonowanych w wodzie (brązowa linia) i na wolnym powietrzu (niebieska linia)

Podsumowanie

Dodatki pęczniące na bazie tlenku glinu, węgla wapnia lub tlenku wapnia mogą być stosowane do modyfikacji zapraw i betonów również w warunkach powietrzno-suchych. Co prawda nie występuje wówczas efekt pęcznienia, ale można zauważyć znaczną redukcję odkształceń skurczowych. Ten pozytywny efekt może być wykorzystywany przy formowa-

ment. Modern, automated incremental forming methods also require minimizing wet maintenance in favor of structurally limiting shrinkage. The proper composition of mineral additives based on lime and aluminum oxide may allow for precise regulation of the binding time of the mixture and improve its workability in the future.

Strength test results indicate a positive impact of the applied modifiers. Analyzed additives based on aluminate cement, CaO, and CaCO₃ may provide an interesting alternative to commercial swelling products, and in the long term, enable control of the binding time in a way that enhances 3D printing capabilities. According to the authors, the use of compositions of mineral additives that limit early shrinkage in mixtures used in 3D printing is appropriate due to the increase in fine fractions, which improve workability while reducing shrinkage. However, before their application, studies should be conducted on the impact of the applied mineral compositions on the binding time and durability of the composite. Particularly since the use of plasticizers significantly delays the binding time, which on one hand may prolong the working time with the mixture, but is also a factor inhibiting the construction of structures by additive manufacturing.

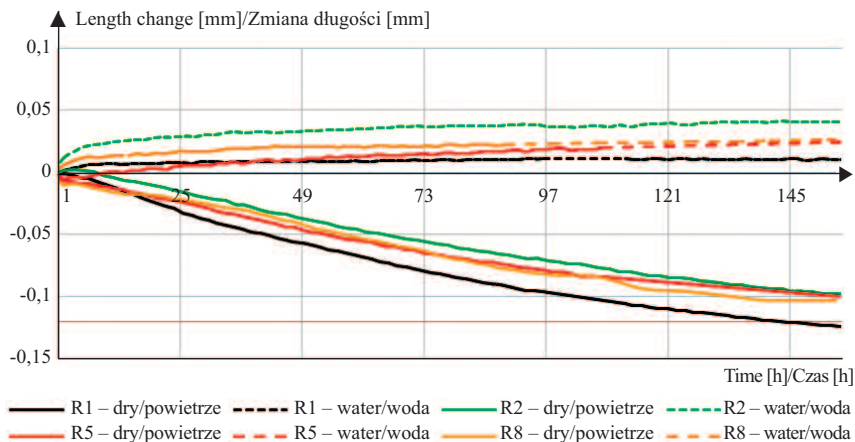


Fig. 8. Summary of changes in specimen length during the first days of hardening
Rys. 8. Zbiorcze zestawienie zmiany długości próbek w pierwszych dniach twardnienia

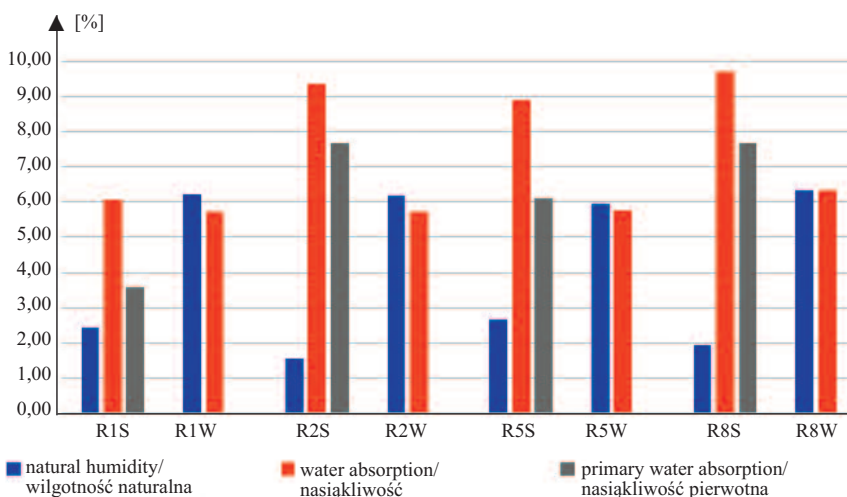


Fig. 9. Natural moisture content and absorbability of tested samples
Rys. 9. Wilgotność naturalna i nasiąkliwość badanych próbek

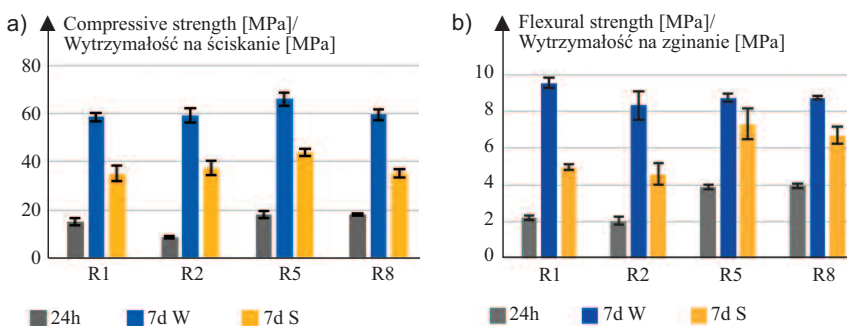


Fig. 10. Compressive (a) and flexural (b) strength of tested mortars after 24 hours of curing and after 7 days of storage in water (7d W) and in the open air (7d S)

Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie (a) i zginanie (b) badanych zapraw po 24 h twardnienia oraz po 7 dniach przechowywania w wodzie (7d W) i na wolnym powietrzu (7d S)

szanek używanych w druku 3D jest właściwe ze względu na zwiększenie ilości frakcji drobnych, które poprawiają urabialność, a jednocześnie redukują skurcz. Należy jednak przed ich zastosowaniem przeprowadzić badania wpływu zastosowanych kompozycji mineralnych na czas wiązania i trwałość kompozytu, ponieważ zastosowanie plastyfikatorów mocno opóźnia czas wiązania. Z jednej strony może to wydłużać czas pracy z mieszanką, ale jest też czynnikiem hamującym wznoszenie konstrukcji metodą przyrostową.

niu elementów cienkościennych, w których powierzchnia parowania jest znaczna w porównaniu z masowością elementu. Nowoczesne, zautomatyzowane metody formowania przyrostowego wymagają, aby minimalizować pielęgnację moką na rzecz strukturalnego ograniczenia skurczu. Właściwa kompozycja dodatków mineralnych na bazie wapna i tlenku glinu być może pozwoli w przyszłości na precyzyjne regulowanie czasu wiązania mieszanki i polepszenie jej urabialności.

Wyniki badania wytrzymałości wskazują na pozytywny wpływ zastosowanych modyfikatorów. Analizowane dodatki na bazie cementu glinowego, CaO i CaCO₃ mogą stanowić ciekawą alternatywę dla komercyjnych produktów powodujących pęcznienie, a w dalszej perspektywie umożliwić sterowanie czasem wiązania w sposób zwiększający możliwości druku 3D. Naszym zdaniem stosowanie kompozycji dodatków mineralnych ograniczających wczesny skurcz mieszanek

The research was conducted with financial support from the National Science Centre (NCN) under the scientific activity MINIATURA 5 titled "Volumetric changes and structure of cement composite mixtures admixed with mineral expansive additives based on CaCO_3 and CaO under atmospheric curing conditions."

Received: 25.10.2024.

Revised: 18.11.2024

Published: 24.01.2025

Badania wykonano przy wsparciu finansowym NCN w ramach realizacji działania naukowego MINIATURA 5 pt. „Zmiany objętościowe i struktura kompozytu mieszanek cementowych domieszko- wanych mineralnymi dodatkami pęczniejącymi na bazie CaCO_3 i CaO w warunkach pielęgnacji atmosferycznej”.

Artykuł wpłynął do redakcji: 25.10.2024 r.

Otrzymano poprawiony po recenzjach: 18.11.2024 r.

Opublikowano: 24.01.2025 r.

Literature

- [1] Nocuń-Wczelik W, Konik Z, Stok A, Małolepszy J. Spoiwa o kontrolowanych zmianach objętości do prac naprawczych i uszczelniających. *Przebieg Budowlany*. 2009 (12): 32 – 6.
- [2] ASTM C 845-96, Standard specification for expansive hydraulic cement.
- [3] Król. Use of expansive materials in concrete repairs. *Cement-Wapno-Beton* 1996; 5: 177.
- [4] Król M, Tur W. *Beton ekspansywny*. Warszawa: Arkady; 1999.
- [5] Kurdowski W. *Cement and concrete chemistry*. [Place of publication not identified]: SPRINGER; 2016.
- [6] Szelaż H, Kurdowski W. Cementy specjalne dla budownictwa podziemnego. *Górnictwo i Geoinżynieria*. 2009; 33 (3/1): 373 – 82.
- [7] Dweck Jo, et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta*. 2000 (346): 105 – 13.
- [8] Kakali G, Tsivilis S, Aggeli E, Bati M. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 . *Cement and Concrete Research*. 2000; 30 (1073-1077).
- [9] Vance K, Aguayo M, Oey T, Sant G, Neithalath N. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. *Cement and Concrete Composites*. 2013; <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>.
- [10] Ali M, Abdullah MS, Saad SA. Effect of Calcium Carbonate Replacement on Workability and Mechanical Strength of Portland Cement Concrete. *AMR* 2015; 1115: 137–41. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1115.137>.
- [11] Zhao H, Xiang Y, Liu J, Zhang Z, Jia R, Yao T et al. Effects of reinforcement on autogenous deformation of early-age concrete containing CaO-based expansion agent. *Construction and Building Materials* 2022; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126197>.
- [12] Yang S, Zheng D, Poon CS, Cui H. In-situ alkali – silica reaction evolution of lightweight aggregate concretes prepared with alkali-activated cement and ordinary portland cement assessed by X-ray micro computed-tomography. *Cement and Concrete Composites*. 2023; <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105108>.
- [13] Odler I, Colán-Subauste J. Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*. 1999; [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00048-4](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00048-4).
- [14] *Metody badania cementu – Cz. 1: Oznaczanie wytrzymałości PN-EN 196-1*. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny.
- [15] *Polski Komitet Normalizacyjny. Metody badań zapraw do murów – Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu) (PN-EN 1015-3: 2000)*: PKN.
- [16] *Polski Komitet Normalizacyjny. Metody badań zapraw do murów – Określenie gęstości objętościowej świeżej zaprawy (norma PN-EN 1015-6:2000)*; 2000.
- [17] *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Metody badań – Część 2: Oznaczanie czasu wiązania PN-EN 480-2*. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny.
- [18] *Polski Komitet Normalizacyjny. Beton zwykły (PN-B-06250: 1988)*: Polski Komitet Normalizacyjny; 1988.
- [19] Sikora P, Techman M, Federowicz K, El-Khayatt AM, Saudi HA, Abd Elrahman M et al. Insight into the microstructural and durability characteristics of 3D printed concrete: Cast versus printed specimens. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01320>.