

Wpływ szkła wodnego potasowego na proces hydratacji cementu portlandzkiego

Influence of the potassium water glass on Portland cement hydration

1. Wstęp

W świecie obserwuje się wzrost zapotrzebowania na szkło wodne w technologiach wytwarzania materiałów budowlanych (1-4). Stosowanie dodatku szkła wodnego w produkcji kompozytów cementowych nie jest w Polsce problemem nowym, aczkolwiek stan badań i zastosowań praktycznych jest stosunkowo wąski. Znane jest głównie szkło wodne sodowe.

Badania i wykorzystanie szkła wodnego potasowego w technologii cementu i betonu są w Polsce słabo rozwinięte. Wynikało to z profilu zakładów produkcyjnych wytwarzających głównie szkło wodne sodowe. Pojawienie się na rynku szkła wodnego potasowego i możliwość stosowania tego materiału jako domieszki do betonu uzasadnia celowość podjęcia badań mających na celu wyjaśnienie wpływu tego dodatku na hydratację cementu.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wpływu domieszki szkła wodnego potasowego na hydratację zaczynu cementowego. Przeprowadzono badania składu fazowego i mikrostruktury zaczynów oraz składu chemicznego cieczy wypełniającej pory w zaczynie.

2. Część doświadczalna

2.1. Zakres i metody badań

W celu określenia wpływu szkła wodnego potasowego na proces hydratacji cementu portlandzkiego przeprowadzono następujące badania: składu fazowego i mikrostruktury zaczynów po określonych czasach hydratacji oraz składu chemicznego cieczy wypełniającej pory.

Do badań zastosowano cement portlandzki o wysokiej wytrzymałości i małej zawartości alkaliów CEM I 52,5N NA, zawierający 9% C_3A i 0,51% Na_2O_e oraz szkło wodne potasowe R25. Badano zaczyny cementowe z dodatkiem 2, 4 i 8% szkła wodnego potasowego (5). Badano zaczyny o stałym współczynniku $w/c = 0,5$, w którym uwzględniano wodę wprowadzaną z domieszką szkła wodnego. Skład fazowy produktów hydratacji badano za pomocą dy-

1. Introduction

The increase of the use of water glass in the technology of building materials production has been observed (1-4). The application of water glass in the production of cement composites is not a new problem in Poland while the field of studies and application is relatively narrow. Sodium water glass has been the most popular one.

The research and application of potassium water glass in the technology of concrete in Poland is weekly developed. It was linked with the industry which produced mainly sodium water glass. The appearance of potassium water glass on the market and the possibility of using it as a concrete admixture contributes to the study of influence of this addition on the hydration of cement.

In this paper the results of investigation of influence of potassium water glass on the hydration of cement are presented. The phase composition and microstructure of cement paste as well as the pore liquid were investigated.

2. Experimental part

2.1. Materials and methods

High strength Portland cement with small alkali content, i.e. CEM I 52,5N NA, was used. In this cement the content of C_3A was 9% and Na_2O_e was 0,51%. Potassium water glass R25 was used and cement pastes with the addition of 2, 4 and 8% of this admixture were studied (5). All cement pastes had $w/c = 0,5$ and the water of water glass was included. X-ray and DTA/TG analysis were used to study the paste phase composition. The microstructure of the paste was analyzed by SEM and the composition of the liquid phase was determined using the ICP Plasma 400 spectrometer by Perkin-Elmer.

2.2. Study of phase composition of cement paste with admixture of potassium water glass

2.2.1. XRD

The cement paste was examined by XRD after 1, 2, 7 and 28 days of hydration. The results are given in table 1 and some X-ray pat-

fraktometrii rentgenowskiej oraz analizy termicznej (DTA/TG). Badania mikrostruktury zaczynów obejmowały obserwacje mikrostruktury za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Skład fazy ciekłej badano wykorzystując spektrometr emisyjny ICP Plasma 400 firmy Perkin-Elmer, o bardzo niskiej granicy oznaczalności pierwiastków.

2.2. Badania składu fazowego zaczynu cementowego z dodatkiem szkła wodnego potasowego

2.2.1. Analiza rentgenograficzna

Badania rentgenograficzne objęły zaczyny cementowe po 1, 2, 7 i 28 dniach hydratacji. Zmiany składu fazowego zaczynów z dodatkiem szkła wodnego zestawiono w tabelicy 1. Wybrane dyfraktogramy przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Analiza danych zamieszczonych w tabelicy 1 wykazuje, że dodatek szkła wodnego potasowego nie zmienia jakościowo produktów hydratacji badanego cementu (rysunki 1 i 2).

We wszystkich zaczynach po 1 dniu hydratacji występują duże ilości ettringitu, a po 2 dniach również monosiarczan wapniowy (rysunki 1 i 2). Fazy te występują również w późniejszych okresach twardnienia we wszystkich zaczynach, niezależnie od do-

Tabela 1

FAZY WYSTĘPUJĄCE W ZACZYNACH CEMENTOWYCH OZNACZONE RENTGENOGRAFICZNIE

Dodatek szkła wodnego, % mas.	Skład fazowy cementu	Skład fazowy zaczynów*, po czasie hydratacji, dni			
		1	2	7	28
Bez dodatku	alit, belit, C ₃ A, C ₄ AF, anhydryt	ettringit, C ₃ A	ettringit, monosiarczan, C ₃ A	ettringit, monosiarczan, C ₃ A	ettringit, monosiarczan
2					
4					

*We wszystkich badanych zaczynach występowały fazy mineralne klinkieru: alit i belit oraz portlandyt Ca(OH)₂. Fazy te pominięto więc w tabelicy.

datku szkła wodnego potasowego (tabela 1). Analiza dyfraktogramów wskazuje na pewne różnice w intensywności refleksów Ca(OH)₂. W początkowym okresie hydratacji intensywność linii portlandytu jest mniejsza w próbkach z dodatkiem szkła wodnego potasowego (rysunki 1 i 2). Zmiany zawartości tej fazy potwierdzono w oparciu o ilościowe badania termogravimetryczne (punkt 2.2.2).

2.2.2. Analiza termiczna

Do oceny ilościowej stopnia hydratacji cementu z domieszką szkła wodnego potasowego wykorzystano badania termogravimetryczne. Z krzywych TG obliczano zawartość wodorotlenku wapnia i wody związanej w uwodnionych krzemianach i glinożelazianach wapniowych. Ilość Ca(OH)₂ obliczono z sumy efektów dehydratacji Ca(OH)₂ i rozkładu kalcytu występującego w zaczynach jako pro-

terns are presented in figures 1 and 2. The data (table 1) show that the addition of potassium water glass did not change the qualitative phase composition of the paste. In all pastes after 1 day of hydration large quantities of ettringite are present (figure 1), and after 2 days also monosulphate appears (figure 2). These phases remain in the paste also after a longer period of independent hardening of the admixture quantity (table 1). The X-ray pattern examination shows that some differences in the intensity of reflections of portlandite can be seen. In early hydration this intensity is lower in the samples with the admixture (figure 1 and 2). The changes in the content of this phase are also confirmed thermogravimetrically (part 2.2.2).

Table 1

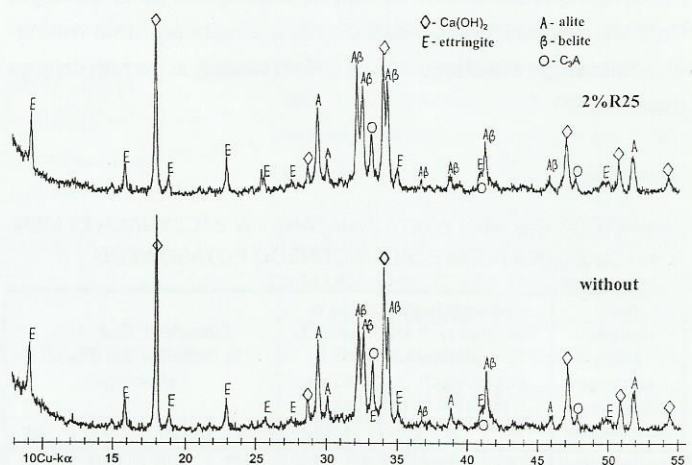
X-RAY. QUALITATIVE PHASE COMPOSITION OF CEMENT PASTE*

Water glass Admixture % mass	Days of hardening			
	1	2	7	28
Without	ettringite, C ₃ A	ettringite, monosulphate, C ₃ A	ettringite, monosulphate, C ₃ A	ettringite, monosulphate,
2				
4				

* Alite, belite and portlandite were present in all pastes.

2.2.2. Thermal analysis

Thermogravimetry was applied to determine the degree of cement hydration with the admixture of potassium water glass. The bound water was calculated from the mass degrees in the temperature ranging from 20°C to 420°C (6), and the calcium hydroxide content in the temperature ranging from 420°C to 550°C to which the recalculated mass loss, corresponding to calcite was added (550°C – 800°C). The re-



Rys. 1. Dyfraktogramy zaczynów po 1 dniu twardnienia

Fig. 1. X-ray patterns of pastes after one day of hardening

dukt karbonatyzacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ilości związanej wody w uwodnionych krzemianach i glinożelazianach obliczano z ubytku masy badanych próbek w zakresie temperatur od 20°C do 420°C (6).

Wyniki oznaczeń zawartości wody związanej i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ podano w tabelicy 2. Badania DTA nie wykazały zmian jakościowych w składzie fazowym produktów hydratacji w zaczynie z dodatkiem szkła wodnego potasowego.

Wyniki TG zestawione w tabelicy 2 wykazały, że w produktach hydratacji cementu portlandzkiego z dodatkiem szkła wodnego potasowego zmienia się zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zaczyny z dodatkiem szkła wodnego potasowego mają mniejszą zawartość wodorotlenku wapniowego o 1,5-2% w stosunku do cementu bez domieszki (tablica 2). Dotyczy to zarówno zaczynów po krótkim (1, 2 dni) jak i dłuższym (7, 28 dni) okresie hydratacji (tablica 2).

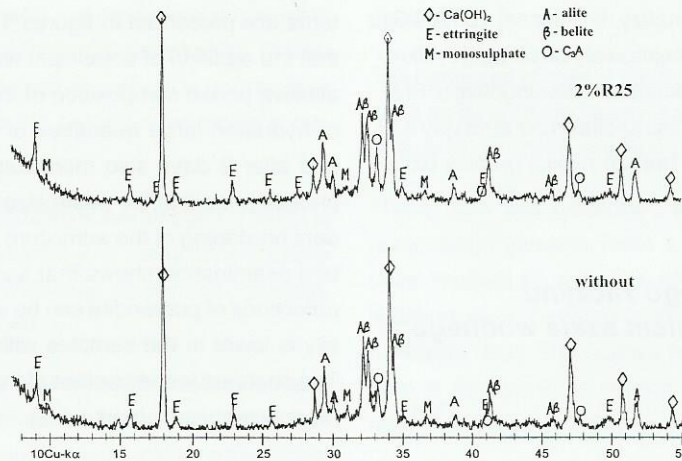
W związku z tym, że $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest produktem hydrolizy faz krzemianowych, głównie alitu, spadek zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynach po 1 i 2 dniach hydratacji, zawierających szkło wodne potasowe, powinien być związany z odpowiednio niższym stopniem przereagowania cementu. Spadki zawartości wodorotlenku wapniowego w zaczynach z dodatkiem szkła wodnego potasowego nie korelują z ilością wody związanej w uwodnionych krzemianach i glinożelazianach wapniowych (tablica 2). Ilość wody związanej w zaczynach ze szkłem wodnym jest większa od oznaczeń kontrolnych w zaczynach bez domieszki (tablica 2). Badania rentgenograficzne XRD po określonych czasach hydratacji wykazują, że na dyfraktogramach nie występują różnice w intensywności refleksu alitu (rysunki 1 i 2).

Przedstawione zależności wydają się wskazywać na to, że część $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z hydrolizy alitu może ulegać w obecności szkła wodnego potasowego związaniu w fazę C-S-H według schematycznego równania (7):

Tablica 2

ZAWARTOŚĆ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ I WODY ZWIĄZANEJ W ZACZYNACH CEMENTOWYCH Z DODATKIEM SZKŁA WODNEGO POTASOWEGO

Ilość dodatku szkła wodnego potasowego, % masowe	Ilość wody związanej w uwodnionych krzemianach i glinożelazianach wapniowych, % masowe, po dniach hydratacji:				Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$, % masowe, po dniach hydratacji:			
	1	2	7	28	1	2	7	28
Bez dodatku	8,6	11,0	11,8	15,0	12,5	16,0	18,4	20,2
2	9,5	11,1	12,3	15,4	10,3	13,9	17,5	19,4
4	9,6	11,3	12,4	18,1	10,3	13,4	15,6	19,1



Rys. 2. Dyfraktogramy zaczynów po 2 dniach twardnienia
Fig. 2. X-ray patterns of pastes after two days of hardening

sults of these measurements are presented in table 2. These results show that in these pastes with the admixture the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is smaller by about 1.5–2% as compared to the samples without the admixture. It is true for all paste samples, regardless the time of hardening.

Because $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is the product of hydrolysis of silicate phases, principally of alite, the lower content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ should be correlated with the lower degree of hydration of cement. However, there

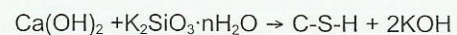
is no correlation of the lower content of calcium hydroxide of cement paste with the quantity of bound water (table 2). The content of bound water in the paste with the addition of potassium water glass is higher than in the paste without the admixture. Also the X-ray patterns do not show any differences in intensity of alite pe-

Table 2

CONTENT OF BOUND AND $\text{Ca}(\text{OH})_2$ IN CEMENT PASTE WITH ADMIXTURE OF POTASSIUM WATER GLASS

Water glass Admixture % mass	Bound water, % mass				$\text{Ca}(\text{OH})_2$, % mass			
	After hardening, days							
	1	2	7	28	1	2	7	28
Without	8.6	11.0	11.8	15.0	12.5	16.0	18.4	20.2
2	9.5	11.1	12.3	15.4	10.3	13.9	17.5	19.4
4	9.6	11.3	12.4	18.1	10.3	13.4	15.6	19.1

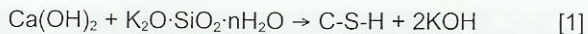
aks (figure 1 and 2). These results seem to indicate that calcium hydroxide from alite hydrolysis can react with potassium water glass with C-S-H formation according to the schematic formula (7):



The occurrence of this process explains the smaller content of calcium hydroxide in cement pastes, independently of the higher content of bound water in samples with admixture.

2.3. Microstructure of cement pastes

In cement pastes without the admixture the dense C-S-H phase, big crystals of portlandite as well as small ettringite needles can be seen (figure 3 and 4). This picture is also found in the samples with the admixture, ettringite needles seem to be larger (figure 5 and 6). Portlandite can be found in great pores (figure 7). Additionally, long syngenite needles can be found (figure 8 and 9). Syngenite was found after the first and second day of hydration, always in the presence of portlandite. Syngenite was not found in the samples after a longer time of hydration. According to SEM observation the admixture of potassium water glass accelerates the formation of ettringite (figure 5 and 6) (8).



Przebieg reakcji [1] wyjaśnia mniejszą zawartość wodorotlenku wapniowego pomimo większej zawartości wody związanej w zaczynach z domieszką szkła wodnego potasowego niż w zaczynach bez domieszki.

2.3. Obserwacje mikrostruktury zaczynów

Obserwacje objęły zaczyny cementowe z dodatkiem szkła wodnego potasowego po 1, 2 i 28 dniach twardnienia. Zmiany mikrostruktury zaczynów z dodatkiem szkła wodnego potasowego przedstawiają fotografie na rysunkach 3-9.

W zaczynach bez dodatku szkła wodnego występują amorficzne formy fazy C-S-H (rysunki 3, 4). Występuje również dużo pseudoheksagonalnych, dobrze wykształconych kryształów portlandytu oraz bardzo małe kryształy ettringitu (rysunek 3).

W zaczynach z dodatkiem szkła wodnego potasowego po 1 i 2 dniach hydratacji obserwujemy słupkowe kryształy ettringitu, otoczone matrycą z bezpostaciowej fazy C-S-H (rysunki 5 i 6). W zaczynach z dodatkiem szkła wodnego występuje portlandyt w postaci dobrze wykształconych kryształów, głównie w przestrzeniach porów (rysunek 7). Obok portlandytu stwierdzono obecność syngenitu, w postaci długich iglastych kryształów (rysunki 8 i 9). Syngenit występuje po 1 i 2 dniach hydratacji, zawsze w obecności portlandytu. Fazy tej nie stwierdzono po dłuższych okresach twardnienia.

Badania SEM wykazały, że dodatek szkła wodnego potasowego przyspiesza powstawanie ettringitu, który przyjmuje postać słupkowych kryształów (rysunki 5 i 6) (8).



Rys. 3. Zaczyn bez dodatku, po 2 dniach twardnienia. Widoczna zbita faza C-S-H oraz kryształy portlandytu. Poza tym w lewym górnym rogu widoczne pręciki ettringitu

Fig. 3. Paste without admixture after 2 days of hardening. Dense C-S-H phase and column conglomerate of

The increase of solubility of calcium sulphate in the presence of potassium ions from water glass leads to the oversaturation of the solution towards syngenite which forms long needles (figure 8 and 9) (9). The high concentration of sulphate ions in the solution influences also the formation of larger study crystals of ettringite.

2.4. Composition of liquid phase

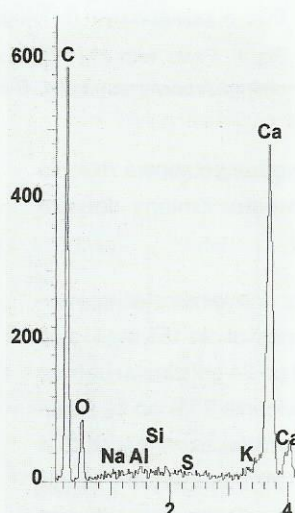
For the liquid phase analysis the suspension of cement in water was prepared with w/c = 10. The suspension was started in tight polyethylene containers which were placed on the jolting table. After the expected period the solution was sipped (drained) by the glass filter G-4. The solution was analyzed for K, Na, Ca, Si, S and the results were recalculated for oxides. The results are presented in tables 3-6.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD FAZY CIEKŁEJ W ZAWIESINIE CEMENTOWEJ BEZ DODATKU
SOLUTION COMPOSITION OF CEMENT SUSPENSION WITHOUT ADMIXTURE

Składnik Component	Zawartość składnika, mg/l po czasie hydratacji Content of component mg/l after hydration time							
	10 min	30 min	1h	2h	4h	8h	16h	24h
Na ₂ O	15,1	28,9	41,9	58,2	58,9	79,7	143,7	158,6
K ₂ O	154,7	179,1	266,0	317,2	308,4	321,5	432,5	422,3
CaO	363,7	415,2	416,2	748,0	787,2	851,8	804,6	763,7
SiO ₂	11,1	13,5	13,9	5,7	2,5	1,2	1,2	1,2
SO ₃	498,6	566,2	819,9	1623,3	1032,2	932,7	225,5	151,2

From the comparison of the concentration of some ions in the solution it is evident that the addition of potassium water glass change the composition of the liquid phase. These changes cover all the elements under examination.



In the solution of cement suspension in water without the admixture the concentration of potassium in the first minutes of hydration is about 155 mg/l and increases systematically to 422 mg/l after 24 hours (table 3). In the liquid phase is therefore dissolved: after 10 minutes 30% and after 24 hours of hydration 83% of total content of potassium in cement. The situation is similar in the case of sodium. The content of sodium in the solution is 8% after 10 minutes and 88% after 24 hours of hydration of total content of sodium in cement.

The concentration of sulphate ions in the solution reaches its maximum

Zgodnie z danymi literaturowymi (9) wzrastająca rozpuszczalność siarczanu wapniowego w obecności jonów potasu wprowadzonych z dodatkiem szkła wodnego potasowego prowadzi do przesylenia roztworu jonami siarczanowymi i przy dużym stężeniu jonów potasu dochodzi do krystalizacji z fazy ciekłej syngenitu $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rysunki 8 i 9). Duże przesylenie fazy ciekłej jonami siarczanowymi sprzyja także powstawaniu słupkowych kryształów ettringitu.

2.4. Badania składu chemicznego fazy ciekłej

Badania składu chemicznego fazy ciekłej objęły zaczyny z dodatkiem 2%, 4% i 8% szkła wodnego potasowego R25. Badania składu chemicznego fazy ciekłej przeprowadzono po 10 i 30 minutach oraz po 1, 2, 4, 8, 16 i 24 godzinach hydratacji zawiesiny o stosunku w/c 10.

Cement odważano w szczelnie zamykanych pojemnikach z polietylenu i następnie dodawano wody lub mieszaniny wody i szkła wodnego. Próbkę umieszczano na stoliku potrząsalnym w celu zmniejszenia aglomeracji cząstek, występującej zwłaszcza w pierwszych minutach hydratacji. Po przewidzianym czasie fazę ciekłą odsączano na sączku szklanym G-4, używając w tym celu pompki próżniowej. W oddzielonej fazie ciekłej oznaczono zawartości pierwiastków: K, Na, Ca, Si, S. Uzyskane wyniki przeliczono na tlenki oznaczanych pierwiastków, a więc odpowiednio: K_2O , Na_2O , CaO , SiO_2 , SO_3 . Otrzymane wyniki składu chemicznego fazy ciekłej zamieszczono w tablicach 3–6.

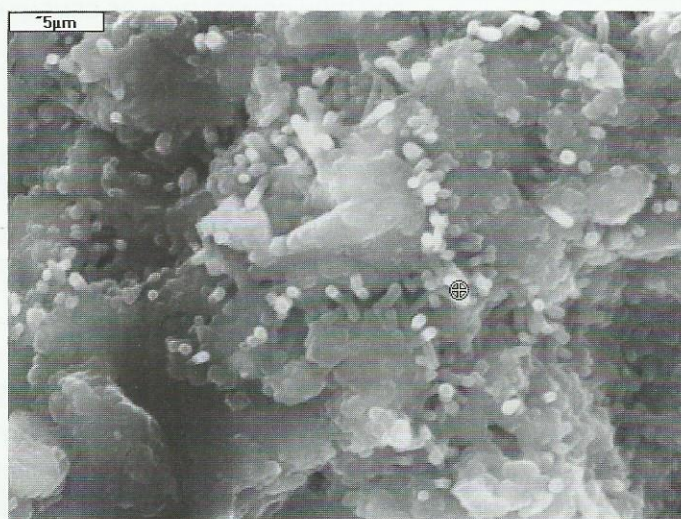
Porównując poziom stężeń jonów w fazie ciekłej zaczynu cementowego po tym samym czasie hydratacji bez dodatku i z dodatkiem szkła wodnego potasowego można stwierdzić, że szkło wodne potasowe zmienia skład fazy ciekłej hydratyzującego cementu. Zmiany dotyczą wszystkich analizowanych pierwiastków.

W fazie ciekłej zawiesiny cementowej bez domieszki stężenie potasu w pierwszych minutach hydratacji wynosi około 155 mg/l i systematycznie wzrasta do wartości 422 mg/l po 24 godzinach (tablica 3). Do fazy ciekłej przechodzi więc odpowiednio 30% po 10 minutach i 83% po 24 godzinach hydratacji całkowitej zawartości K_2O w cemencie. Podobnie jak w przypadku K_2O obserwujemy ciągły wzrost koncentracji Na_2O w fazie ciekłej zawiesiny cementu bez dodatku. Zawartość kationów sodowych w roztworze wynosi 8,3% po 10 minutach i 88% po 24 godzinach hydratacji całkowitej zawartości Na_2O w cemencie.



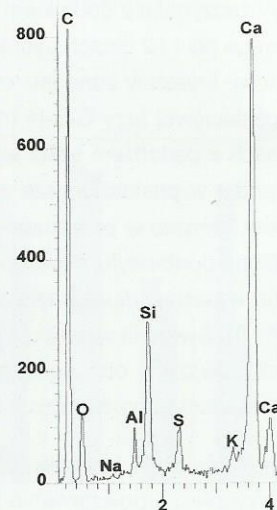
Rys. 4. Zaczyn bez dodatku, po 28 dniach twardnienia. Widoczna żelowa faza C-S-H oraz ettringit

Fig. 4. Paste without admixture after 28 days of hardening. Gel C-S-H phase and ettringite



Rys. 5. Zaczyn z dodatkiem 2% szkła wodnego potasowego R25 po 2 dniach twardnienia. Wynik analizy EDS w zaznaczonym na fotografii punkcie potwierdza obecność ettringitu. Faza C-S-H daje silne tło

Fig. 5. Paste with 2% of potassium water glass admixture after 2 days of hardening. EDS analysis of ettringite, background of C-S-H matrix



after 2 hours of hydration (1633 mg/l of SO_3), which corresponds to the dissolution of anhydrite (table 3). The content of sulphate in the solution corresponds to the dissolution of about 65% of SO_3 and the remaining quantity is in the not dissolved anhydrite and combined in the hydration products, mainly in ettringite.

The concentration of calcium in the solution increases during 8 hours of hydration, reaching in this period the level of 852 mg/l and then decreases successively (table 3). On the other hand, the concentration of silica in the solution is very small on the level of trace in all examined periods.

The addition of potassium water glass increases logically the concentration of K^+ in the solution. The content of this cation calculated as the sum of K_2O introduced with 8% of water glass and ori-

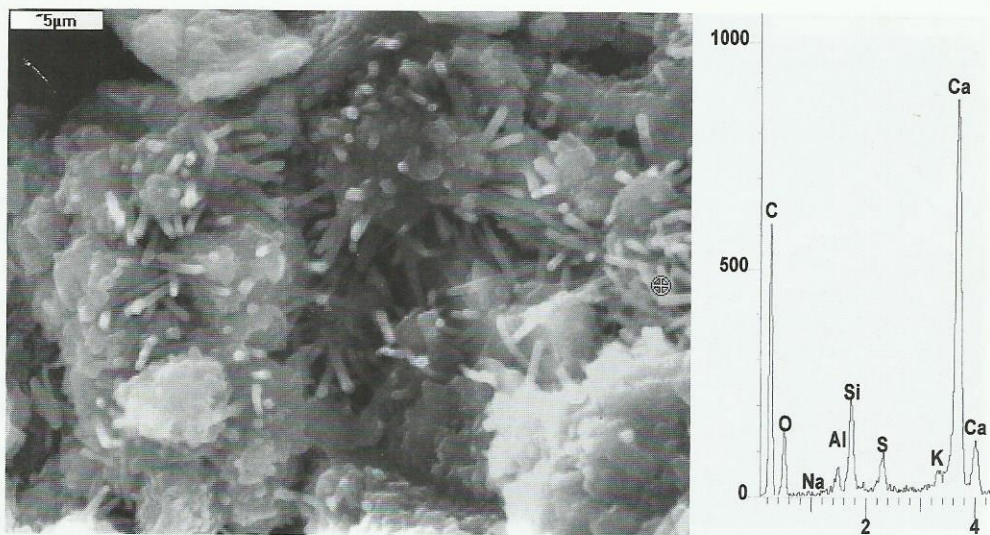
Zawartość jonów siarczanowych w fazie ciekłej zawiesiny cementu bez dodatku osiąga maksimum po około 2 godzinach hydratacji (1623,3 mg SO_3/l), co jest związane z rozpuszczaniem się anhydrytu (tablica 3). W fazie ciekłej po 2 godzinach hydratacji jest więc około 65% SO_3 , natomiast resztę stanowi suma SO_3 w anhydrycie, który nie uległ rozpuszczeniu, i jonów siarczanowych związanych w produktach hydratacji, to jest w ettringicie.

Zawartość jonów wapniowych w fazie ciekłej zawiesiny cementu bez dodatku wzrasta przez pierwszych 8 godzin hydratacji osiągając w tym czasie wartość 852 mg/l i następnie powoli spada (tablica 3). Natomiast stężenie krzemionki w fazie ciekłej zawiesiny cementu bez dodatku jest śladowe we wszystkich okresach hydratacji.

Dodatek szkła wodnego potasowego do zawiesiny cementu powoduje wzrost stężenia potasu w fazie ciekłej. Wraz ze wzrostem ilości dodatku szkła wodnego stężenie potasu w fazie ciekłej wzrasta (tablice 4–6).

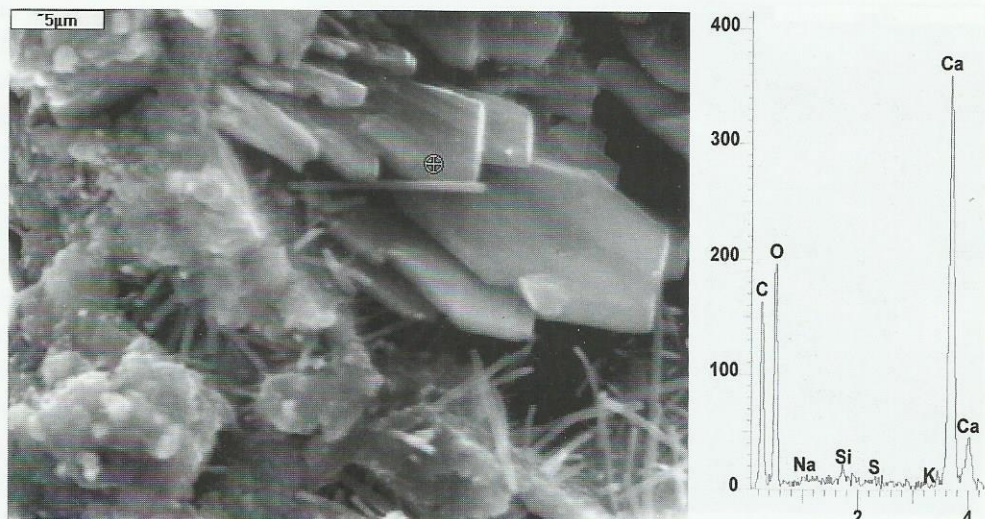
Porównując poziom stężenia potasu w fazie ciekłej zawiesiny cementu bez dodatku i z dodatkiem 8% szkła wodnego potasowego oraz z teoretycznym stężeniem, obliczonym jako suma K_2O wprowadzanego z tą ilością dodatku i pochodzącą z cementu po odpowiednim czasie hydratacji można stwierdzić, że pewna ilość potasu zostaje związana w powstających produktach hydratacji (rysunek 10). Produktem wiążącym jony potasu może być syngenit.

Dodatek szkła wodnego potasowego do zawiesiny cementu zmienia stężenie jonów Ca^{2+} w fazie ciekłej, w porównaniu do stężenia w fazie ciekłej zawiesiny cementu bez dodatku (tablice 4–6). W początkowym okresie, do 8 godzin hydratacji, stężenie Ca^{2+} w fazie ciekłej zawiesiny cementu z dodatkiem szkła wodnego jest wyraźnie niższe od zawartości tych jonów w roztworze bez domieszki. Obserwuje się wyraźne minimum koncentracji Ca^{2+} po 1 godzinie hydratacji. Tak małe stężenie wapnia w tym czasie może być związane z powstawaniem syngenitu, a także z wpływem KOH. Po tym okresie hydratacji stężenie jonów wapnia wzrasta, osiągając po 8 godzinach, w przypadku dodatku 2% wartość zbliżoną do stężenia w przypadku cementu bez dodatku, to jest 800 mg CaO/l . Nato-



Rys. 6. Zaczyn z dodatkiem 4% szkła wodnego potasowego R25 po 28 dniach twardnienia. Zbita faza C-S-H oraz słupkowe kryształy ettringitu z analizą EDS. Silne tło od fazy C-S-H

Fig. 6. Paste with 4% addition of potassium water glass after 28 days of hardening. Dense C-S-H matrix and study ettringite crystals with EDS analysis

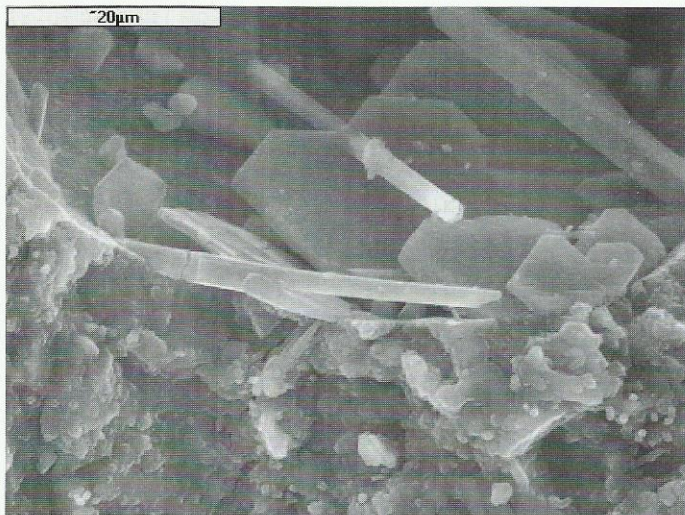


Rys. 7. Zaczyn z dodatkiem 2% szkła wodnego potasowego R25 po 28 dniach twardnienia. Widoczna zbita faza C-S-H, ettringit oraz kryształy portlandytu

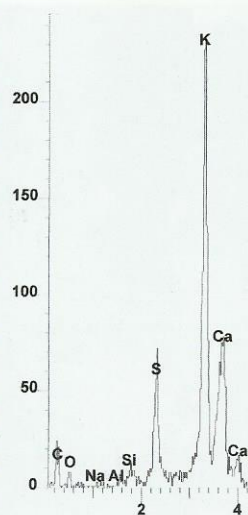
Fig. 7. Paste with 2% addition of potassium water glass after 28 days of hardening. Dense C-S-H matrix, portlandite and ettringite

ginating from cement is larger than the quantity found in the solution (fig. 10). It means that a part of potassium is combined with the hydrates. One of these hydrates can be syngenite.

The addition of potassium water glass to the suspension of cement in water changes the concentration of Ca^{2+} in the solution compared with the suspension without the admixture (tables 4–6). With the admixture the concentration of Ca^{2+} is evidently smaller after 1 hour of hydration, which is caused by the formation of syngenite and by the presence of KOH. After 8 hours in case of 2% addition of water glass, the concentration of calcium increases reaching the level close to the concentration in the solution without the admixture, i.e. about 800 mg/l of CaO . However, in the case of higher addition of water glass, the concentration of Ca^{2+} is lower.



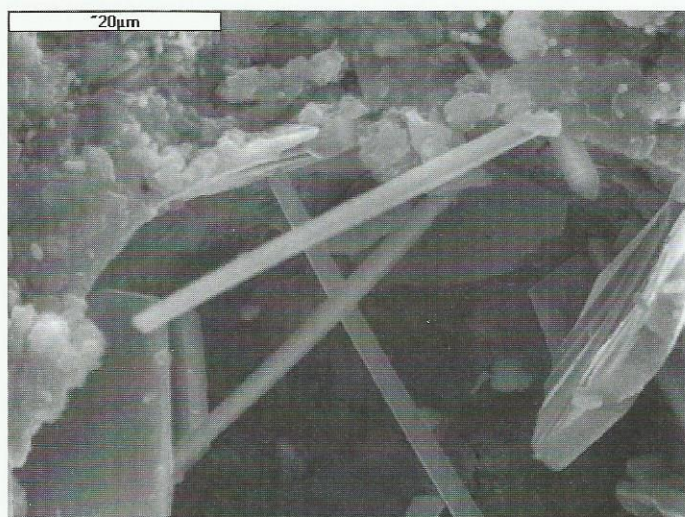
Rys. 8. Zaczyn z dodatkiem 4% szkła wodnego potasowego R25 po 1 dniu twardnienia. Wynik analizy EDS w zaznaczonym punkcie potwierdza obecność syngenitu. Widoczne są także kryształy portlandytu
Fig. 8. Paste with 4% addition of potassium water glass after 1 day of hydration. Syngenite crystals and portlandite



The changes of silica concentration in the solution are particularly interesting. In the first hour of hydration the concentration of silica in the solution is large which is due to, without any doubt the addition of water glass. After 1 hour an abrupt decrease of concentration takes place. After 4 hours the concentration of silica in solution is lower than 15 ppm. After 8 hours there are traces of silica 1-2 ppm similarly, as in the samples without the admixture. These changes of concentration of silica seem to indicate that after 1 hour of hydration the reaction of silica introduced to the samples with water glass with lime takes place with the formation of C-S-H.

The addition of potassium water glass changes the concentration of sulphate ions. In the first minutes of hydration the clear increase of concentration of SO_4^{2-}

ions occurs (tables 4-6). A larger addition of water glass causes a larger increase of concentration of sulphate ions. The maximum concentration of these ions takes place after 30 minutes of hydration. In case of 4% and 8% addition of water glass the concentration of SO_4^{2-} is 72% and 93% of the total content in cement, respectively. The concentration of sulphate ions in the solution of suspension of cement without the admixture is in the same time of hydration, evidently smaller, and it is equal to 566 mg/l (table 3). The changes of SO_4^{2-} ions concentration under the influence of the admixture quantity can be explained by the increasing solubility of calcium sulphate in the presence of potassium ions. The high concentration of sulphate and potassium ions exceeds the solubility product of syngenite and causes the crystallization of this phase. The decrease of potassium ions in the solution confirms this explanation. Crystals of syngenite were found under SEM.



Rys. 9. Zaczyn z dodatkiem 4% szkła wodnego potasowego R25 po 2 dniach twardnienia. Widoczny syngenit w sąsiedztwie kryształów portlandytu
Fig. 9. Paste with 4% addition of potassium water glass after 2 days of hydration. Syngenite crystals and portlandite

A larger addition of potassium water glass accelerates also the formation of ettringite (8). In case of 8% addition the SO_4^{2-} concentra-

miast przy większym dodatku szkła wodnego stężenie jonów wapnia jest mniejsze.

Zmiany stężenia krzemionki w fazie ciekłej cementu z dodatkiem szkła wodnego są szczególnie interesujące. W pierwszej godzinie hydratacji obserwuje się bardzo duże stężenie SiO_2 w fazie ciekłej. SiO_2 przechodzi do roztworu niewątpliwie ze szkła wodnego potasowego. Po 1 godzinie hydratacji następuje gwałtowny spadek zawartości krzemionki. Po 4 godzinach zawartość krzemionki w fazie ciekłej cementów z dodatkiem szkła wodnego potasowego jest mniejsza od 15 ppm. Po 8 godzinach oznaczono śladowe ilości SiO_2 , 1-2 ppm, podobnie jak w przypadku cementu bez dodatku. Takie zmiany zawartości SiO_2 pozwalają przypuszczać, że po 1 godzinie hydratacji zach-

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD FAZY CIEKŁEJ W ZAWIESINIE CEMENTOWEJ Z DODATKIEM 2% SZKŁA WODNEGO POTASOWEGO R25

SOLUTION COMPOSITION OF CEMENT SUSPENSION WITH 2% ADDITION OF POTASSIUM WATER GLASS R25

Składnik Component	Zawartość składnika, mg/l po czasie hydratacji:							
	Content of component mg/l after hydration time							
	10 min	30 min	1h	2h	4h	8h	16h	24h
Na ₂ O	24,1	32,2	30,7	64,5	83,1	113,8	124,2	140,1
K ₂ O	235,0	348,8	320,3	460,0	607,9	634,4	537,7	535,3
CaO	284,2	262,9	234,1	459,9	662,2	789,6	798,9	762,9
SiO ₂	216,8	182,7	205,5	29,0	0,8	0,7	1,0	1,1
SO ₃	694	946,7	713,3	1079,2	1561,4	948,7	425,1	23,9

dzi reakcja wiązania krzemionki wprowadzanej ze szkłem wodnym w słabo rozpuszczalny żel fazy C-S-H.

Obecność szkła wodnego potasowego w zawieszynie cementu z wodą zmienia także stężenie jonów siarczanowych. W pierwszych minutach hydratacji następuje w fazie ciekłej wyraźny wzrost stężenia jonów SO_4^{2-} (tablice 4–6). Większy dodatek szkła wodnego powoduje zwiększenie stężenia jonów SO_4^{2-} . Maksymalna zawartość tych jonów występuje po 30 minutach hydratacji. Przy dodatku 4 i 8% szkła wodnego potasowego zawartość SO_3 wynosi po tym okresie odpowiednio 1787,1 i 2316,3 mg/l (tablice 4 i 5) co stanowi odpowiednio 71,5% i 92,7% całkowitej zawartości SO_3 w cemencie. Stężenie SO_3 w cemencie bez dodatku jest w tym okresie kilkakrotnie niższe i wynosi 566 mg/l (tablica 3). Zmiany stężenia jonów SO_4^{2-} w fazie ciekłej w zależności od ilości szkła wodnego potasowego można tłumaczyć, zgodnie z danymi literaturowymi (9), wzrastającą rozpuszczalnością siarczanu wapniowego w obecności jonów potasu wprowadzonych z dodatkiem szkła wodnego. Tak duże przesylenia roztworu jonami siarczanowymi przy dużym stężeniu jonów potasu prowadzi do krystalizacji syngenuitu $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$. W wyniku powstawania syngenuitu następuje spadek zawartości jonów siarczanowych w fazie ciekłej po 30 minutach hydratacji. Powstawanie tej soli podwójnej potwierdzają opisane wyżej zmiany stężenia jonów potasowych w fazie ciekłej zawiesziny cementu z dodatkiem szkła wodnego potasowego. Obecność syngenuitu wykazały także wcześniejsze obserwacje pod skaningowym mikroskopie elektronowym.

Duży dodatek szkła wodnego potasowego przyspiesza również tworzenie się ettringitu. Przy zawartości 8% dodatku maksymalne stężenie SO_3 po 30 minutach wynoszące 2316,3 mg/l spada gwałtownie do wartości 900 mg/l po 2 godzinach, to jest poniżej koncentracji jonów siarczanowych w fazie ciekłej cementu bez dodatku.

3. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Szkło wodne potasowe ma duży wpływ na hydratację cementu portlandzkiego.
2. Szkło wodne potasowe dodane do zaczynów i zapraw cementowych reaguje z jonami wapniowymi z hydrolizy alitu. W wyniku tej reakcji powstaje faza C-S-H (równanie [1]).
3. Dodatek szkła wodnego potasowego przyspiesza powstawanie ettringitu, który przyjmuje postać słupkowych kryształów (rysunki 5 i 6).
4. Dodatek szkła wodnego potasowego powoduje przesylenie roztworu jonami potasu, co prowadzi do krystalizacji syngenuitu.

Table 5 / Tablica 5

SKŁAD FAZY W ZAWIESINIE CEMENTOWEJ Z DODATKIEM 4% SZKŁA WODNEGO POTASOWEGO R25

SOLUTION COMPOSITION OF CEMENT SUSPENSION WITH 4% ADDITION OF POTASSIUM WATER GLASS R25

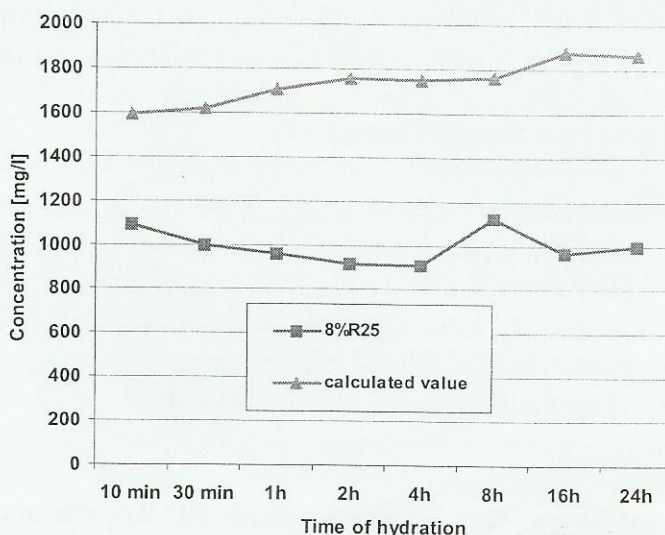
Składnik Component	Zawartość składnika, mg/l po czasie hydratacji							
	Content of component mg/l after hydration time							
	10 min	30 min	1h	2h	4h	8h	16h	24h
Na ₂ O	41,5	46,1	33,9	45,3	55,9	93,0	116,0	146,4
K ₂ O	632,8	644,4	563,2	600,6	705,4	641,7	681,3	693,9
CaO	306,2	354,1	185,6	357,7	472,5	754,7	776,7	735,9
SiO ₂	73,3	85,8	136,5	63,0	14,5	1,8	1,0	1,1
SO ₃	1785,5	1787,1	602,5	887,3	568,0	441,1	387,4	192,9

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD FAZY CIEKŁEJ W ZAWIESINIE CEMENTOWEJ 8% SZKŁA WODNEGO POTASOWEGO R25

SOLUTION COMPOSITION OF CEMENT SUSPENSION WITH 8% ADDITION OF POTASSIUM WATER GLASS R25

Składnik Component	Zawartość składnika, mg/l po czasie hydratacji							
	Content of component mg/l after hydration time							
	10 min	30 min	1h	2h	4h	8h	16h	24h
Na ₂ O	50,9	43,2	45,7	31,8	40,7	98,2	121,7	134,6
K ₂ O	1093,0	999,6	958,0	914,3	909,0	1123,1	966,6	994,1
CaO	351,4	269,8	166,2	172,9	514,3	720,4	711,4	698,6
SiO ₂	27,6	33,7	98,5	89,4	6,6	1,3	1,5	1,6
SO ₃	2119	2316,3	2179,5	891,9	920	1020,9	627,0	442,1



Rys. 10. Obliczona i oznaczona ilość potasu w fazie ciekłej z dodatkiem 8% szkła wodnego potasowego R25

Fig. 10. Calculated and experimental quantity of potassium in the solution with 8% of potassium water glass R25

Literatura / References


1. S. Peukert, Cementy powszechnego użytku i specjalne, Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000.
2. S. Roy, S. Chandra, S. K. Bandopadhyay, S. N. Ghosh, CCR, t. 28, nr 7, 1049 (1998).
3. G. W. Groves, CCR, t. 21, nr 1, 201 (1991).
4. Ju. P. Karnachow, W. W. Szarowa, Stroit. Mater., nr 11, 14 (1994).
5. S. Peukert, T. Baran, Proc. 4th Ceramic Conference, t. 80, 651-656, Zakopane 2003.
6. W. Kurdowski, Materiały konferencyjne, Szkoła Analizy Termicznej, 273-297, Zakopane 1996.
7. W. Kurdowski, Informacja ustna.
8. T. Baran, Wpływ szkła wodnego potasowego na proces hydratacji cementu portlandzkiego, rozprawa doktorska, AGH Kraków, 2004.
9. W. Kurdowski, Chemia cementu, PWN, Warszawa 1991.

tion that achieves 2316 mg/l after 30 minutes fell down to 900 mg/l after 2 hours. i.e. to the lower level than the concentration of these ions in the suspension of cement without the addition.

3. Conclusions

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

1. Potassium water glass has an evident influence on cement hydration.
2. This admixture reacts in cement paste with calcium hydroxide, forming C-S-H phase.
3. The addition of potassium water glass leads to the transitory forming of syngenite.
4. The addition of potassium water glass accelerates the forming of ettringite.



VAUTID[®]
fights wear

Wydłużenie żywotności z VAUTID

VAUTID[®] to nowoczesna technologia przeciw ścieraniu. Dzięki jej zastosowaniu możliwe jest kilkukrotne obniżenie kosztów eksploatacji elementów maszyn i urządzeń podatnych na zużycie ścierne, temperaturę oraz korozję.

Oferujemy: elektrody otulone, druty proszkowe, płyty warstwowe oraz odlewy.

Wykonujemy usługi napawania, oraz montujemy u klienta elementy z płyt warstwowych VAUTID[®]. Oferujemy również doradztwo w zakresie doboru odpowiedniej technologii VAUTID[®].

Równocześnie proponujemy:

- Remonty maszyn i urządzeń w zakładach przemysłowych wszelkich branż, a szczególnie w zakładach cementowych, chemicznych, materiałów budowlanych.
- Elementy stalowe maszyn i urządzeń (przenośniki, wentylatory, cyklony, zbiorniki, kompensatory, przewody rurowe, stożki, kolana, kominy, podesty, galerie i inne).
- Konstrukcje stalowe budowlane (hale, wiaty, konstrukcje dachowe) wraz z montażem.
- Usługi sprzętowe – dźwigi 40 t, 8 t.



"Remur-Rudniki" Sp. z o.o. ul. Mstowska 10 A, 42-240 Rudniki k/Częstochowy

tel./fax (034) 320 1206, tel. 321 0316, 321 0341, www.remur-rudniki.pf.pl,
e-mail: remurrudniki@onet.pl