

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Badania mikrokalorymetryczne wpływu wybranych domieszek upłynniających na proces hydratacji cementu

DOROTA MAŁASZKIEWICZ

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badania kinetyki wydzielania ciepła podczas uwadniania cementów w obecności domieszek do betonu silnie redukujących ilość wody zarobowej, tzw. superplastyfikatorów. Zastosowano cement portlandzki typu CEM I 32,5 oraz cement hutniczy CEM III/A 32,5 N. Metodą mikrokalorymetryczną stwierdzono opóźnienie procesu wydzielania ciepła w przypadku obu zastosowanych domieszek. Eksperyment prowadzono przy stałym współczynniku wody do cementu $w/c=0,5$. Dodatkowo przeprowadzono badania czasów wiązania zaczynów cementowych o konsystencji normowej. Stwierdzono opóźnienie zarówno początku jak i końca wiązania w przypadku obu zastosowanych domieszek.

Microcalorimetric effect of selected superplasticizers on cement hydration

ABSTRACT

Heat evolution process of cement hydration in the presence of high-range water-reducing chemical admixtures for concrete has been investigated. Two types of cements were applied: Portland cement CEM I 32.5 and blast furnace cement CEM III/A 32.5. The retarding of heat evolution at early stage was observed in the case of both applied superplasticizers. The experiment was carried out at constant water-cement ratio ($w/c=0.5$). Additionally setting times were tested. Retarding of both initial and final setting time was observed for both applied admixtures.

1. WSTĘP

Beton jest najpowszechniej stosowanym materiałem budowlanym, a domieszki chemiczne modyfikujące jego właściwości w fazie zarówno plastycznej jak i stwardniałej odgrywają obecnie bardzo istotną rolę. Dzięki nim możliwy jest rozwój technologiczny betonu, zwiększanie zakresu jego stosowania, podnoszenie jakości i trwałości kompozytów cementowych. Podział domieszek do betonu podaje norma PN-EN 934:2009.

Udział domieszek i zakres ich stosowania zwiększa się z roku na rok. Dotyczy to zwłaszcza domieszek modyfikujących cechy reologiczne mieszanki betonowej, czyli tzw. plastyfikatorów i superplastyfikatorów, których kolejne generacje pojawiły się w ostatnich latach. Przykładowo superplastyfikatory oparte na polikarboksylanach (PC) umożliwiają redukcję wody nawet do 40%, a dzięki połączonym działaniom mechanizmu elektrostatycznego i sterycznego efektu upłynnienia mieszanki betonowej może się długo utrzymywać. Obecnie dostępnych jest wiele opracowań na temat klasyfikacji oraz mechanizmów i efektów oddziaływań domieszek na mieszankę betonową oraz stwardniały beton [1-3].

Po wymieszaniu cementu z wodą rozpoczyna się złożony proces wiązania, określanym terminem hydratacja cementu. W obecności wody zawarte w cemencie nietrwałe bezwodne związki ulegają hydratacji i hydrolizie dając hydraty, krystaliczne i żelowe, które tworzą stopniowo stwardniałe tworzywo. Narastaniu produktu towarzyszy wzmożone wydzielanie ciepła oraz kształtowanie wytrzymałości i innych cech wynikających ze struktury stwardniałego betonu. Domieszki w istotny sposób wpływają na zjawiska zachodzące pomiędzy spoiwem i wodą podczas hydratacji, modyfikując szybkość wydzielania ciepła oraz czas trwania poszczególnych etapów hydratacji [4-7].

W niniejszej pracy przedstawione zostaną pomiary kalorymetryczne oceniające działania domieszek znacznie redukujących zawartość wody na kinetykę hydratacji cementu. Hydratacja cementu jest zjawiskiem egzotermicznym, a większość ciepła wydzielana jest w ciągu pierwszych kilkudziesięciu godzin od wymieszania spoiwa z wodą. Kalorymetria umożliwia śledzenie i rejestrowanie w sposób ciągły zmian termicznych zachodzących w hydratyzującym zaczynie.

Na podstawie przebiegu krzywej mikrokalorymetrycznej początkowe stadium hydratacji, trwające około 72 godziny, dzieli się na 4 okresy:

- I okres wstępny – przedindukcyjny (od zainicjowania reakcji do około 40 minut – 1 godziny),

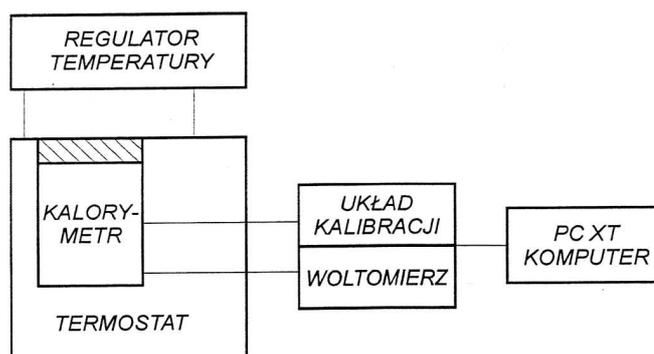
krótkotrwałej intensywnej hydratacji, której towarzyszy intensywne wydzielanie ciepła; ma tu miejsce adsorpcja wody, rozpuszczanie powierzchniowe;

- II okres indukcji, ograniczonej reaktywności, o bardzo małej ilości wydzielającego się ciepła (zwany też okresem „uśpienia”); mają tu miejsce powolne, nie egzotermiczne lub słabo egzotermiczne procesy – rozpuszczanie do osiągnięcia stanu przesylenia wody zarobowej, zarodkowanie produktów hydratacji, dyfuzja wody i produktów do/od powierzchni hydratyzujących ziaren spoiwa;
- III okres wzrostu szybkości reakcji z wodą, przyspieszonej hydratacji towarzyszy wzrost szybkości wydzielania się ciepła aż do osiągnięcia maksimum;
- IV okres zmniejszania się szybkości reakcji, mniejsze wydzielanie ciepła.

2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

W pracy zastosowano dwa rodzaje cementów: cement portlandzki CEM I 32,5 oraz cement hutniczy CEM III/A 32,5 N LH/HSR/NA. Jako domieszki chemiczne zastosowano dwa superplastyfikatory drugiej generacji produkowane przez jedną z wiodących firm, oznaczone odpowiednio SP1 i SP2. Są to domieszki na bazie eterów polikarboksylanowych (PCE) o zróżnicowanej strukturze. Pierwszy z nich dozowano w ilości 0,8% masy cementu (zalecane przez producenta dozowanie 0,1÷1,1% m.c.), drugi w ilości 1% m.c. (zalecane przez producenta dozowanie 0,2÷3,0% m.c.). Charakterystyczną cechą tego rodzaju domieszek jest długotrwałe utrzymywanie efektu upłynnienia mieszanki betonowej.

Pomiary ciepła hydratacji zostały przeprowadzone w nieizotermiczno-nieadiabaticznym mikrokalorymetrze różnicowym skonstruowanym w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Schemat układu kalorymetrycznego przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat układu kalorymetrycznego

Całkowity efekt cieplny $Q(t)$ obliczany jest wg równania:

$$\frac{1}{\alpha} dQ(t) = \tau d\theta(t) + \theta(t)dt \quad (1)$$

a wydzielona moc cieplna $W(t)$ określana jest jako:

$$\frac{1}{\alpha} W(t) = \tau \frac{d\theta(t)}{dt} + \theta(t) \quad (2)$$

gdzie $\theta(t)$ – rejestrowany w pomiarze przebieg temperatury w czasie t wyrażony jako siła termoelektryczna półprzewodnikowych ogniw termoelektrycznych, α i τ – odpowiednio współczynnik przejmowania ciepła i stała czasowa kalorymetru wyznaczone w pomiarze wzorcowym.

Próbki do badań kalorymetrycznych przygotowano w postaci zaczynów o współczynniku $w/c=0,5$.

Dodatkowo w oparciu o normy PN-EN 196-3+A1:2009 i PN-EN 480-2:2008 przeprowadzono badanie czasów wiązania zaczynów bez domieszek chemicznych i zaczynów modyfikowanych domieszkami. Dozowanie superplastyfikatorów było identyczne jak w badaniach kalorymetrycznych, a współczynnik w/c był ustalany dla każdego zaczynu doświadczalnie do osiągnięcia jego konsystencji normowej.

3. WYNIKI BADAŃ

W Tabeli 1 zestawiono wyniki badania ciepła hydratacji cementu portlandzkiego CEM I 32,5 bez i z domieszkami SP1 oraz SP2 w poszczególnych przedziałach czasowych. Na Rysunku 2 przedstawiono przykładowe wyniki badań kalorymetrycznych uzyskane dla cementu portlandzkiego CEM I 32,5 w postaci krzywych: sygnał U , szybkość wydzielania ciepła W w całym badanym okresie (48 godzin) i w pierwszych 60 minutach oraz wydzielone ciepło Q . Wyniki badań kalorymetrycznych w postaci krzywych obrazujących wydzielone ciepło Q i moc $W=dQ/dt$ podczas pierwszych 48 godzin hydratacji CEM I 32,5 w obecności spuerplastyfikatorów SP1 i SP2 przedstawiono na Rysunkach 3 i 4.

W Tabeli 2 zestawiono wyniki badania ciepła hydratacji cementu hutniczego CEM III 32,5/A bez i z domieszkami SP1 oraz SP2 w poszczególnych przedziałach czasowych.

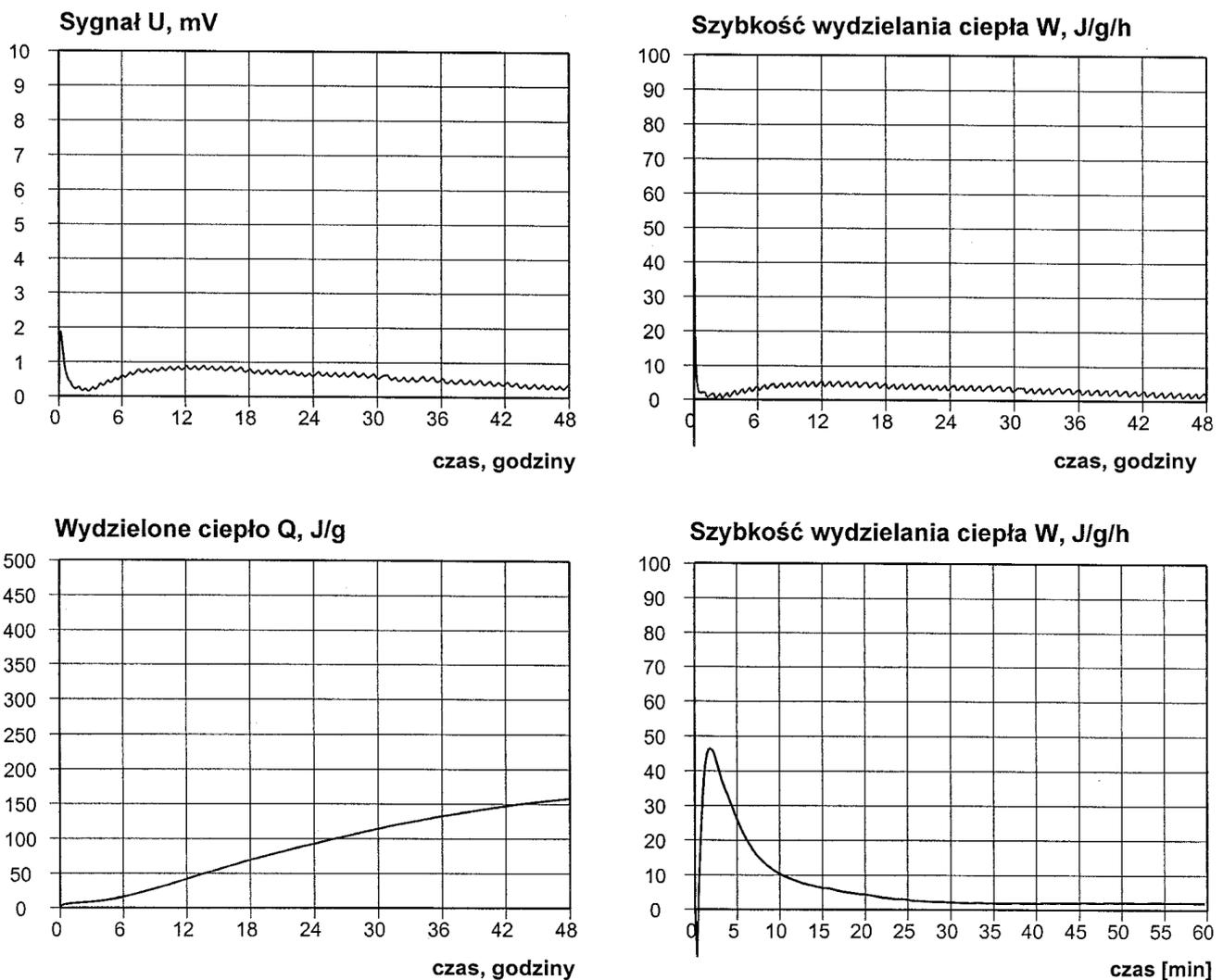
Wyniki badań kalorymetrycznych w postaci krzywych obrazujących wydzielone ciepło Q i moc $W=dQ/dt$ podczas pierwszych 48 godzin hydratacji CEM III/A 32,5 w obecności spuerplastyfikatorów SP1 i SP2 przedstawiono na Rysunkach 5 i 6.

Tabela 1. Wyniki badania ciepła hydratacji cementu portlandzkiego CEM I 32,5

Lp.	Czas [h]	Przedział czasu [h]	CEM I 32,5		CEM I 32,5 + SP1		CEM I 32,5 + SP2	
			Ciepło hydratacji [J/g]	Przyrost ciepła [J/(gh)]	Ciepło hydratacji [J/g]	Przyrost ciepła [J/(gh)]	Ciepło hydratacji [J/g]	Przyrost ciepła [J/(gh)]
1.	12	0 - 12	41,901	3,492	2,796	0,233	10,078	0,840
2.	24	12 - 24	92,592	4,224	27,866	2,089	58,755	4,056
3.	36	24 - 36	132,463	3,323	64,811	3,079	111,337	4,382
4.	41	36 - 41	144,792	2,466	83,042	3,646	124,590	2,651
5.	48	41 - 48	158,308	1,931	105,449	3,201	137,969	1,911

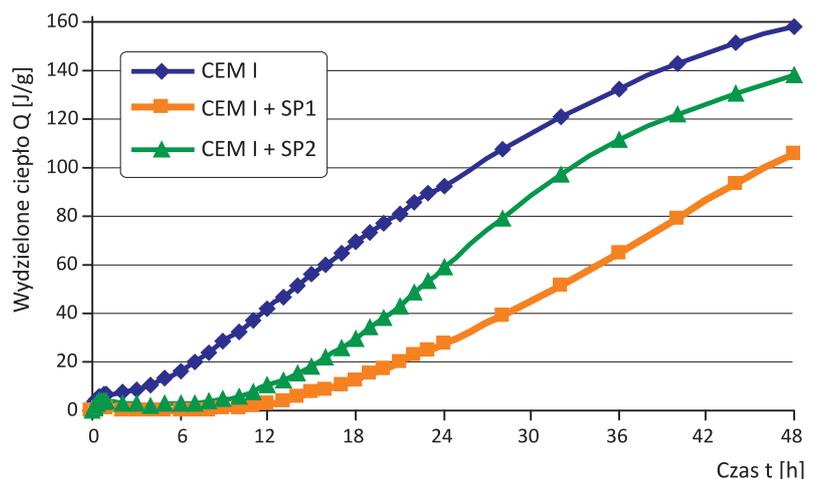
Tabela 2. Wyniki badania ciepła hydratacji cementu hutniczego CEM III/A 32,5 N

Lp.	Czas [h]	Przedział czasu [h]	CEM III 32,5N		CEM III 32,5N +SP1		CEM III 32,5N +SP2	
			Ciepło hydratacji [J/g]	Przyrost ciepła [J/(gh)]	Ciepło hydratacji [J/g]	Przyrost ciepła [J/(gh)]	Ciepło hydratacji [J/g]	Przyrost ciepła [J/(gh)]
1.	12	0 - 12	55,680	4,640	9,291	0,774	18,795	1,566
2.	24	12 - 24	105,366	4,140	38,121	2,403	53,161	2,864
3.	36	24 - 36	142,716	3,113	68,047	2,494	102,276	4,093
4.	41	36 - 41	153,201	2,097	79,115	2,214	120,021	3,549
5.	48	41 - 48	164,778	1,654	88,162	1,292	135,674	2,236



Rysunek 2. Wyniki badań kalorymetrycznych uzyskane dla CEM I bez domieszek

Przedstawione wyniki odnoszą się do dwóch serii badań: w pierwszej testowano cement CEM I 32,5 hydratyzujący w obecności dwóch superplastyfikatorów na bazie eterów polikarboksylianowych (PCE), w drugiej tymi samymi domieszkami (dozowanymi w takiej samej ilości) modyfikowano zaczyn z cementem hutniczym CEM III/A 32,5 N. Na podstawie wyników zamieszczonych w tabelach i przedstawionych na rysunkach w postaci krzywych kalorymetrycznych należy stwierdzić, że obie domieszki w istotny sposób zmieniają kinetykę wydzielania ciepła, a więc i hydratacji. Wywarły one wyraźne działanie opóźniające. Znacznie wydłużeniu uległ okres indukcyjny („uśpiania”), co należy rozumieć jako zahamowanie hydratacji. Silniejsze działanie opóźniające wykazała domieszka SP1, pomimo mniejszego do-



Rysunek 3. Wydzielone ciepło podczas hydratacji cementu portlandzkiego CEM I 32,5 w obecności superplastyfikatorów SP1 i SP2

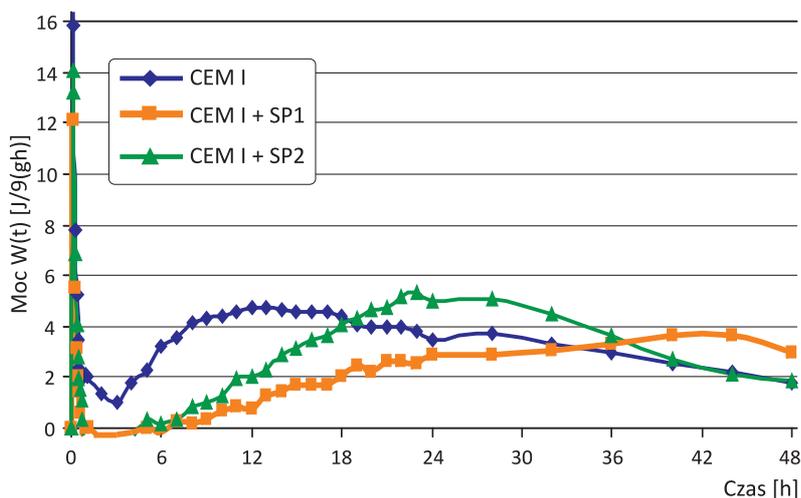
zowania niż SP2 (odpowiednio 0,8% i 1% m.c.). W przypadku SP1 sumaryczne wydzielone ciepło po pierwszych 48 godzinach hydratacji jest mniejsze

w porównaniu z zaczynem kontrolnym o około 34% i 46% odpowiednio dla CEM I 32,5 i CEM III/A 32,5. Wynika z tego, że cement z dodatkiem żużla jest bardziej podatny na opóźniające działanie tego superplastyfikatora. Znacznie mniejsze zróżnicowanie zależy od rodzaju zastosowanego cementu obserwujemy w przypadku SP2 (odpowiednio 13% i 18%). W przypadku tej domieszki sumaryczne ciepło po 48 godzinach nieznacznie odbiega od ciepła wydzielnego podczas hydratacji zaczynów kontrolnych, co świadczy o tym, że pomimo opóźnienia hydratacji w początkowych godzinach reakcje są kontynuowane i zaczyn „nadrabia” straty.

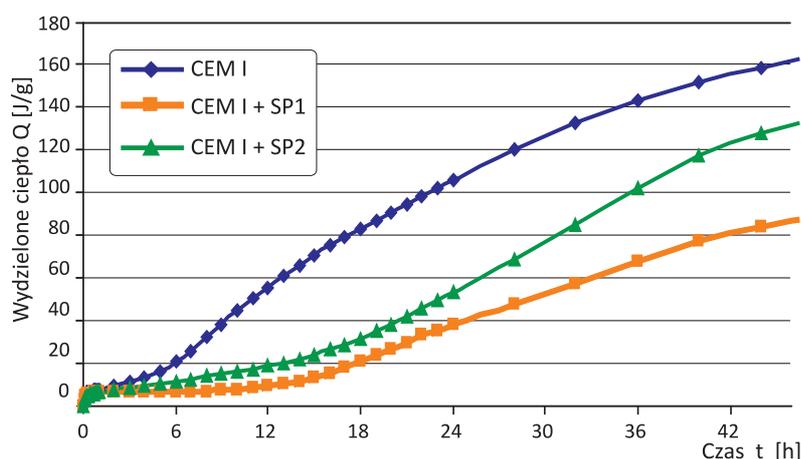
Maksimum w III okresie hydratacji w zaczynie kontrolnym z CEM I następuje po 12 godzinach od wymieszania składników, w zaczynie z SP2 po 22 godzinach, a w zaczynie z SP1 dopiero po 40,5 godzinach. W przypadku CEM III/A maksimum osiągnięte jest po 8,5 godzinach w zaczynie kontrolnym. W przypadku zaczynów z domieszkami wykres w III fazie hydratacji jest bardziej spłaszczony niż w typowych przebiegach tego procesu. Po około 12 godzinach następuje powolny wzrost szybkości wydzielania ciepła, aż do osiągnięcia maksimum po 22 godzinach. Na wykresach można wyróżnić drugie ekstremum, które nastąpiło po około 34 godzinach.

W Tabeli 3 zestawiono wyniki badania czasów wiązania zaczynów o konsystencji normowej z badanymi cementami w obecności obu superplastyfikatorów. Badania czasów wiązania potwierdzają opóźniające działanie obu domieszek. Tutaj również obserwujemy silniejszy efekt domieszki SP1 w porównaniu z SP2. Nie tylko później następuje początek wiązania, ale również wydłużeniu ulega okres między początkiem a końcem wiązania – około trzykrotnie w przypadku SP1 i około dwukrotnie dla SP2.

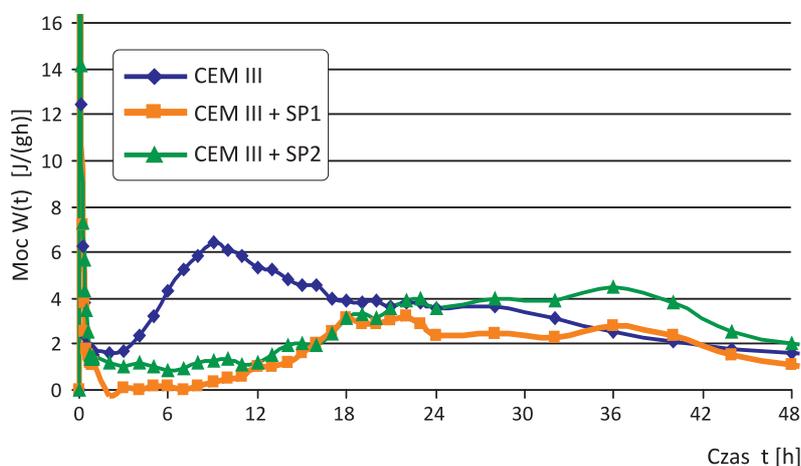
Oddziaływanie fizykochemiczne zastosowanych domieszek zapobiegające flokulacji ziarn cementu – adsorpcja, elektrostatyczne odpychanie, a zwłaszcza efekt steryczny – umożliwiają dłu-



Rysunek 4. Krzywe kalorymetryczne cementu portlandzkiego CEM I 32,5 hydratyującego w obecności superplastyfikatorów SP1 i SP2



Rysunek 5. Wydzielone ciepło podczas hydratacji cementu hutniczego CEM III/A 32,5 w obecności superplastyfikatorów SP1 i SP2



Rysunek 6. Krzywe kalorymetryczne cementu hutniczego CEM III/A 32,5 hydratyującego w obecności superplastyfikatorów SP1 i SP2

Tabela 3. Wyniki oznaczenia czasów wiązania zaczynu cementowego

Rodzaj próbki	Woda dla konsystencji normowej %	Początek wiązania [min]	Koniec wiązania [min]
CEM I 32,5	26,4	195	265
CEM I 32,5 + SP1	22,6	290	535
CEM I 32,5 + SP2	25,4	350	510
CEM III/A 32,5N	31,4	215	275
CEM III/A 32,5N + SP1	22,8	275	455
CEM III/A 32,5N + SP2	25,6	310	445

gotrwałę utrzymanie efektu upłynnienia zaczynu cementowego bądź mieszanki betonowej. Powoduje to jednocześnie opóźnienie procesu hydratacji, a zwłaszcza wydłużenie fazy indukcyjnej. Efekt cieplny jest wyraźnie rozciągnięty w czasie, co obrazują badania kalorymetryczne.

4. WNIOSKI

Domieszki znacznie redukujące ilość wody zarobowej w postaci eterów polikarboksyłanowych (PCE) powodują opóźnienie czasów wiązania zaczynów cementowych zarówno z cementem portlandzkim CEM I 32.5, jak i z cementem hutniczym CEM III/A 32,5N. Zahamowują proces hydratacji wydłużając znacznie okres indukcyjny i znacznie opóźniają wystąpienie maksimum intensywności wydzielania ciepła w III okresie hydratacji.

Znajomość efektów cieplnych występujących podczas hydratacji cementu w betonie ma istotny aspekt praktyczny przy doborze odpowiednich składników tego kompozytu, szczególnie przy wykonywaniu elementów masywnych czy też betonowaniu w warunkach letnich bądź zimowych.

Badania wykonano w ramach pracy statutowej nr S/WBiŚ/1/10 realizowanej w Katedrze Podstaw Budownictwa i Ochrony Budowli Politechniki Białostockiej.

LITERATURA

- [1] Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, Materiały z Ninth CANTEM/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures In Concrete, Sevilla 2009, ed. Gupta P., Holland T.C., Malhorta V.M., ACI SP-262.
- [2] Łukowski P., Domieszki do zapraw i betonów, wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2003.
- [3] Kucharska L., Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej, Cement-Wapno-Beton VI/LXVIII, nr 2, s. 46-61, 2000.
- [4] Nocuń-Wczelik W., Przyczynek do badań kinetyki i mechanizmu oddziaływania domieszek do betonu, Konferencja: Dni Betonu, s. 335-347, Wiśła 2004.
- [5] Nocuń-Wczelik W., Wasąg T., Styczyńska M., Miłośławski G., Badania oddziaływania wybranych domieszek do betonu na proces hydratacji cementu portlandzkiego, Konferencja: Dni Betonu, s. 298-309, Wiśła 2008.
- [6] Dwivedi V.N., Das S.S., Singh N.B., Rai S., Gajbhiye N.S., Portland Cement Hydration In the Presence of Admixtures – Black Gram Pulse and Superplasticizers, Material Research, Vol. 11, No.4, p. 427-431, 2008.
- [7] Usherov-Marshak A.,V., Zlatkovskij O.A., Ciak M., Assessing the Efficiency of Chemical and Mineral Admixtures In Early Cement Hydration, Inorganic Materials, Vol. 40, No. 8, p. 886-890, 2004.