

Wpływ obniżonej temperatury oraz domieszek na hydratację cementów

Influence of reduced temperature and admixtures on hydration of cements

Słowa kluczowe: Kalorymetria izotermiczna, domieszki do betonu, ciepło hydratacji cementów, kinetyka hydratacji

Keywords: Isothermal calorimetry, concrete admixtures, hydration heat, hydration heat evolution, heat development

1. Wprowadzenie

W zasadzie równocześnie z rozpoczęciem produkcji spoiw i betonów pojawiły się prace zmierzające do poprawy właściwości mieszanek betonowych oraz ostatecznie stwardniałego betonu i taka tendencja utrzyma się także w przyszłości (1). Obecnie wszystkie betony wyższych klas są produkowane z domieszkami chemicznymi, które poprawiają właściwości mieszanki betonowej z równoczesnym zmniejszeniem stosunku w/c i zachowaniem dobrej konsystencji, także w trakcie transportu oraz betonowania, jak również zapewnieniem korzystnych właściwości stwardniałego betonu. Domieszki mogą być związkami organicznymi lub nieorganicznymi oraz ich mieszaninami. Mechanizm działania domieszek można określić jako chemiczny, fizyczny bądź fizykochemiczny.

Ogólny podział domieszek związany jest przede wszystkim z ich wpływem na zaczyn cementowy, a więc równocześnie na mieszankę betonową. Najnowsza norma europejska (2) wyróżnia 12 grup domieszek do betonu. Do najczęściej stosowanych należy zaliczyć domieszki do betonu wpływające na właściwości reologiczne mieszanek betonowych, które równocześnie przeważnie opóźniają proces wiązania.

Do grupy tego rodzaju domieszek zaliczyć trzeba plastyfikatory oparte na lignosulfonianach, kwasy hydroksy karboksylowe, związki karbamidowe, nonylofenole, oksyetylofenol, polimery hydroksylowe oraz superplastyfikatory oparte na sulfonowanych kondensatach naftalenowo-formaldehydowych (SNF) i melaminowo-formaldehydowych (SMF), a także modyfikowane sole kwasów lignosulfonowych (LS) (3-5). Mechanizm działania polega na adsorpcji cząsteczek domieszki na powierzchni ziaren cementu nadając im jednakowy ładunek, co powoduje wzajemne odpychanie się cząstek cementu. W konsekwencji następuje rozpad konglomeratów, co wpływa na wzrost płynności mieszanki (4-7). Mechanizm działania superplastyfikatorów należących do

1. Introduction

As production of binders – and then concretes – began, tendencies towards their modification in order to improve the properties of concrete mixtures and of the hardened composites became the rule. It is also the future of concrete (1). Currently, practically all concretes of higher class are produced with chemical admixtures, which serve to improve the properties of the concrete mixtures with lowering w/c ratio and simultaneous maintaining good consistency during transport and casting as well as the high properties of hardened concretes. Admixtures may be organic or inorganic substances or mixtures of both. Their mechanism of action can be defined as chemical, physical or physicochemical.

The general classification of admixtures is related to their influence on the concrete mixture or on the hardened concrete. The latest European standard (2) distinguishes 12 groups of admixtures for concrete. Among the most commonly applied are admixtures which are influencing on the rheological properties of concrete mixtures; as a side effect, they frequently exhibit an impact on the concrete setting and hardening processes.

These groups of admixtures includes plasticisers based on lignosulfonates, hydroxy carboxylic acids, carbamide compounds, etoksyl nonyl phenols and superplasticisers based on sulfonated naphthalene-formaldehyde polymer (SNF) and sulfonated melamine-formaldehyde polymer (SMF), as well as modified salts of lignosulfonic acid (LS) (3-5).

The mechanism of action is based on the adsorption of admixture molecules onto the surfaces of cement grains, giving them a like charges, which causes reciprocal repulsion of cement particles. In consequence, agglomerates break up, which causes the increase of concrete mixture fluidity (4-9). The mechanism of action of superplasticisers based on acrylic polymers is somewhat different

grupy polimerów akrylowych jest nieco inny i zdaniem Grzeszczyk i Janowskiej-Renkas (5) oraz Łukowskiego (6) decydującą rolę odgrywa efekt sterczyny. Ponieważ ładunek ujemny grup karboksylowych jest zbyt mały, aby mógł wywołać rozproszenie cząstek cementu, dlatego udział efektu sterycznego, związanego z bocznymi łańcuchami domieszki, zapobiega flokulacji cząstek cementu i wydaje się poprawnie tłumaczyć skuteczność działania tej grupy domieszek.

To działanie jest bardzo skomplikowane i głównie wiąże się z adsorpcją domieszek na cząstkach cementu, ale także na hydratych, między innymi na fazie C-S-H. Taylor (13) podaje, że adsorpcja domieszek na hydratyzujących ziarnach cementu może zmniejszyć flokulację co najmniej trzema mechanizmami. Pierwszy polega na zwiększeniu potencjału dzeta: jeżeli wszystkie cząstki mają ładunek tego samego znaku na powierzchni i wystarczającej wielkości, one będą się elektrostatycznie odpychały. Drugim jest zwiększenie powinowactwa fazy stałej do ciekłej; jeżeli cząstki są mocniej przyciągane przez ciecz niż ich wzajemne oddziaływanie, będą miały tendencję do rozpraszania. Trzeci jest efekt steryczny; ukierunkowana adsorpcja polimerów niejonowych może osłabić przyciąganie się cząstek.

Domieszki uplastyczniające zwykle wykazują także działanie opóźniające proces wiązania betonu. U podstaw opóźniającego działania domieszek leży mechanizm związany z ich adsorpcją na powierzchni faz klinkierowych, przede wszystkim alitu, a także przypuszczalnie na produktach hydratacji (7). Znaczenie ma także modyfikacja właściwości wody zarobowej. Wpływ domieszek na proces hydratacji spoiwa w jego początkowej fazie jest zwykle dobrze widoczny w badaniach ciepła hydratacji, na którym zaznacza się wydłużenie okresu indukcji (4). Metoda kalometrii a zwłaszcza mikrokalometrii izotermicznej jest często stosowana do badania wpływu na spoiwa cementowe domieszek i dodatków mineralnych (8-14).

Celem stosowania domieszek poprawiających urabialność betonu, jest zapewnienie odpowiedniej konsystencji mieszanki w określonym czasie, przy równoczesnym zmniejszeniu w/c, a więc ilości wody w betonie, której nadmiar prowadzi do wzrostu porowatości i zmniejszenia wytrzymałości, a także trwałości betonu (9). Rozwój technologii betonów wysokiej wytrzymałości oraz zagadnienia współdziałania składników betonu są przedmiotem licznych badań wpływu domieszek na właściwości matrycy cementowej (5, 10-14).

Przeprowadzone badania zmierzają między innymi do opracowanie prostej metody lub zbioru kilku badań i analizy numerycznej uzyskanych wyników w celu prognozowania zmian reologicznych zaczynu cementowego, a między innymi procesu wiązania. Badania te obejmowały pomiary ciepła hydratacji kilku cementów w obniżonych temperaturach, a także wpływu domieszek na ten proces. Równocześnie, jak to wykazano w jednej z wcześniejszych prac pomiar ciepła hydratacji pozwala na przewidywanie wczesnych wytrzymałości zapraw, za pomocą liniowych równań regresji (11).

Działanie domieszek uplastyczniających i superplastyfikatorów ma często bardzo pożądaną wpływ opóźniający na proces wią-

because apart of like charges – in the opinion of S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas (5) and P. Łukowski (6) – a steric hindrance plays the decisive role. Because additionally to the negative charge of carboxyl groups, the involvement of steric hindrance is causing deflocculation of cement particles [the side chain of the admixture adsorbed onto cement particles, keeping them at a certain distance from one another] seems to properly explain the effectiveness of action of this group of admixtures.

This interaction is very complicated and is primarily linked to the adsorption of admixtures onto cement particles but also on hydrates, among others on C-S-H phase. Taylor (13) is stating that the adsorption of admixtures on the hydrating cement grains could decrease flocculation in at least three ways. The first is an increase in the magnitude of the dzeta-potential: if all the particles carry a surface charge of the same sign and sufficient magnitude, they will repel each other. The second is an increase in solid-liquid affinity; if the particles are more strongly attracted to the liquid than to each other, they will tend to disperse. The third is steric hindrance; the oriented adsorption of a non-ionic polymer can weaken the attraction between particles.

Plasticising admixtures also typically exhibit retarding action of the cement setting and (or) sometimes of the hardening process. The mechanism of admixtures retardant action is caused by their adsorption onto the surface of cement phases, but also on hydration products (7). The modification of the mixing water and the competition of admixtures with sulphate ions in the solution and on the surfaces of cement grains, particularly of calcium sites on C_3A , are also significant. The influence of admixtures on the binder hydration process in its initial phase is usually visible in the measurements of the heat release process. The calorimetry method, and in particular isothermal microcalorimetry, is often used to test the influence of admixtures on cement binders behaviour (8-14).

Admixtures which improve the workability of concrete are used in order to guarantee the appropriate consistency within a specific time, as well as to reduce the amount of water in concrete, the excess of which leads to porosity increase and reduction of strength, and – in consequence – durability (9). The development of high-strength concrete technology and problems of interaction between concrete ingredients have inspired numerous studies of the influence of admixtures on cements (5, 10-14).

The objective of these studies is, among other, to develop a simple method or a set of several tests and a numerical analysis to predict the changes in the rheology, setting process and the increase in early strength, as well as their mutual dependencies in the curing process of the cement composite materials. These experiments included the measurements of cement hydration heat, among other at lower temperature and the effect of admixtures on the heat evolution. Simultaneously, as it was shown in one of author's earlier works, the heat of hydration measurements give the possibility to assess the early strength, by application of simple regression formulae (11).

zania i twardnienia spoiwa w betonie w różnych temperaturach, zwłaszcza podwyższonych (11). Jednak w obniżonych temperaturach wpływ na poziom hydratacji i zwolnienie procesu narastania wytrzymałości może mieć negatywny wpływ na koszty budowy z tytułu wydłużenia czasu przed usunięciem deskowania. W niniejszej pracy podjęto próbę porównania wpływu wybranych domieszek i cementów na ciepło hydratacji, a tym samym na poziom hydratacji w obniżonych temperaturach metodą mikrokalometrii izotermicznej.

2. Materiały do badań

2.1. Cementy

Wyboru cementów do badań dokonano na podstawie analizy składu fazowego, jaki uzyskano z danych przedstawionych przez cementownię. Do badań wytypowano pięć cementów. Na podstawie składu chemicznego, oznaczanego za pomocą klasycznej analizy chemicznej, policzono także skład fazowy metodą Bogue'a (12). Skład fazowy stosowanych w badaniach cementów podano w tablicy 1.

Trzy cementy – CEM I miały zróżnicowaną zawartość alitu i glinianu trójwapniowego. Jednym z cementów był CEM I 42,5 SR 3, o bardzo małej zawartości C_3A . Trzy badane cementy klasy 32,5 pochodziły z jednej cementowni i zostały wyprodukowane z klinkieru o tym samym składzie fazowym. Były to cementy CEM I 32,5R, CEM II/B-S 32,5R oraz CEM III/A 32,5R.

2.2. Domieszki

Domieszki stosowane w badaniach były produktami handlowymi i pochodziły od różnych producentów. Ich dodatek do badanych zaczynów był na poziomie średniej ilości zalecanej przez producentów. Stosowano domieszki najbardziej rozpowszechnione na

One side effect of plasticising admixtures and superplasticisers is often the very desirable effect of retardation of the process of setting and hardening of concrete at different, particularly at higher, temperatures (11). However, at lower temperatures, the influence on the level of hydration and the retardation of the process of strength increase may have a negative impact on the construction costs, due to an extension of working time. This paper attempts to compare the influence of selected admixtures and cements on their hydration ratio at reduced temperatures on the basis of the isothermal calorimetry measurements.

2. Materials

2.1. Cements

The selection of cements for testing was made on the basis of an analysis of the phase composition, obtained from cement producers. Five cements were chosen for tests. On the basis of the chemical composition, determined using the classical chemical analysis, the phase composition was calculated by Bogue's method. The phase composition of all tested cements is given in Table 1.

Three used cements CEM I had different alite and C_3A contents. One of the tested cements was CEM I 42.5 SR 3 with very low C_3A content. The three tested of class 32.5 cements were from one cement plant and were made from clinker with a similar phase composition. These cements of different types but one class, were designated as CEM I 32.5R, CEM II/B-S 32.5R and CEM III/A 32.5R.

2.2. Admixtures

The admixtures used were commercial products from different manufacturers. The dosage applied in the tests was at the average

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ORAZ SKŁAD FAZOWY CEMENTÓW
PHYSICAL PROPERTIES AND PHASE COMPOSITION OF CEMENTS

Cement		CEM I 42,5R	CEM I 42,5 SR 3	CEM I 32,5 R	CEM II/B-S 32,5R	CEM III/A 32,5
Oznaczenie / Designation						
Początek wiązania [minuty] / Initial setting time [minutes]		180	140	190	190	180
Koniec wiązania [minuty] / Final setting time [minutes]		280	240	440	500	490
Powierzchnia właściwa / Specific surface area [cm^2/g]		3330	3040	3500	3540	4370
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength [MPa]	Po 2 dniach / After 2 days	27,5	18,0	23,1	19,3	30,5*
	Po 28 dniach / After 28 days	51,2	47,0	47,8	47,5	48,6
Ilość wody do osiągnięcia konsystencji normowej Amount of water to obtain standard consistency [%]		26,6	25,2	28,1	30,8	31,7
C_3S	[%]	69	57	55	55**	55**
C_2S	[%]	4	18	18	18**	18**
C_3A	[%]	12	3	7	7**	7**
C_4AF	[%]	6	17	11	11**	11**

*- wytrzymałość po 7 dniach / strength after 7 days

** - skład fazowy klinkieru użytego do produkcji cementu / phase composition of clinker used for cement production

rynku plastyfikatorów i superplastyfikatorów, a główne składniki, na których były oparte były następujące:

- lignosulfonian wapnia (LS),
- sulfonowany kondensat melaminowo-formaldehdowy (SMF),
- sulfonowany kondensat naftalenowo-formaldehdowy (SNF),
- polimer polikarboksyłanowy oparty na kwasie akrylowym (AP)

Wszystkie domieszki stosowano jako 30% roztwory wodne.

3. Badania kalorymetryczne

Proces badania szybkości wydzielania ciepła i ilości ciepła prowadzono na zaczynach cementowych. Procedura przygotowania próbek do badań przedstawiała się następująco:

- odważone próbki cementu w ilości 8 gramów umieszczano w specjalnych pojemnikach kalorymetrycznych ze stali kwasoodpornej,
- roztwory do wykonywania zarobu w ilości 4 gramów (woda lub roztwór wodny domieszki do betonu o odpowiednio przygotowanym stężeniu) umieszczano w strzykawkach,
- każda próbka cementu oraz roztwór do wykonania zarobu przez okres minimum 24 godzin były wraz z kalorymetrem termostatowane w temperaturze badania,
- po zakończeniu termostatowania uruchamiano program sterujący i rejestrujący wyniki pomiarów, a roztwór zarobowy wprowadzano iniekcyjnie do pojemników kalorymetrycznych z cementem; następowało zwilżenie próbki i rozpoczynał się proces hydratacji zaczynu oraz rejestracja wydzielającego się ciepła,
- pomiar został zakończony, gdy komputer odmierzył zaprogramowany przez operatora czas.

Badania kalorymetryczne prowadzono w temperaturach 0°C, 10°C, 20°C oraz 25°C, a także w temperaturach pośrednich zawartych w przedziale 0°C÷20°C.

4. Analiza wyników

Prowadzone badania obejmowały 5 cementów i 4 domieszki. Przykładowo przedstawiono na rysunkach 1 - 5 krzywe ciepła hydratacji i szybkości wydzielania ciepła dla trzech wybranych cementów, w różnych temperaturach. Zaprezentowane na rysunkach 1,3,5 wyniki pomiarów ciepła hydratacji obrazują wpływ temperatury na ilość wydzielonego ciepła, w określonym czasie. Jak już zaznaczono w punkcie 1 ilość ciepła wykazuje dobrą korelację z wczesną wytrzymałością (11), a więc ze stopniem hydratacji cementu. Jak to wynika z krzywych ilość wydzielonego ciepła hydratacji wyraźnie maleje wraz z obniżeniem temperatury. Ogólnie można stwierdzić, że poziom hydratacji w przypadku cementu CEM I 42,5 SR 3, osiągnięty w temperaturze 25°C w ciągu 24 godzin odpowiadający wydzielaniu ciepła w ilości 130J/g jest taki sam dla

amount, recommended by manufacturers. Admixtures from the group of the most popular plasticisers and superplasticisers on the market were used, and the primary ingredients, as their 30% aqueous solution, that constituted their bases were:

- calcium lignosulfonate (LS),
- sulfonated melamine-formaldehyde polymer (SMF),
- sulfonated naphthalene-formaldehyde polymer (SNF),
- polycarboxylate polymer based on acrylic acid (AP).

3. Calorimetric studies

The process of the rates of heat evolution and the amounts of heat realised was measured on cement pastes. The sample preparation procedure was as follows:

- 8-grams samples of cement were placed in special calorimetric receptacles made of acid-resistant steel,
- solutions for paste preparation consisted of 4 grams of water or aqueous solution of admixture with appropriately prepared concentration were placed in syringes,
- each cement sample and solution for paste making was thermostated at the test temperature for a period of at least 24 hours, along with the calorimeter,
- at the end of thermostating, the program controlling and registering test results was started and the solution was introduced into receptacles with cement samples; the samples were wetted (without stirring), and the hydration process of the paste and the registration of released heat started,
- the measurement ended when the computer counted down the time programmed by the operator.

Calorimetric tests were performed at the temperatures of 0°C, 10°C, 20°C and 25°C, as well as at intermediate temperatures within the range of 0°C–20°C.

4. Analysis of test results

Conducted tests embraced 5 cements and 4 concrete admixtures. The results of the heat of hydration and rate of heat evolution tests for three selected cements at different temperatures, from 0°C to 25°C, are presented in Figs. 1,3 and 5, as an example. The results of the heat of hydration tests that are presented in these Figs. are showing the influence of temperature on the amount of heat of hydration released at a specific time.

It is known that the amount of released heat is linked with the degree of the binder hydration and as is was stated in point 1 it shows good correlation with early strength (11). The aforementioned Figs. clearly show that the degree of the binder reaction with water, as measured by the amount of released heat of hydration over time, decreases significantly with the lowering of temperature. For example, it should be noted that the degree of cement CEM I

tego cementu w temperaturze 0°C po 118 godzinach [rysunek 1]. W temperaturze 20°C po 24 godzinach ilość wydzielonego ciepła hydratacji wynosi 108 J/g i jest takie samo jak w temperaturze 0°C po 92 godzinach. Praktycznie oznacza to, że podobnej wytrzymałości jaką osiąga zaprawa lub beton dojrzewające w temperaturze 25°C przez 24 godziny można oczekiwać po prawie 5 dniach gdy proces hydratacji przebiega w temperaturze 0°C i odpowiednio po około 4 dniach w przypadku 20°C. Bardzo podobnie wyglądają te zależności w przypadku innych cementów [rysunki 1, 3, 5]. CEM I 42,5R dojrzewający 24 godziny w temperaturze 25°C (193 J/g) i w 20°C (163 J/g) w temperaturze 1°C osiąga równoważny poziom hydratacji odpowiednio po 138 godzinach i po 116 godzinach. Natomiast CEM II/B-S 32,5R dojrzewający 24 godziny w temperaturze 20°C (149 J/g) taki poziom hydratacji w temperaturze 0°C osiąga po 135 godzinach.

Podobnie szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementów [rysunki 2, 4, 6] wyraźnie maleje z obniżeniem temperatury i maksima na krzywych przesuwają się w stronę dłuższych czasów hydratacji. Efekt związany z hydratacją glinianu trójwapieniowego [rysunek 4], zwany czasem „garbem”, ulega wyraźnemu spłaszczeniu i przesuwają się w czasie.

Konsekwencje technologiczne spowolnienia procesu hydratacji cementu wraz z obniżeniem temperatury betonu powodują konieczność wydłużenia czasu niezbędnego do zdjęcia szalunków. Jednocześnie w przypadku konstrukcji masywnych takie opóźnienie procesu hydratacji jest niezwykle pożądane, ponieważ zmniejsza ryzyko szybkiego wzrostu temperatury wewnątrz elementu i powstawania naprężeń termicznych w betonie, co może powodować powstawanie rys (14).

Stopień hydratacji oceniano na podstawie ilorazu ciepła hydratacji wydzielonego w określonej temperaturze do ilości ciepła w temperaturze 20°C, po tym samym czasie hydratacji, w procentach [rysunki 9 + 11].

Początkowo występują bardzo małe różnice wydzielonego ciepła hydratacji (do kilku godzin - okres przedindukcyjny), po czym

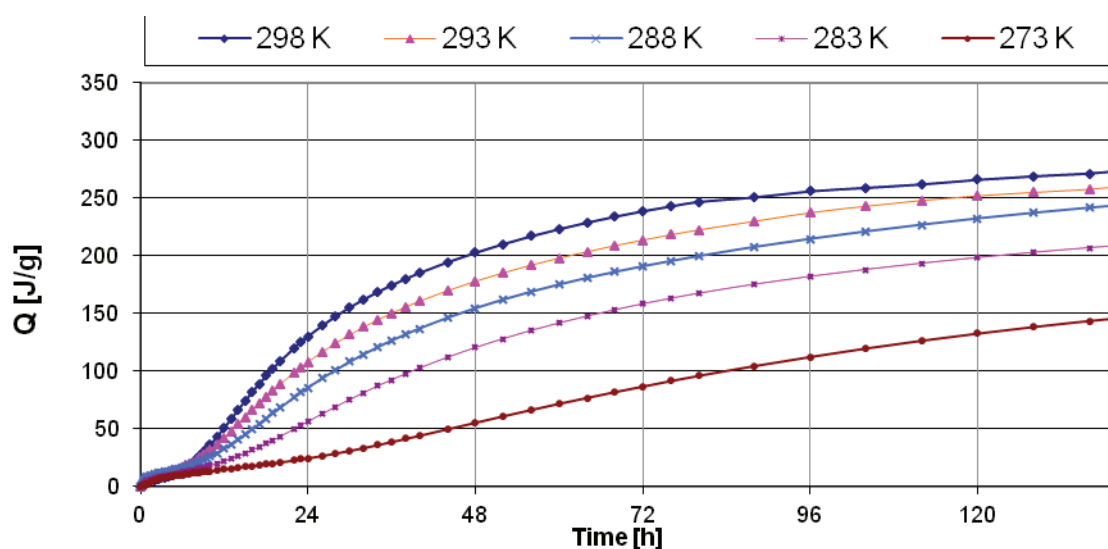
42.5 SR 3 hydration, expressed as a released heat of hydration, at the temperature of 25°C for 24 hours is equal to 130 J/g and is the same for this cement at the temperature of 0°C after 118 hours (Fig. 1). At the temperature of 20°C this value is 108 J/g for 24 hours, which is equivalent to the heat released by this cement at the temperature of 0°C after 92 hours.

In practice, this means that strength similar to that of mortar or concrete cured at the temperature of 25°C for 24 hours can be expected after nearly 5 days for mortar or concrete cured at the temperature of 0°C and after nearly 4 days at the temperature of 20°C.

For other tested cements the situation is very similar (Figs. 1, 3 and 5). For CEM I 42.5R the heat of hydration realised during 24 hours at the temperature of 25°C (193 J/g) and at 20°C (163 J/g), the same quantity of heat evolved, i.e. of hydration degree, is achieved at the temperature of 1°C after 138 hours and after 116 hours, respectively. CEM II/B-S 32.5R was showing after 24 hours the heat of hydration, i.e. the degree of hydration, that is achieved at the temperature of 20°C equal to 149 J/g was evolved after 135 hours at the temperature of 0°C.

From these results it is evident that the rate of hydration heat release of cements (Figs. 2, 4 and 6), decreases with temperature lowering, and the maximums shift towards longer reaction times. The very distinct effect linked with the hydration of the tricalcium aluminate (Fig. 4) is clearly flattened and shifted in time.

Technological consequences of the retardation of the cement hydration and the lowering of concrete temperature result in the necessity to extend the time required until formworks are removed. At the same time, in the case of massive structures, such retardation of the hydration process is extremely desirable, as it reduces the risk of rapid temperature gradients formation in the massive elements and occurrence of thermal stresses in the structure, which can cause cracks formation (14).



Rys. 1. Ciepło hydratacji [J/g] cementu CEM 42,5 SR 3 w różnych temperaturach

Fig. 1. Heat of hydration [J/g] of cement CEM I 42.5 SR 3 at different temperatures.

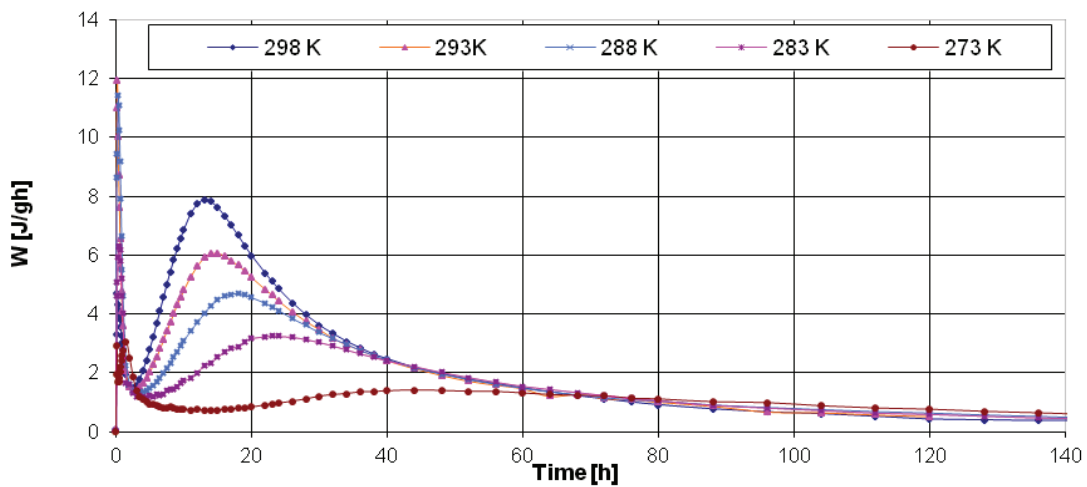


Fig. 2. Rate of hydration heat evolution [J/gh] of cement CEM I 42.5 SR 3, at different temperatures.

Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji, J/gh cementu CEM I 42.5 SR 3, zmierzone w różnych temperaturach.

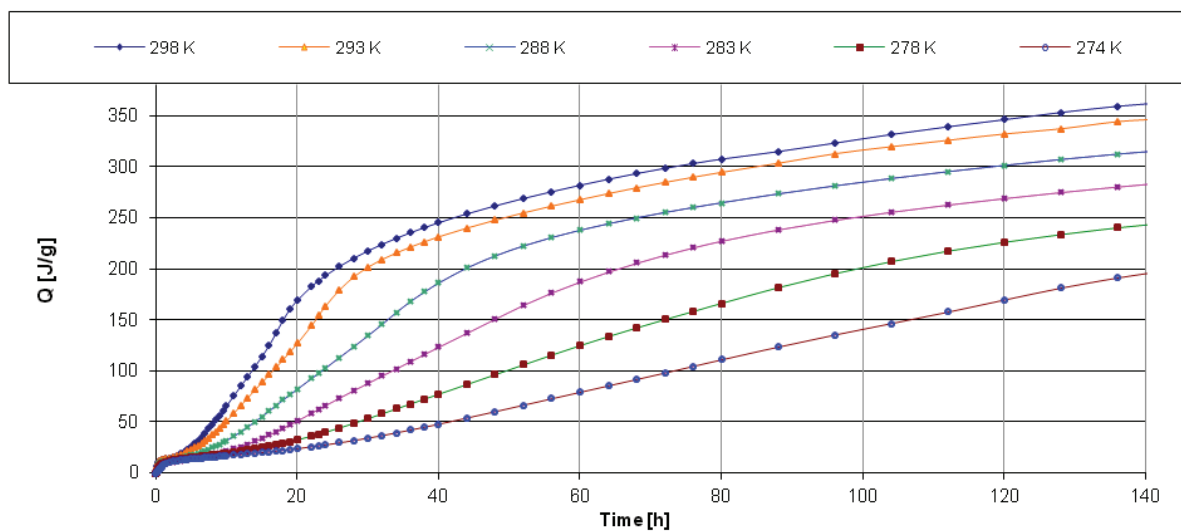


Fig. 3. Heat of hydration [J/g] of cement CEM I 42.5 R measured at different temperatures.

Rys. 3. Ciepło hydratacji, J/g cementu CEM I 42.5 R, zmierzone w różnych temperaturach.

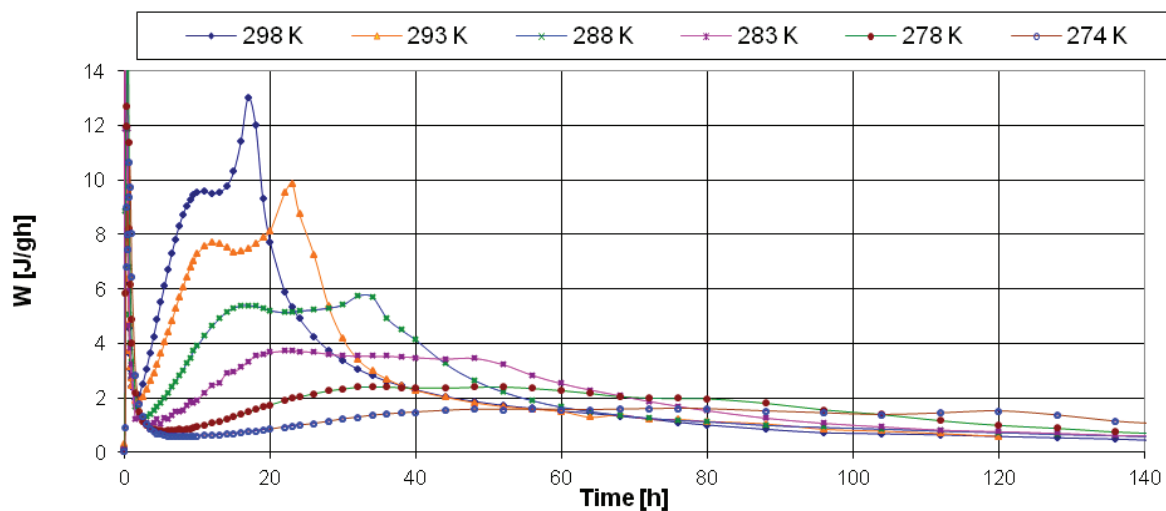


Fig. 4. Rate of hydration heat evolution [J/gh] of cement CEM I 42.5R, at different temperatures.

Rys. 4. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji, J/gh, cementu CEM I 42.5R, zmierzona w różnych temperaturach.

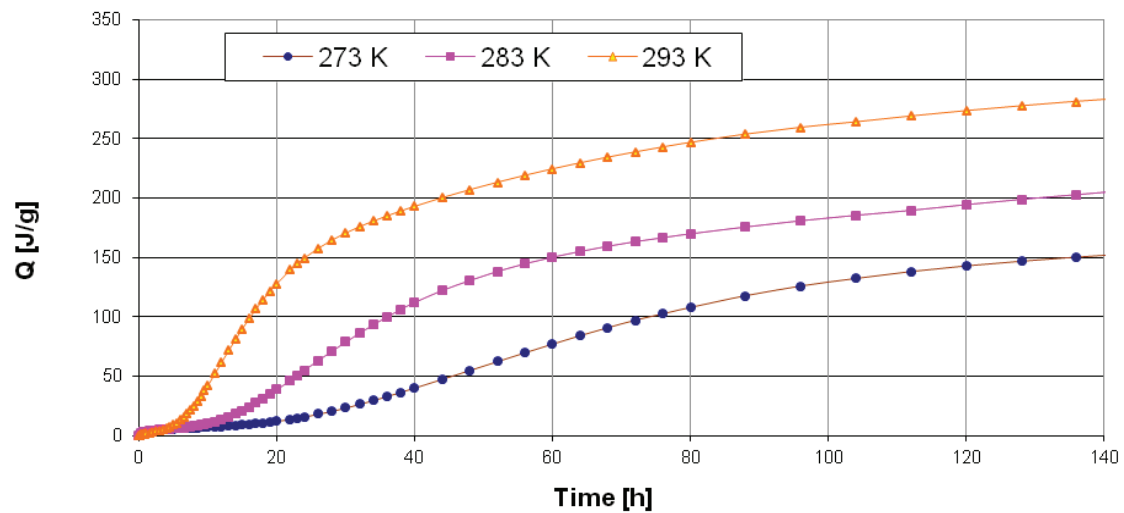


Fig. 5. Heat of hydration [J/g] of cement CEM II/B-S 32.5 R at different temperatures.

Rys. 5. Ciepło hydratacji, J/g, cementu CEM II/B-S 32.5 R, zmierzone w różnych temperaturach.

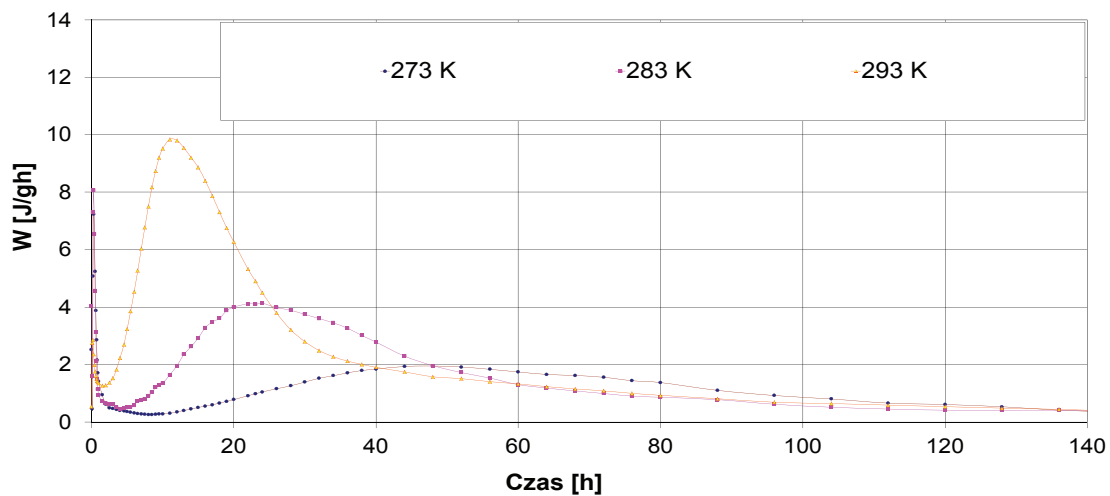


Fig. 6. Rate of cement CEM II/B-S-32.5R hydration heat release [J/gh] at different temperatures

Rys. 6. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji, J/gh, przez cement CEM II/B-S-32.5R, w różnych temperaturach

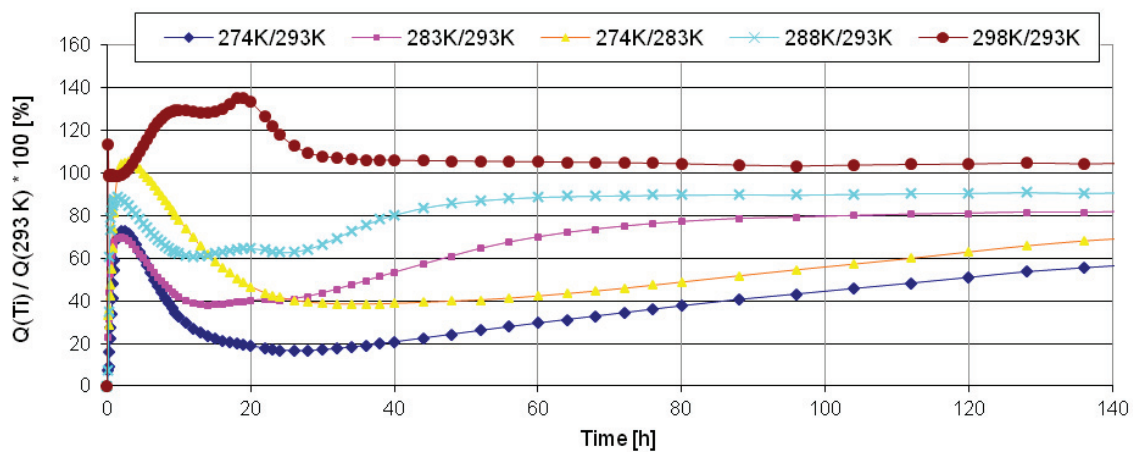


Fig. 7. Degree of cement hydration at different temperatures with reference to the temperature of 20°C (293 K) – CEM I 42,5R, calculated on the basis of measured heat of hydration.

Rys. 7. Stopień hydratacji cementu w różnych temperaturach w odniesieniu do 20°C w przypadku cementu CEM I 42,5R, wyliczony w oparciu o pomiary ciepła hydratacji.

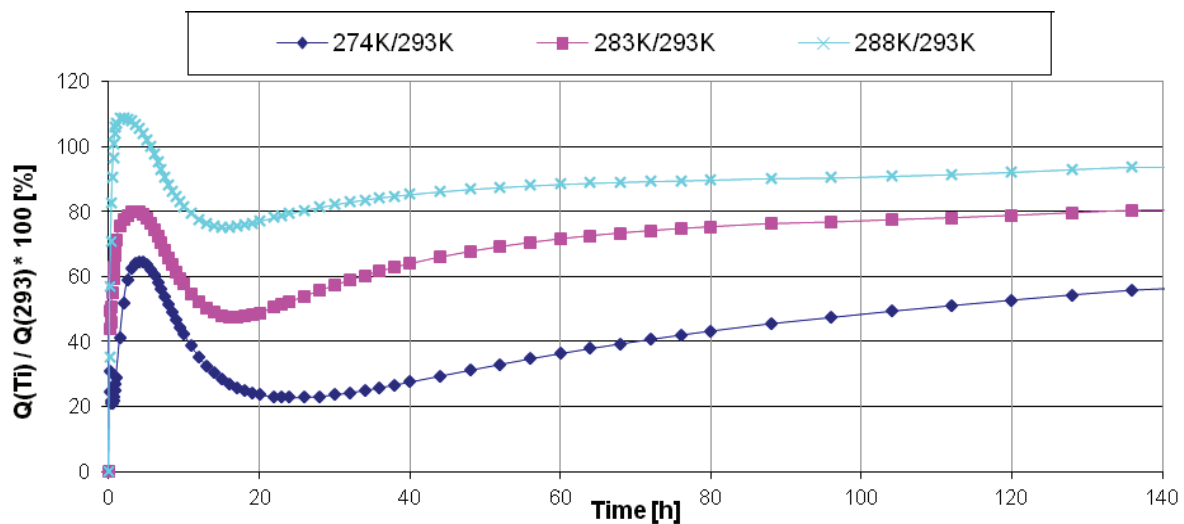


Fig. 8. Degree of hydration of cement at different temperatures with reference to the temperature of 20°C (293 K) – CEM I 42.5 SR 3, calculated on the basis of heat of hydration

Rys.8. Stopień hydratacji cementu w różnych temperaturach w odniesieniu do 20°C w przypadku cementu CEM I 42,5 SR 3, wyliczony w oparciu o pomiary ciepła hydratacji

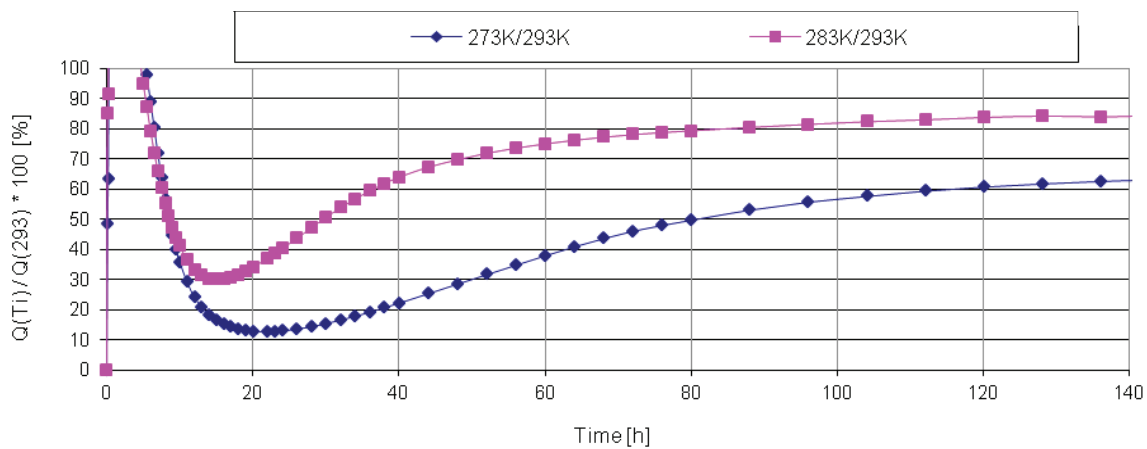


Fig. 9. Degree of cement hydration at different temperatures calculated as a % of hydration heat at the temperature of 20°C (293 K), in the case of CEM I 32,5 R

Rys. 9. Stopień hydratacji cementu w różnych temperaturach wyliczony jako % ciepła hydratacji w 20°C, w przypadku cementu CEM I 32,5 R

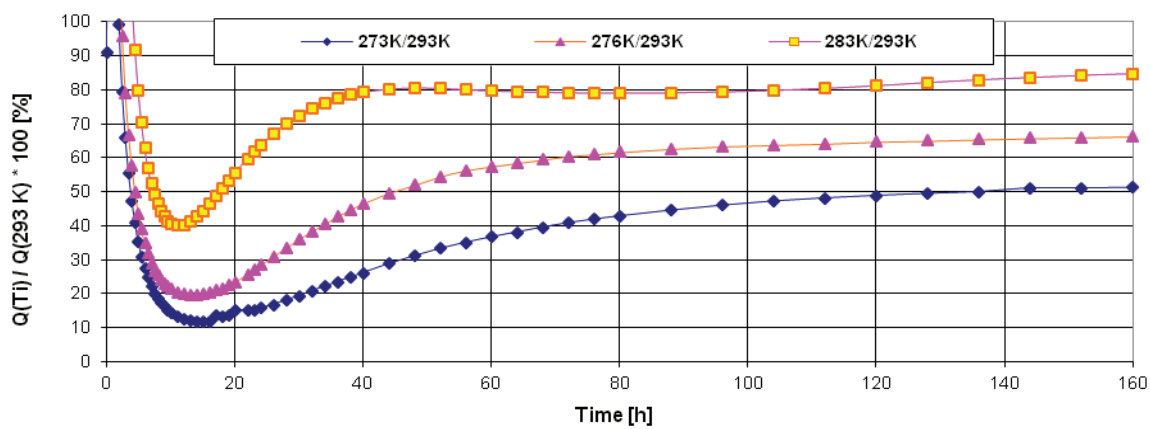


Fig. 10. Degree of cement hydration at different temperatures calculated as a % of hydration heat at the temperature of 20°C (293 K), for CEM III/A 32,5 NA

Rys. 10. Stopień hydratacji cementu w różnych temperaturach wyliczony jako % ciepła hydratacji w 20°C, w przypadku cementu CEM III/A 32,5 NA

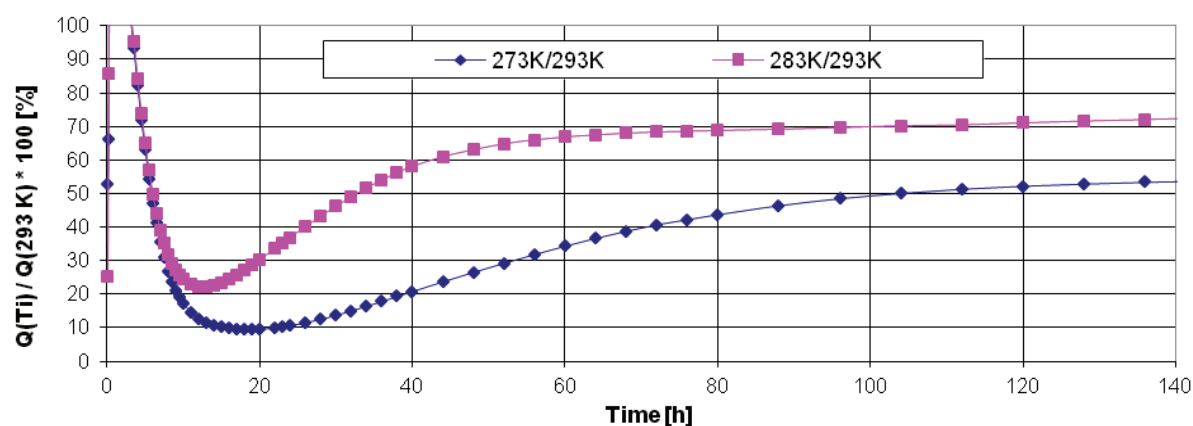


Fig. 11. Degree of cement hydration at different temperatures with reference to the temperature of 20°C (293 K), in the case of CEM II/B-S 32.5 R.

Rys. 11. Stopień hydratacji cementu w różnych temperaturach wyliczony jako % ciepła hydratacji w 20°C, w przypadku cementu CEM II/B-S 32.5 R.

następuje duże zróżnicowanie zmierzonych ilości tego ciepła. Procent wydzielonego ciepła hydratacji jest tym mniejszy im niższa jest temperatura procesu hydratacji. Po 48 godzinach różnica ilości wydzielonego ciepła zaczyna się zmniejszać. Przyspieszenie widoczne na początku procesu hydratacji (rys. 9 + 11) związane jest z efektami początkowymi występującymi w ciągu kilkudziesięciu minut po zarobieniu wodą – okres przedindukcyjny. Ilość ciepła jest niewielka jednak intensywność efektu cieplnego jest znaczna, a wiąże się z bardzo szybko zachodzącymi procesami zwilżania cząstek cementu, a ponadto z hydratacją wolnego CaO oraz z reakcją C_3A z wodą, która przebiega gwałtownie. Efekty tych reakcji widoczne są w pierwszych godzinach hydratacji. Procesy te zachodzą także stosunkowo szybko w obniżonej temperaturze i stąd wpływ temperatury jest nieznaczny.

Wyniki pomiarów szybkości wydzielania ciepła hydratacji zaczynów z dodatkami domieszek podano w tablicach 2 i 3. Wszystkie badane domieszki wydłużają czas, po którym występuje maksimum szybkości wydzielania ciepła, w porównaniu do cementu hydratyzującego bez domieszki [tablica 2]. Strumień ciepła rejestrowany w chwili występowania maksimum nie zawsze jest mniejszy, pomimo późniejszego czasu jego wystąpienia. Zwiększenie maksimum w temperaturze 0°C najczęściej występuje przy stosowaniu lignosulfonianów (LS). Oznacza to, że z obniżeniem temperatury opóźniające działanie lignosulfonianów maleje. CEM I 42,5 SR 3 o małej zawartości glinianów, wykazuje duże zmniejszenie maksimum w obecności domieszki opartej na sulfonowanym kondensacie naftalenowym. Jest ono mniej widoczne w przypadku obniżenia temperatury. Podobnie przebiega proces hydratacji cementu CEM III/A 32,5 NA z tą domieszką. Świadczyć to może o tym, że domieszka ta oddziałuje szczególnie na fazę C_3A , a przy jej małej zawartości w tych cementach, adsorpcja koncentruje się prawdopodobnie na produktach hydratacji, co spowalnia proces hydratacji.

Wpływ domieszek jest najbardziej zróżnicowany w przypadku cementu CEM I 42,5 SR 3 i wykazuje największe różnice w wydzielanym ciepłe hydratacji. Ze wszystkich cementów wykazuje on najmniejszą zawartość glinianu trójwapniowego. Największe

The degree of cement hydration was calculated by determining the value of the quotient of heat released at a specific temperature and the amount of heat of hydration released at the temperature of 20°C over the same time, as a percentage (Figs. 9–11).

Initially - up to about 0.5 hour, i.e. during pre-induction period, the differences in the amounts of released heat are low, but the induction period became significantly longer with the temperature decrease. The lower the temperature of the hydration the lower the main peak, linked with the acceleration of hydration and mainly with C-S-H formation. Thus the hydration process proceed much slower and its degree is significantly lower. The classic differences of heat evolution curves are particularly well shown in the Figs. 2 and 6 – for cements CEM I 42,5 SR3 and CEM II /B-S 32,5R respectively. The rate of heat evolution curves of CEM I 42,5R are untypical [Fig. 4], with short deceleration phenomenon and rapid return to high heat relies. It is probably linked with monosulphate and C_4AH_{19} formation, but it needs additional studies.

The results of the rates of hydration heat evolution of the pastes with admixtures additions are shown in Tables 2 and 3. The addition of all admixtures extend the time after which the maximum rate of heat release occurs, as compared to cement hydrated without an admixture (Table 2). The stream of heat registered at the instant of the maximum is not always lower, despite the delay. An increase in the maximum value at the temperature of 0°C occurs most frequently when a lignosulfonate-based admixture (LS) is applied. This means that as temperature decreases, the retardant action of lignosulfonates decreases. CEM I 42.5 SR 3, with low tricalcium aluminate content, is showing high reduction of the maximum value in the presence of admixtures based on sulfonated naphthalene polymer. It is less visible at lower temperature and occurs similarly in the hydration process of CEM III/A 32.5 NA cement, with this admixture. This may indicate that the admixture interacts strongly with the C_3A phase and can consume principally sulfonates group, if added before sulphate ions concentration in the liquid phase is increasing. At a low content of this phase in these cements, adsorption is probably concentrated on the hydration products, which slows down the hardening process.

różnice występują w przypadku sulfonowanych kondensatów naftalenowych i melaminowych. Szczególnie widoczne jest także zmniejszenie ilości wydzielanego ciepła hydratacji w obniżonej temperaturze przy zastosowaniu polimeru polikarboksyłanowego opartego na kwasie akrylowym (AP). Wynik ten potwierdza dane Xueyu Pang i in. (10), którzy podają, że cząsteczki domieszki ulegają adsorpcji na glinianach i na fazie C-S-H. W badaniach kalorymetrycznych zaznacza się to jako spowolnienie wydzielania ciepła. Duży wpływ domieszki AP na CEM I 42,5 SR 3 [tablica 3] można także dodatkowo tłumaczyć wpływem temperatury na domieszkę, w strukturze której łańcuchy boczne odgrywają dużą rolę (5), dając efekt steryczny.

Wybrane przykłady wpływu domieszek opartych na lignosulfoniach na cementy pokazują, że w obniżonej temperaturze do 0°C następuje przyspieszenie procesu hydratacji w porównaniu do cementu bez dodatku domieszki [rysunki 10 i 12].

It should be noted that CEM I 42.5 SR 3 cement exhibits the greatest differences in interaction with concrete admixtures, during the process of heat of hydration release. From all tested cements, this one has the lowest content of the aluminate phase. The greatest differences are present in the case of this cement, with low content of tricalcium aluminate and addition of admixtures based on sulfonated naphthalene and melamine polymers.

The reduction of heat released over time with a decrease of temperature is particularly visible with the application of polycarboxylate based on acrylic acid (AP).

This observation is confirmed by Qinwu Xu et al. work (10), which are stating that admixture molecules adsorb onto the aluminate phase and C-S-H phase. In calorimetric tests it is causing the retardation of heat release. The high effect of AP admixture on CEM I 42.5 SR 3 (Table 3) can additionally be explained by the temperature susceptibility of this admixture in which structure the side chains are very important (5), causing the steric hindrance effect.

Tablica 2 / Table 2

ZESTAWIENIE CZASÓW, PO KTÓRYCH WYSTĘPUJE MAKSYMUM SZYBKOŚCI WYDZIELANIA CIEPŁA [J/gh] BADA-NYCH CEMENTÓW I CEMENTÓW Z DOMIESZKAMI, CHARAKTERYZUJĄCE WPŁYW OPÓŹNIAJĄCY LUB PRZYSPIE-SZAJĄCY HYDRATAJĘ SPOIWA.

COMPILATION OF TIMES AFTER WHICH MAXIMUM HEAT RELEASE RATE [J/gh] OCCURS IN TESTED CEMENTS AND CEMENTS WITH ADMIXTURES, CHARACTERISING THE INFLUENCE ON RETARDATION OR ACCELERATION OF BINDER HYDRATION

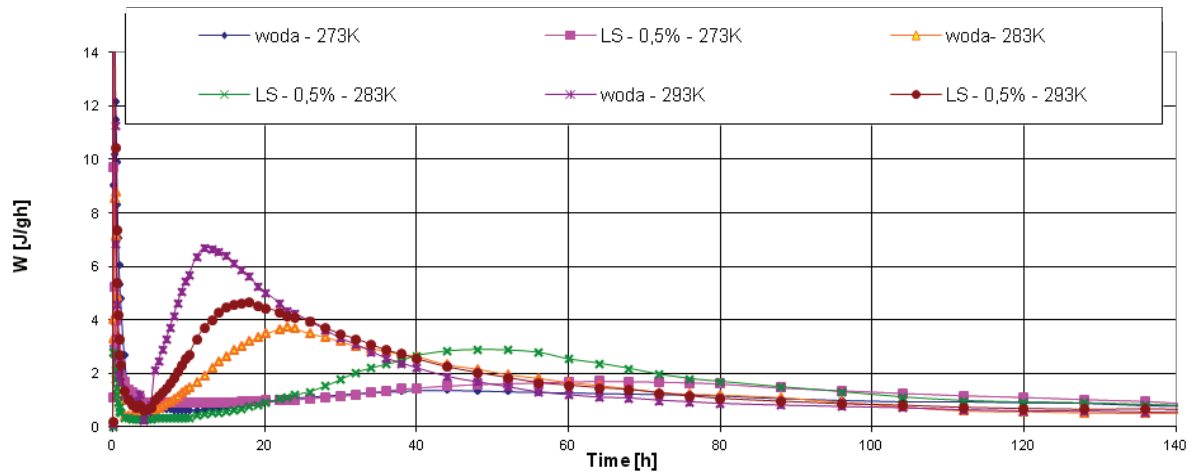
Cement	T [K]	Czas [h], po którym występuje maksimum szybkości wydzielania ciepła W [J/gh] Time [h] after which maximum heat release rate W [J/gh] occurs									
		Woda / Water		LS		SNF		SMF		AP	
		[h]	W [J/gh]	[h]	W [J/gh]	[h]	W [J/gh]	[h]	W [J/gh]	[h]	W [J/gh]
CEM I 42,5 R	293	11	9,34	17	8,41	23	9,25	17	8,36	26	9,95
	283	22	4,47	36	4,15	32	4,93	36	4,43	48	4,14
	273	44	2,06	64	2,33	76	2,13	72	2,22	112	2,10
CEM I 42,5 SR 3	293	12	6,69	18	4,65	52	2,10	18	3,44	26	4,33
	283	23	3,73	48	2,98	36	1,84	40	2,41	80	2,77
	273	44	1,38	64	1,71	112	1,14	72	1,14	128	1,54
CEM I 32,5 R	293	14	11,09	18	7,84	30	8,75	48	7,76	30	8,90
	283	24	5,15	40	3,48	30	4,84	40	5,09	52	4,81
	273	60	2,45	38	2,81	64	2,03	44	2,29	96	1,83
CEM II/B-S 32,5 R	293	11	9,84	32	5,02	44	7,61	28	7,81	26	10,34
	283	23	4,15	52	3,44	36	3,40	44	3,62	52	3,78
	273	48	1,95	56	2,19	64	1,94	48	1,88	96	1,65
CEM III/A 32,5 NA	293	10	6,41	10	3,75	64	4,35	22	3,96	24	4,81
	283	20	3,00	40	2,40	38	2,64	72	2,28	60	2,50
	273	44	1,43	60	1,48	136	1,06	72	1,93	112	1,23

Tablica 3 / Table 3

CIĘPŁO HYDRATACJI Q W [J/g] PO RÓŻNYCH CZASACH HYDRATACJI CEMENTÓW I CEMENTÓW Z DOMIESZKAMI POZWALAJĄCE NA OCENĘ OPÓŹNIENIA LUB PRZYSPIESZENIA ICH HYDRATACJI

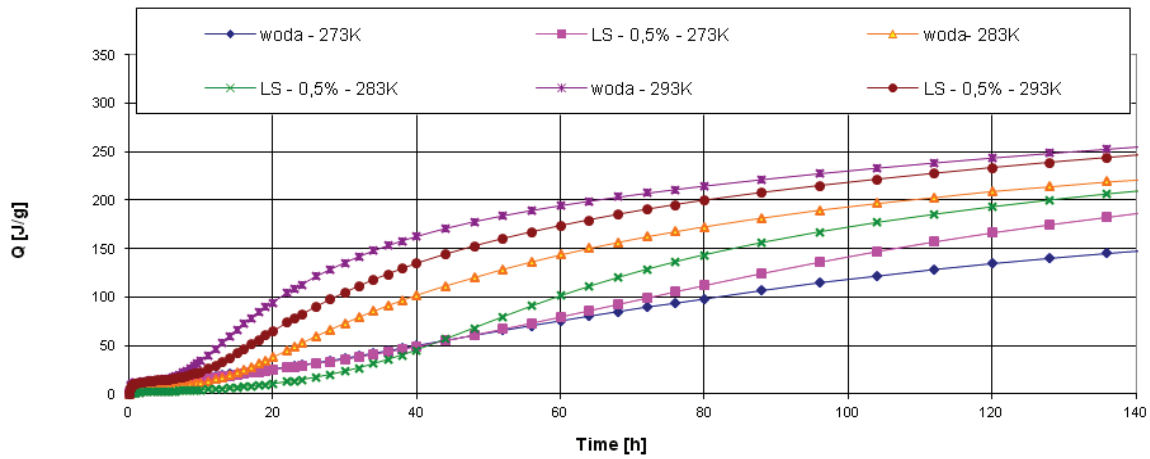
COMPILATION OF THE HEAT OF HYDRATION Q IN [J/g] FOR SPECIFIC HYDRATION TIMES OF TESTED CEMENTS AND CEMENTS WITH ADMIXTURES, CHARACTERISING THE INFLUENCE ON RETARDATION OR ACCELERATION OF BINDER HYDRATION AT THE TEST TEMPERATURE

Cement	T [K]	Ilość ciepła Q [J/g] wydzielonego w czasie [h] / Amount of heat Q [J/g] released over a specific time [h]																													
		Woda / Water						LS						SNF						SMF						AP					
		12 [h]	24 [h]	41 [h]	72 [h]	120 [h]	12 [h]	24 [h]	41 [h]	72 [h]	120 [h]	12 [h]	24 [h]	41 [h]	72 [h]	120 [h]	12 [h]	24 [h]	41 [h]	72 [h]	120 [h]	12 [h]	24 [h]	41 [h]	72 [h]	120 [h]					
CEM I 42,5 R	293	76	164	223	277	317	40	135	214	276	320	13	75	187	261	302	19	107	187	248	284	13	76	202	271	320					
	283	26	76	139	209	258	9	30	90	190	249	25	54	125	190	235	10	22	82	178	237	10	20	52	175	247					
	273	13	26	53	115	180	12	24	47	117	201	24	29	36	74	164	13	23	42	103	185	11	17	25	51	144					
CEM I 42,5 SR 3	293	46	113	162	207	243	29	82	134	190	233	21	42	71	135	205	20	56	98	153	207	18	45	109	179	230					
	283	15	52	102	162	209	5	15	45	128	193	18	25	50	96	152	8	11	16	26	110	11	17	23	52	163					
	273	19	30	50	90	135	17	29	49	99	167	21	25	32	54	104	18	26	38	70	118	15	21	29	42	77					
CEM I 32,5 R	293	49	160	217	267	301	34	122	203	261	304	10	49	166	249	294	7	20	67	225	283	10	36	153	231	273					
	283	16	65	139	208	253	8	22	64	165	232	25	47	116	180	232	14	28	87	186	236	14	22	42	166	229					
	273	12	21	48	123	183	23	45	85	157	208	22	31	47	103	167	20	37	68	133	191	16	24	35	62	142					
CEM II/B- S 32,5 R	293	62	146	193	239	273	23	74	150	216	259	7	13	62	203	256	8	41	142	208	247	13	55	166	226	270					
	283	14	55	112	163	193	4	13	48	141	188	18	33	79	140	179	9	18	55	142	184	10	17	32	132	180					
	273	8	16	40	97	143	14	27	52	118	173	19	24	35	82	133	13	25	47	100	149	13	18	25	43	112					
CEM III/A 32,5 NA	293	40	101	144	189	225	27	69	108	166	209	5	9	15	93	189	13	49	93	144	185	9	41	98	159	199					
	283	14	48	83	119	158	6	16	47	105	150	16	25	57	122	163	7	12	19	58	125	9	13	21	82	136					
	273	46	54	71	104	136	12	22	40	82	131	18	20	25	39	80	13	21	33	71	123	14	18	24	37	84					



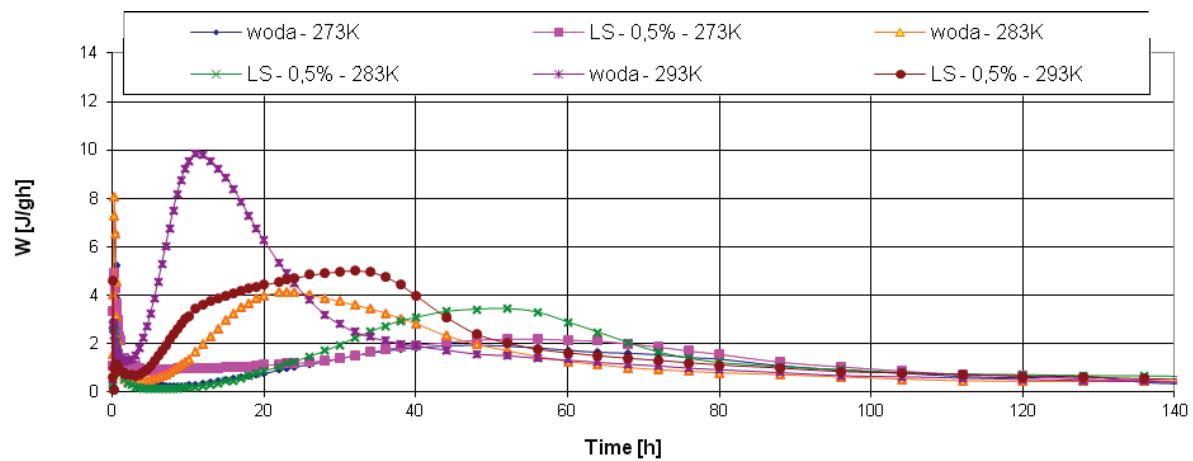
Rys. 12. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementu CEM I 42,5 SR 3 z domieszką LS, w różnych temperaturach

Fig. 12. The hydration rate of cement CEM I 42.5 SR 3 with admixture LS at different temperatures



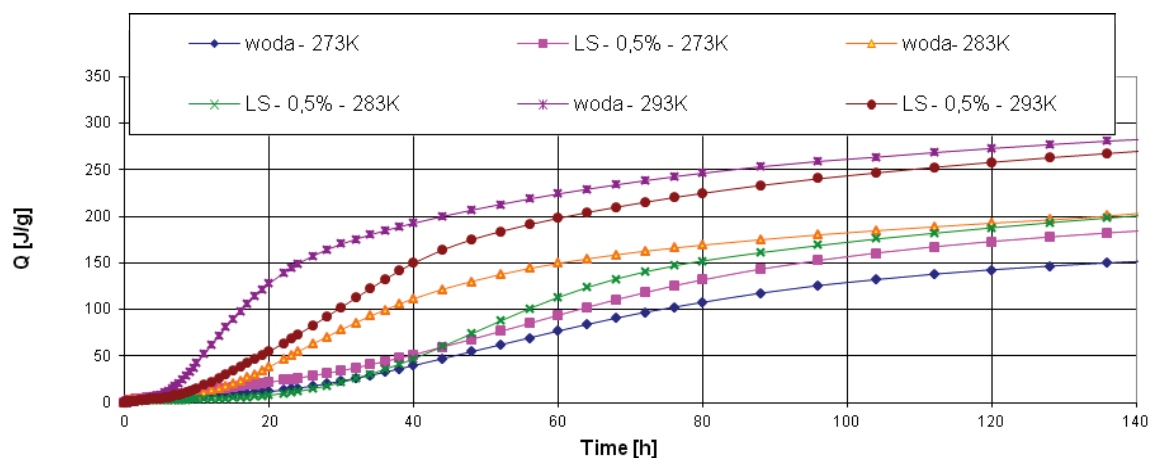
Rys. 13. Ciepło hydratacji [J/g] cementu CEM I 42,5 SR 3 z domieszką LS w funkcji czasu, w różnych temperaturach

Fig. 13 Heat of hydration [J/g] of cement CEM I 42.5 SR 3 with admixture LS as a function of time at different temperatures



Rys. 14. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji cementu CEM II/B-S 32,5 R z domieszką LS

Fig. 14. Rate of hydration of cement CEM II/B-S 32.5 R with admixture LS at different temperatures



Rys. 15. Ciepło hydratacji [J/g] cementu CEM II/B-S 32,5 R z domieszką LS w funkcji czasu, w różnych temperaturach

Fig. 15. Heat of hydration [J/g] of cement CEM II/B-S 32.5 R with admixture LS as a function of time at different temperatures

5. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) Pomiar ciepła hydratacji w różnych temperaturach pozwala na ocenę stopnia hydratacji zaczynu cementowego, a więc pośrednio wytrzymałości betonu. Wiadomo, że obniżenie temperatury dojrzewania zaprawy lub betonu wymaga wydłużenia procesu pielęgnacji elementów cienkościennych, a zastosowana metoda umożliwia oszacowanie „równoważnej dojrzałości” w obniżonej temperaturze oraz niezbędnego czasu osiągnięcia przez beton wymaganej wytrzymałości.
- 2) W przypadku betonowania elementów masowych obniżona temperatura jest szczególnie korzystna bowiem zmniejsza gradienty temperatury w betonie co ogranicza możliwość pojawienia się rys. Na podstawie pomiarów ciepła hydratacji można przewidywać wzrost temperatury w elemencie betonowym.
- 3) Zastosowanie kalorymetrii izotermicznej w oceny wpływu domieszek pozwala na przewidywanie ich zgodności z wybranym cementem, także w obniżonych temperaturach.

Podziękowania

Serdeczne podziękowania składam Panu Profesorowi Lechowi Czarneckiemu za cenne uwagi w trakcie pracy nad tym artykułem.

Literatura / References

1. Czarnecki L., Kurdowski W. „Future developments in concrete” Developments in the formulation and reinforcement of concrete. 13 s. 270-284, Cambridge 2008.
2. PN-EN 934-2+A1:2012 - Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Część 2: Domieszki do betonu -- Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie wersja angielska”.

The selected examples of interaction of admixture based on lignosulfonates with cements presented graphically prove that the acceleration of the hydration process takes place at the temperature reduced to 0°C, as compared with cement without an admixture (Fig. 10 and 12).

5. Summary

On the basis of the experimental results the following conclusions can be drawn:

- 1) The heat of hydration at different temperatures give the possibilities to assess the degree of cement hydration and thus the concrete strength. The decrease of concrete hardening temperature causes the need of curing period elongation of thin walls elements. This method gives the possibility to assess the “equivalent maturity” at lower temperature and the needed time for development by concrete required strength
- 2) In the case of concreting of massive elements the temperature lowering has positive impact, because it decreases the temperature gradients in concrete which is practically eliminating the possibility of cracks formation. On the basis of hydration heat measurements the temperature increase in concrete elements can be assessed.
- 3) Applying the isothermal calorimetry for the admixtures influence evaluation permits to evaluate the compatibility with chosen cement, also at low temperature.

3. Łukowski P., „Domieszki do zapraw i betonów” Polski Cement, Kraków 2003.
4. Nocuń-Wczelik W. „Oddziaływanie wybranych domieszek do betonu na szybkość hydratacji cementu” XII Sympozjum Naukowo-Techniczne Reologia w Technologii Betonu, Gliwice 2010, s 79-91.
5. Grzeszczyk S., Janowska-Renkas E., „Wpływ superplastyfikatorów o różnym mechanizmie działania na właściwości zaczynów i zapraw cementowych.” XLVII Konferencja Naukowa Krynica 2001, s. 321-330.
6. Łukowski P., „Znaczenie chemii budowlanej w technologii betonu – osiągnięcia i perspektywy” Konferencja Dni Betonu Wisła 2014 s. 447-456
7. Kurdowski W., The problem of compatibility of admixture with cement, another approach, Cement Wapno Beton **77**, 296-305 (2010).
8. Młodecki J., Czamarska D., „Wpływ mrowczanu wapniowego na twardnienie betonu.” XXVII Konferencja naukowa KILiW PAN i KN PZITB Krynica 1981, Tom 4.
9. Aitkin P.C., Admixtures: Essential Components of Modern Concrete, Cement Wapno Beton **73**, 277-284 (2006).
10. Qinwu Xu, Jiong Hu, J. Mauricio Ruiz, Kejin Wang, Zhi Ge “Isothermal calorimetry tests and modeling of cement hydration parameters.” Thermo-chimica Acta 499, 91–99 (2010).
11. Xueyu Pang, Dale P. Bentz, Christian Meyer, Gary P. Funkhouser, Robert Darbe, “A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry”, Cem. Concr. Comp. **39**, 23–32 (2013).
12. Kurdowski W., „Chemia cementu i betonu” SPC i PWN, Kraków 2010.
13. Taylor H.F.W., Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
14. Neville A.M., Właściwościbetonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.