

Wpływ wybranych domieszek chemicznych na szybkość hydratacji i mikrostrukturę zaczynu cementowego

Effect of admixtures on the rate of hydration and microstructure of cement paste

1. Wprowadzenie

Domieszki do betonu można zaliczyć do największych osiągnięć innowacyjnych w budownictwie XX wieku. Specyfikacja domieszek, które są przedmiotem normy EN 934:2002, obejmuje wiele rodzajów substancji, kontrolujących w sposób selektywny bądź kompleksowy właściwości świeżej mieszanki betonowej i/lub stwardniałego betonu. Kluczową rolę pełnią pośród nich domieszki redukujące zawartość wody i znacznie redukujące zawartość wody popularnie określane jako plastyfikatory i superplastyfikatory. Modyfikują one w pierwszej kolejności urabialność mieszanki betonowej, a w dalszej kolejności wytrzymałość i trwałość materiału (1, 2). Klasyfikacja, natura fizykochemiczna, sposób działania reduktorów wody zostały omówione w wielu pracach (3, 4). Poprawienie wymienionych cech betonu dokonuje się w następstwie uszczelnienia mikrostruktury przy zmniejszonej zawartości wody. W przypadku wielu domieszek poprawiających urabialność mieszanki dochodzi jednakże do spowolnienia hydratacji w stadium początkowym, w wyniku oddziaływania powierzchniowego związków wielkocząsteczkowych, do których zalicza się superplastyfikatory nowej generacji, z zaburzeniem hydrolizy spoiwa i krystalizacji produktów hydratacji (5).

Ogólny pogląd na skalę zmian szybkości procesów zachodzących w zaczynie daje metoda kalorymetryczna (6), której wyniki można zinterpretować w oparciu o znajomość układów modelowych czy materiałów o znanych właściwościach. Tak zwany okres uśpienia na tej krzywej odpowiada etapowi poprzedzającemu początek wiązania.

Przebieg wiązania i twardnienia zaczynu jest pochodną zjawisk zachodzących w fazie ciekłej, polegających na rozpuszczaniu (a ściślej hydrolizie) wyjściowych faz bezwodnych do uzyskania stanu nasycenia, a następnie przesylenia względem produktów hydratacji. Zjawiska te poprzedzają zarodkowanie hydratów – początkowy etap krystalizacji, co wiąże się ze spadkiem koncentracji jonów. Procesy te można monitorować w sposób ciągle metodą konduktometryczną, poprzez pomiar przewodnictwa zawiesiny spoiwowej w wodzie (6).

1. Introduction

Concrete admixtures are among the most important innovations in 20th century civil engineering. In the European Community countries they are the subject of EN 934:2002 standard. Their specification covers a huge number of substances which affect the properties of fresh and/or hardened concrete. They can modify selectively or in a complex way the processes occurring in hardened concrete material. The so-called water reducers (plasticizers and superplasticizers) play a key role as workability controlling agents and subsequently affect strength and durability characteristics of material (1, 2). Their classification, physicochemical properties and interaction with cement paste were discussed in several papers (3, 4). Better parameters of concretes with these admixtures can be attributed to the more compact, dense microstructure, being the consequence of reduced water content. However, in many cases the hampering of hydration process in the presence of admixture takes place at early age, due to the phenomena occurring on the surface of hydrating grains in the presence of macromolecular compounds (the new generation of superplasticizers) (5).

The calorimetric method gives a general view on the processes occurring in hydrating cement paste (6). The results can be easily explained basing on the knowledge relating to the model systems or to the materials previously well examined. The so-called dormant period corresponds to the initial setting preceding stage.

Setting and hardening of cement paste are a “derivative” of reactions occurring in the liquid phase where the dissolution (hydrolysis) of initial anhydrous material leads to the saturation and supersaturation. This leads to the nucleation of hydration products and their crystallization. Then the concentration of particular ions in the liquid phase falls down. All the process can be monitored continuously by means of conductivity measurements, performed on hydrating cement suspension (6).

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i metody badań

W pracy zastosowano próbki cementów portlandzkich typu CEM I 42,5R; CEM I 42,5N – HSR/NA; CEM I 52,5N-NA; CEM II/B-S 32,5R, pochodzące od różnych producentów. W dalszej części pracy opisy będą zawierały typ i klasę cementu. Jako domieszki chemiczne wprowadzono: plastyfikator na bazie lignosulfonianu (PIs), superplastyfikator polikarboksylanowy (SPc), środek napowietrzający bezchlorkowy (NP). Podane w nawiasach oznaczenia posłużą do opisu wykresów. Domieszki redukujące zawartość wody wykazują również łagodne działanie napowietrzające. W części badań zastosowano też pył krzemionkowy (PK).

Pomiary ciepła hydratacji przeprowadzono w mikrokalorymetrze różnicowym (skonstruowanym w Instytucie Chemii Fizycznej PAN). Próbki do badań kalorymetrycznych przygotowywano w postaci zaczynów o współczynniku $w/c = 0,5$. W badaniach konduktometrycznych posłużono się zestawem złożonym z czujnika, przyrządu pomiarowego i mieszadła magnetycznego. Pomiarom poddawano zawiesiny z dziesięciokrotnym nadmiarem wody w stosunku do masy cementu. Niektóre próbki zaczynów poddano obserwacjom mikrostruktury w elektronowym mikroskopie skaningowym FEI-nanonova.

2.2. Wyniki badań

Wyniki badań kalorymetrycznych, w postaci serii krzywych $dQ/dt = f(t)$, przedstawiono na rysunkach 1-4. Wartości ciepła wydzielonego po określonym czasie twardnienia obliczano za pomocą programu komputerowego i podano w tabeli 1.

Jak wynika z przedstawionego na rysunku 1 zestawienia krzywych kalorymetrycznych, domieszka napowietrzająca i redukująca zawartość wody mogą intensyfikować wydzielanie ciepła, a więc proces hydratacji; potwierdzają to wartości ciepła wydzielonego w kalorymetrze po 24h i 41h od zarobienia spoiwa wodą. Niewątpliwie oddziaływanie fizykochemiczne zastosowanych domieszek poprawia penetrację wody w warstwach przypowierzchniowych spoiwa i proces rozpuszczania/wytrącania.

Cement portlandzki o małej zawartości C_3A i alkaliów również podlega modyfikującemu działaniu domieszek; wszystkie badane domieszki zwiększają ciepło hydratacji nawet o ponad 10%, a więc intensyfikują proces. Można jedynie zauważyć, że w przypadku plastyfikatora lignosulfonianowego następuje wydłużenie początkowego etapu uśpienia, podczas gdy

2. Experimental

2.1. Materials and methods

The following cement samples were used: CEM I 42,5R; CEM I 42,5N – HSR/NA; CEM I 52,5N-NA; CEM II/B-S 32,5R; there were commercial products from different producers (further in this work only the type and class of cement will be given). The following chemical admixtures were taken into account: plasticizer (PIs), polycarboxylate superplasticizer (SPc), air-entraining agent (NP). Silica fume (SP) was also used as an additive. The water reducer reveal also a slightly air-entraining action.

Rate of heat evolution was investigated with help of differential microcalorimeter BMR (from Institute of Physical Chemistry – Polish Academy of Science). The samples were prepared at $w/c = 0,5$. In the conductivity measurements, performed on stirred suspensions with $w/c = 10$, the simple conductometer was used. Some selected pastes were observed under the scanning electron microscope FEI – nanonova.

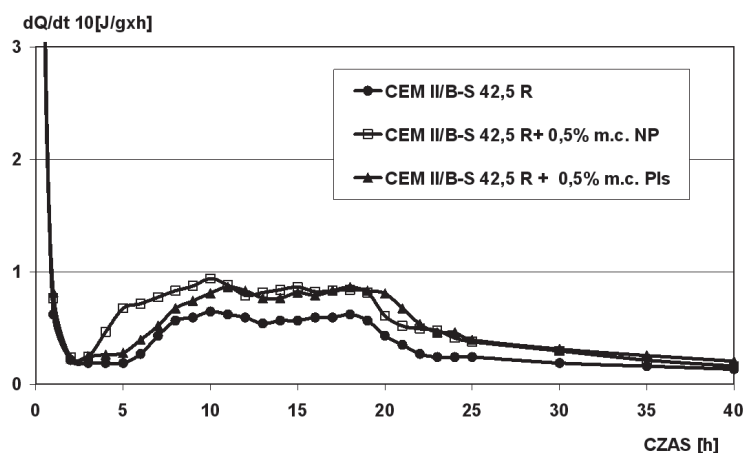
2.2. Results

The results of calorimetric measurements in the form of $dQ/dt = f(t)$ curves are plotted in Figs 1 - 4. The calculated total heat evolved values are given in Table 1.

As one can see in Fig.1, both the air-entraining and water reducing admixtures can intensify heat evolution, and presumably the cement hydration itself; the heat evolved values after 24h and 41h are also higher. The physicochemical impact of admixtures results in better penetration of water in surface layers of cement grains and subsequently the dissolution/precipitation is more effective.

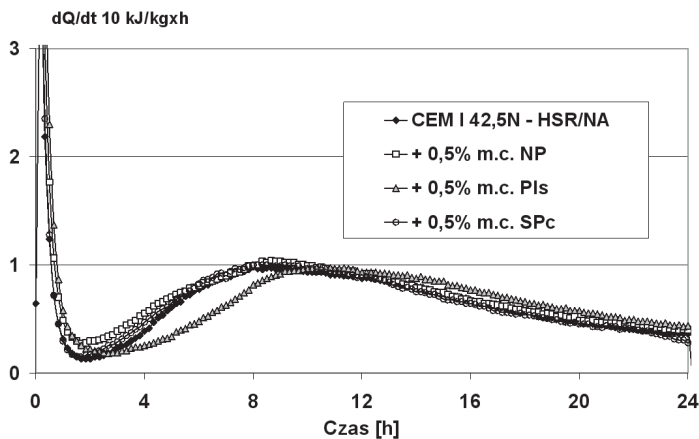
Portland cement with low C_3A and alkali content (N-NA) is also susceptible on the effect of admixtures; in the presence of admixtures the heat evolved values are about 10% higher; it means that the hydration is accelerated. It can be seen that for the paste with lignosulphonate plasticizer the so-called dormant period is longer.

In the presence of the other admixtures the course of heat evolution is not changed practically. The mixtures of cement with silica fume, hydrated with superplasticizer were examined in the next series of experiments. The hydration of cement CEM I 42,5R, active, with high early strength is accelerated strongly at silica fume additive. The heat evolved increases when the superplasticizer is used; however the expected elongation of induction period occurs. Simultaneous application of



Rys. 1. Krzywe kalorymetryczne cementu portlandzkiego żużlowego hydratyzującego z domieszką napowietrzającą (NP) i z plastyfikatorem (PIs)

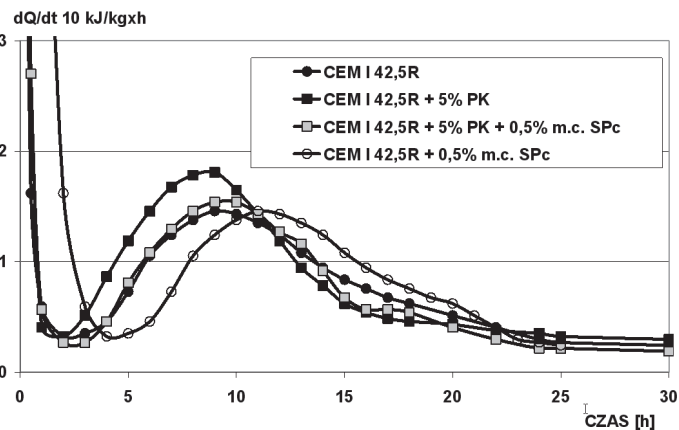
Fig. 1. Calorimetric curves of Portland cement hydrated with air-entraining admixture (NP) and plasticizer (PIs)



Rys. 2. Krzywe kalorymetryczne cementu portlandzkiego hydratyzującego z domieszką napowietrzającą (NP), plastyfikatorem (Pls) i z superplastyfikatorem (SPc)

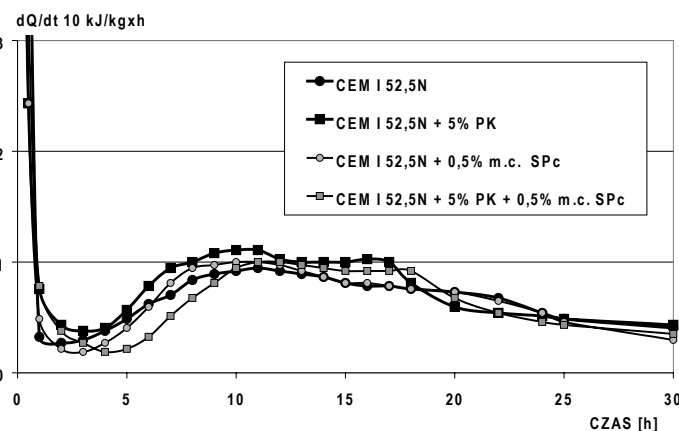
Fig. 2. Calorimetric curves of Portland cement hydrated with air-entraining (NP) admixture, plasticizer (Pls) and superplasticizer (SPc)

pozostałe domieszki praktycznie nie zmieniają przebiegu szybkości wydzielania ciepła. Kolejne serie badań dotyczyły mieszanek cementów z pyłem krzemionkowym i domieszką superplastyfikatora. Hydratację cementu CEM I 42,5R, a więc bardzo aktywnego, o wysokiej wytrzymałości wczesnej, wyraźnie przyspieszył dodatek mikrokrzemionki; intensyfikacja procesu w sensie zwiększenia ilości wydzielonego ciepła nastąpiła też w obecności superplastyfikatora, z zachowaniem jednakże wydłużonego etapu uśpienia, co jest efektem spodziewanym. Łączne działanie domieszki i pyłu poskutkowało zmniejszeniem ilości ciepła w porównaniu do ilości odpowiadającej mieszaninie cementu z pyłem. Niewątpliwie ma tu miejsce częściowa dezaktywacja pyłu poprzez adsorpcję domieszki. Podobnie kształtują się zmiany szybkości wydzielania ciepła i ilości ciepła w przypadku cementu CEM I 52,5N-NA, który to cement jest ze swej natury nieco mniej aktywny w początkowych



Rys. 3. Krzywe kalorymetryczne cementu portlandzkiego z dodatkiem pyłu krzemionkowego i superplastyfikatora

Fig. 3. Calorimetric curves of Portland cement with silica fume and superplasticizer



Rys. 4. Krzywe kalorymetryczne cementu portlandzkiego z dodatkiem pyłu krzemionkowego i superplastyfikatora

Fig. 4. Calorimetric curves of Portland cement with silica fume and superplasticizer

Tablica 1 / Table 1

ZESTAWIENIE WARTOŚCI CIEPŁA HYDRATACJI

HEAT OF HYDRATION

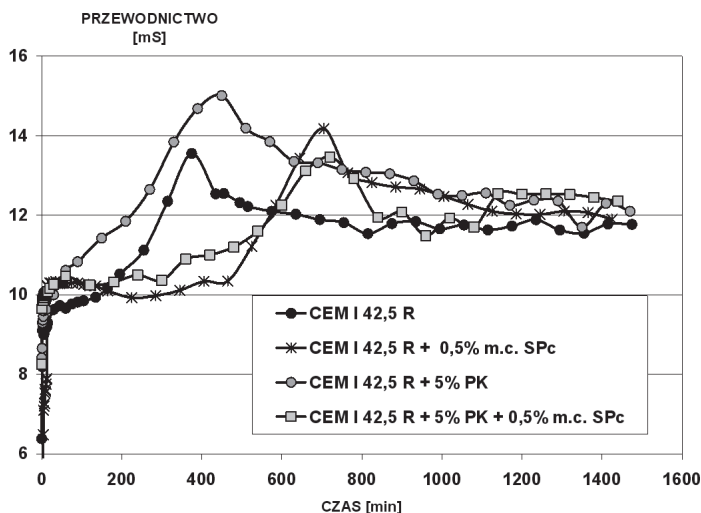
| Nr serii * Series no* | Spoivo Cement (binder) | Domieszka Admixture | Q24h, kJ/kg | Q41h, kJ/kg** |
|--------------------------|---------------------------|------------------------|-------------|---------------|
| 1 | CEM II/B-S 32,5R | - | 131 | 162 |
| | | Pls | 177 | 228 |
| | | NP | 190 | 235 |
| 2 | CEM I 42,5N – HSR/NA | - | 161 | 203 |
| | | Pls | 179 | 226 |
| | | SPc | 170 | 214 |
| | | NP | 182 | 230 |
| 3 | CEM I 42,5R | - | 209 | 238 |
| | | SPc | 241 | 274 |
| | CEM I 42,5R + PK | - | 231 | 279 |
| | | SPc | 209 | 239 |
| 4 | CEM I 52,5N-NA | - | 197 | 267 |
| | | SPc | 186 | 239 |
| | CEM I 52,5N-NA + PK | - | 212 | 280 |
| | | SPc | 189 | 244 |

* - nr serii odpowiada numerowi rysunku przedstawiającego krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu

** - ciepło wydzielone po czasie wskazanym w normie PN-EN 196-8

silica fume and admixture brings about some reduction of heat as compared to the value for the cement + silica fume paste without admixture. The loss of activity may be caused by adsorption of admixture on very fine silica fume particles. Very similar results were produced for cement CEM I 52,5N-NA, of expected lower activity at very early age. Because of the low alkali content, silica fume does not affect the heat evolution process so significantly, as one could observe in case of cement CEM I 42,5R.

The conductivity measurements on the suspensions produced using CEM I 42,5R and CEM I 52,5N-NA put some more light on the mutual relations between the admixture and hydrating cement material (Fig. 5, 6). The



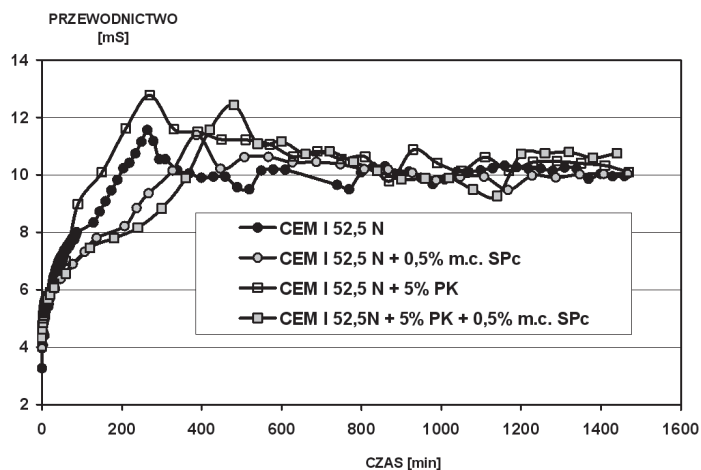
Rys. 5. Zmiany przewodnictwa właściwego zawiesin sporządzonych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R i pyłu krzemionkowego, z udziałem superplastyfikatora

Fig. 5. Conductivity of hydrating suspension produced from cement CEM I 42,5R silica fume and superplasticizer

godzinach hydratacji. Z uwagi na małą zawartość alkaliów pył krzemionkowy nie daje tak wyraźnej zmiany kinetyki wydzielania ciepła, jak to można stwierdzić dla cementu CEM I 42,5R.

Badania fazy ciekłej przeprowadzone dla zawiesin cementów CEM I 42,5R i CEM I 52,5N-NA dostarczają dodatkowych informacji o wzajemnych relacjach pomiędzy domieszką i hydratyzującymi spoiwami (rysunki 5 i 6). Przebiegi zmian przewodnictwa są tu typowe, z wyraźnym maksimum poprzedzającym intensywne wytrącanie hydratów z roztworu przesyconego. Spostrzeżenie, jakie nasuwa się w pierwszej kolejności dotyczy przewagi jonów/nośników prądu w zawiesinach z pyłem krzemionkowym. Obecność drobinek bezpostaciowej krzemionki przyspiesza hydrolizę krzemianów wapnia i zwiększa ich stężenie równowagowe w fazie ciekłej (amorficzna krzemionka ulega też rozpuszczeniu w alkalicznej fazie ciekłej zawiesiny cementu w wodzie). Domieszki jednakże zmniejszają wyraźnie stężenie nośników prądu, co może być wypadkową efektu zahamowania rozpuszczania spoiwa wskutek adsorpcji i zaburzenia nukleacji hydratów z tego samego powodu. Po zakończeniu etapu zarodkowania zawiesiny osiągną pewien stan równowagi, w którym stężenia sumy nośników wykazują zbliżony poziom. Jeżeli porówna się serie wyników dla cementów CEM I 42,5R i CEM I 52,5N-NA, to można zauważyć, co jest zrozumiałe, że w przypadku cementu o małej zawartości alkaliów analogiczne wartości przewodnictwa dla poszczególnych zawiesin są o około 2 mS mniejsze.

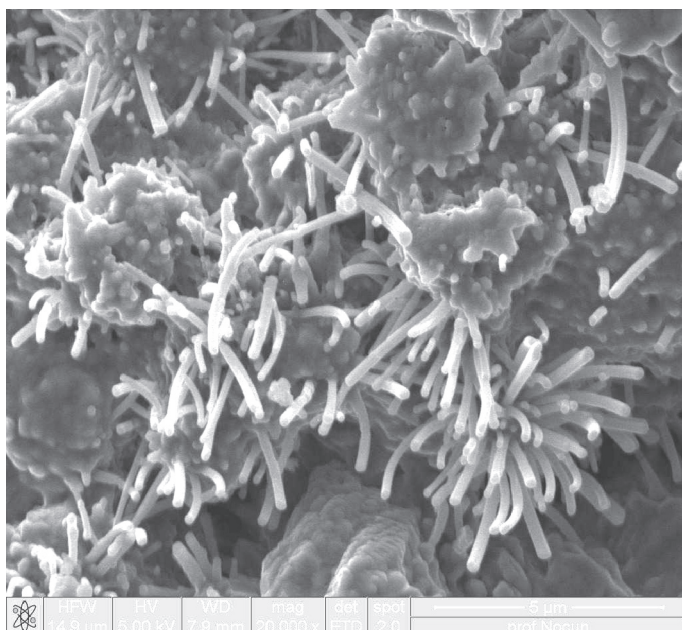
Przykładowe zdjęcia próbek zaczynów po 3 dniach twardnienia pokazano na rysunkach 7-12. Można zauważyć, że dominującym składnikiem jest faza C-S-H o zwartej budowie (ściśle przylegające do siebie drobne ziarenka) i to nie tylko w zaczynie z mikrokrzemionką, ale również w zaczynie z cementu portlandzkiego żużlowego. Obserwuje się też produkty włókniste i płytkowe (portlandyt).



Rys. 6. Zmiany przewodnictwa właściwego zawiesin sporządzonych z cementu portlandzkiego CEM I 52,5N-NA i pyłu krzemionkowego, z udziałem superplastyfikatora

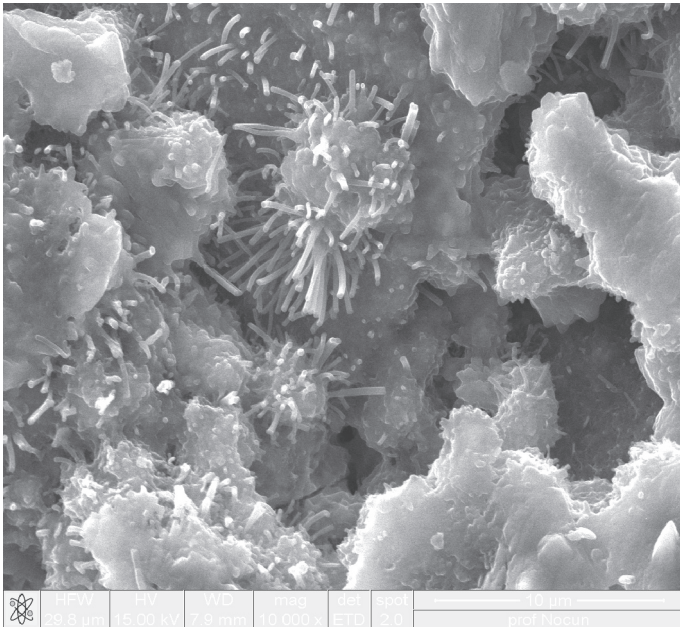
Fig. 6. Conductivity of hydrating suspension produced from cement CEM I 52,5N-NA, silica fume and superplasticizer

conductivity vs. time curves are typical with sharp peak followed by falling down part corresponding to the intensive precipitation of hydration products. In the suspensions with silica fume the higher conductivity is observed (high concentration of ions - currents carriers). In the presence of very fine silica fume particles the hydrolysis of calcium silicates is accelerated, as well as the equilibrium in the liquid phase changes toward the higher concentrations (silica particles dissolve in the highly alkaline liquid phase). However, in the suspensions with admixtures the concentrations are reduced; this may be the effect of slower dissolution because of the adsorption of admixtures on the grains and simultaneously disturbed nucleation. An equilibrium can be observed after nucleation within a few hours, where the conductivities (concentrations) exhibit similar level. One can notice that in case of low alkali ce-



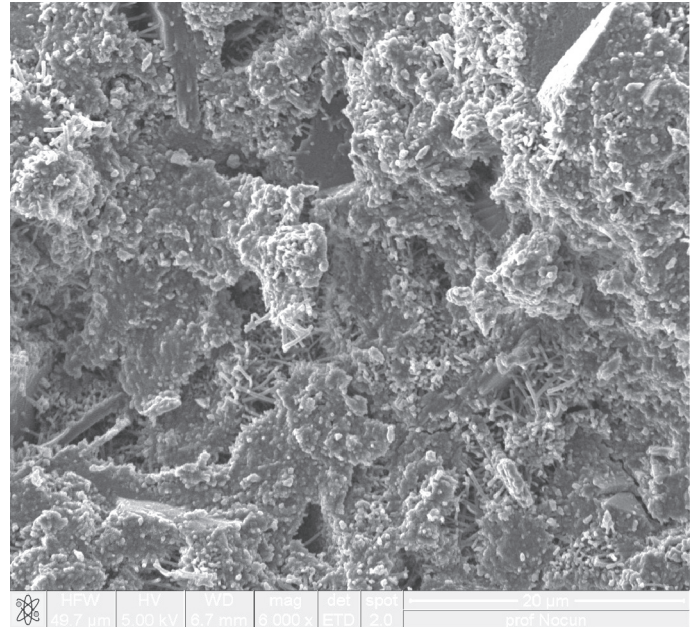
Rys. 7. Mikrostruktura zaczynu cementowego bez domieszki. Widoczne igły ettringitu i faza C-S-H

Fig. 7. Microstructure of cement paste with water. See ettringite needles and C-S-H



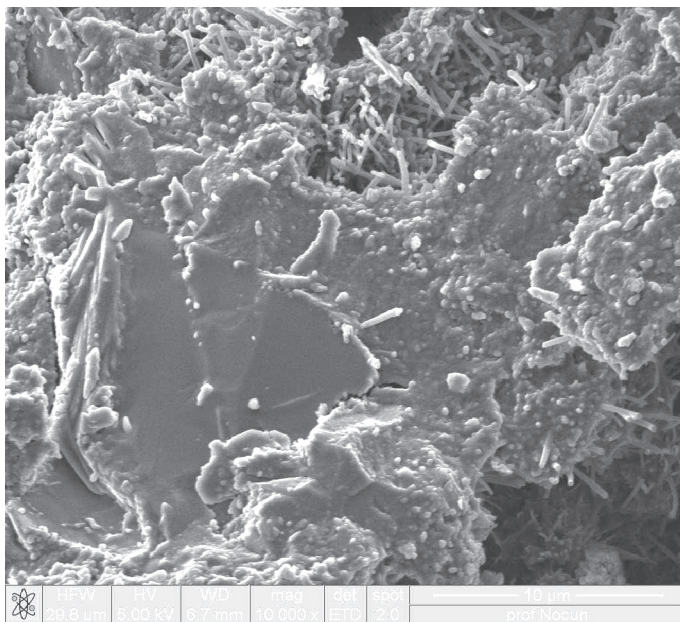
Rys. 8. Mikrostruktura zaczynu cementowego z żużlem bez domieszki. Widoczne igły ettringitu i grudki zwartej fazy C-S-H

Fig. 8. Microstructure of cement paste with water. See ettringite needles and agglomerates of dense C-S-H



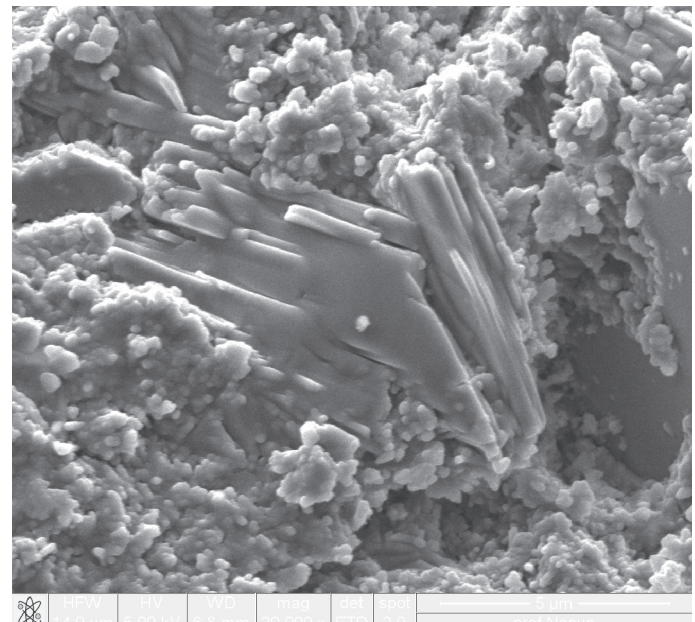
Rys. 9. Mikrostruktura zaczynu z cementu CEM II/B-S z upłynniaczem. Dominuje faza C-S-H; w porach – włóknisty ettringit

Fig. 9. Microstructure of CEM II/B-S with plasticizer. See C-S-H - main component and fibrous ettringite in the pores



Rys. 10. Mikrostruktura zaczynu z cementu CEM II/B-S z upłynniaczem. Widoczna faza C-S-H wokół ziarna żużla

Fig. 10. Microstructure of CEM II/B-S paste with superplasticizer. See slag grain surrounded by C-S-H



Rys.11. Mikrostruktura zaczynu cementowego z pyłem krzemionkowym i superplastyfikatorem. Widoczna faza C-S-H i płytki portlandytu

Fig. 11. Microstructure of cement paste with silica fume and superplasticizer. See C-S-H and plate-like Portlandite

3. Wnioski

1. Domieszki chemiczne modyfikują kinetykę hydratacji cementu. Efekt działania domieszek zależy od właściwości cementu (skład chemiczny/fazowy).
2. Domieszki o działaniu uplastyczniającym i napowietrzającym mogą przyspieszyć proces wydzielania ciepła w czasie 24h – 41h od zarobienia spoiwa wodą, co świadczy o przyspieszeniu hydratacji/twardnienia; wpływ ten jest widoczny szczególnie dla cementu CEM II/B-S.

ment the conductivities show lower values in all the suspensions; the difference is 2mS.

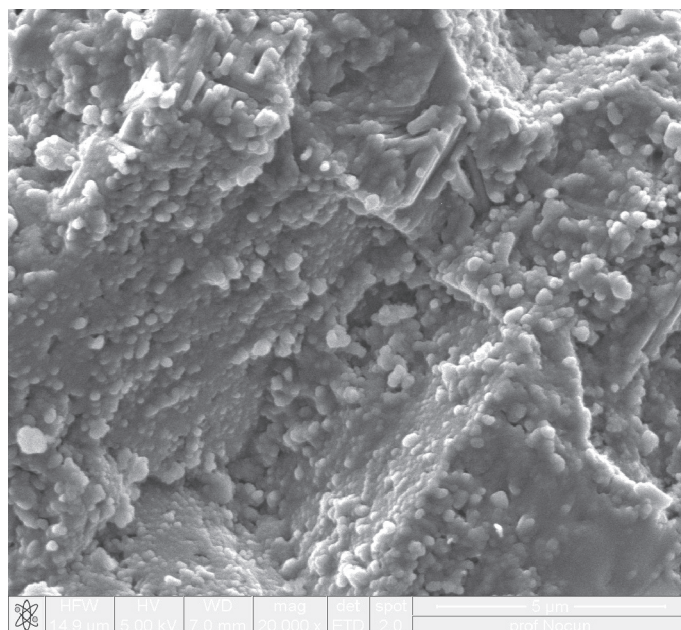
The examples of 3 days hardening pastes microstructure are presented as Figs. 7 – 11. One can see that the C-S-H product is a predominant component. This C-S-H is compact, dense, built of small, adjacent particles. These forms are present not only in pastes with microsilica. Incidentally the fibrous (ettringite) and plate-like (portlandite) products are observed.

3. Domieszka superplastyfikatora może spowalniać wydzielanie ciepła (wiązaną); efekt ten jest wyraźnie widoczny dla mieszanki cementu z pyłem krzemionkowym.
4. Domieszka superplastyfikatora modyfikuje szybkość rozkładu spoiwa pod wpływem wody i zarodkowanie hydratów; jest to działanie hamujące, które można przypisać oddziaływaniu powierzchniowemu i efektowi sterycznemu; zjawisko to ilustrują serie krzywych konduktometrycznych dla hydratyzujących zawiesin o $w/c = 10$.
5. Domieszki redukujące zawartość wody sprzyjają tworzeniu się fazy C-S-H o zwartej budowie.

Literatura / References

1. Domieszki do betonu, w: Budownictwo – Technologie – Architektura, numer specjalny, Polski Cement, 2003.
2. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Proc. of 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ed. V.M. Malhotra, ACI SP-217, Berlin 2003.
3. L. Kucharska, Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej, Cement-Wapno-Beton, VI/LXVIII, nr 2, 46-61, 2000.
4. P. Łukowski, Domieszki do zapraw i betonów, Polski Cement, Kraków 2003.
5. N. Spiratos, M. Pagé, N. Mailvaganam, V. M. Malhotra, Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice, Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Ottawa 2003.
6. W. Nocuń-Wczelik, Przyczynek do badań kinetyki i mechanizmu oddziaływania domieszek do betonu, Konferencja: Dni betonu – Tradycja i nowoczesność, 335 – 347, Wisła 2004.

Pracę wykonano w ramach działalności statutowej Katedry Technologii Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH (11.11.160.45). Autorki pragną podziękować Pani mgr inż. Judycie Tutak i Pani mgr inż. Annie Wcisło za pomoc w realizacji badań.



Rys.12. Mikrostruktura zaczynu cementowe-go z pyłem krzemionkowym i superplastyfikatorem. Widoczna faza C-S-H

Fig. 12. Microstructure of cement paste with silica fume and superplasticizer. See C-S-H

3. Conclusions

1. Water reducing and air-entraining admixtures affect the heat evolution on cement hydration, depending upon the chemical/phase composition of cement.
2. The water reducing and air-entraining admixtures can accelerate the heat evolution on hydration within the 24h – 41h period from mixing with water. It means that the hydration process is accelerated; this is visible particularly for cement CEM II/B-S.
3. The superplasticizing admixture can retard the heat evolution and consequently setting; this effect is clearly visible for pastes with silica fume.
4. The superplasticizing admixtures impact the decomposition of anhydrous material and nucleation of products because of the surface and steric interaction; this is well evidenced by conductometric measurements in cement – water suspension.
5. Water reducing admixtures promote the formation of compact, dense C-S-H