

TERMOKINETYCZNE ASPEKTY PROGNOZOWANIA EFEKTYWNOŚCI DOMIESZEK DO BETONU

Marek J. CIAK*

Wydział Geodezji, Inżynierii Przestrzennej i Budownictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
ul. Michała Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn

Streszczenie: Domieszki odgrywają znaczną rolę we współczesnej technologii betonu. Efektywne ich wykorzystanie jest jednak bardzo często utrudnione ze względu na złożony mechanizm oddziaływania na podstawowe stadia, takie jak: adsorpcja, rozpuszczanie, reakcje chemiczne i inne. Badania tych procesów jednoznacznie wskazują, że niezależnie od mechanizmów oddziaływania domieszek, wszystkie one wpływają na zmiany kinetyki przebiegu tych procesów, a tym samym na intensywność i wielkość efektów cieplnych. W oparciu o przeprowadzone badania opracowano podstawowe założenia i kryteria termokinetycznej oceny efektywności domieszek.

Słowa kluczowe: cement, domieszki, kompatybilność, ciepło hydratacji, kryteria efektywności.

1. Wprowadzenie

Betony nowej generacji są efektem rozwoju wiedzy technicznej, a jedną z podstawowych zasad wytwarzania takich betonów jest wykorzystanie efektywnych domieszek chemicznych i mineralnych dodatków (Neville, 2012; Kucharska, 2000).

Wielu autorów podkreśla, że osiągnięcie i utrzymanie na zadanym poziomie oczekiwanych efektów technologicznych w wielu przypadkach jest determinowane kompatybilnością systemu cement/domieszka. Niedocenianie czynnika kompatybilności, jako jednego z podstawowych przejawów technologicznej efektywności domieszek, może doprowadzić do negatywnych następstw (szybka utrata urabialności przez mieszankę, segregacja, opóźnienie przyrostu wytrzymałości) i obniżenia wskaźników ekonomicznych zastosowanej technologii. Kompatybilność cement/domieszka badana jest między innymi w powiązaniu składu i struktury domieszek (na przykład budowa i masa cząsteczkowa oligomerów) z zawartością w cementach C_3A , gipsu, alkaliów, stopniem jego rozdrobnienia (Aïtcin, 2000; Grabiec, 2001; Jolicoeur i Simard, 1998; Kucharska, 2000; Kurdowski, 2010b).

Trafny dobór domieszek i dodatków do betonu jest jednym z czynników decydujących o jakości mieszanki a po jej stwardnieniu – betonu. Problem ten szczególnie wyraźnie przejawia się w przypadku stosowania nowych superplastyfikatorów, na przykład na bazie karboksylowego estru akrylowego czy eteru polikarboksylowego i innych. Stosowanie tego typu domieszek

pozwala na obniżenie W/C mieszanki betonowej nawet o 40%. Mechanizm ich oddziaływania jest niezwykle złożony i nadal właściwie pozostaje w sferze hipotez (Mierzwa i Lenart, 1998; Comparet i in., 2000).

Mimo postępów nauki nie dopracowano się wystarczającego teoretycznego uzasadnienia problemu kompatybilności – przyczyny tego stanu należy szukać w złożoności procesów zachodzących podczas wiązania i twardnienia, których interpretację komplikuje wielokomponentowy skład cementu i domieszek. Ten fakt, w znacznej mierze, uzasadnia wykorzystanie fenomenologicznego podejścia do prognozowania efektywności domieszek stosowanych w celu racjonalnej modyfikacji betonu.

Formowanie reologicznych i mechanicznych właściwości systemów cementowych jest rezultatem złożonych procesów fizyko-chemicznych (reakcji na granicy faz, powstawania zarodków krystalizacji, dyfuzji, itp.) wykazujących wyraźnie energetyczny charakter. Charakter zależności heterogennych reakcji i zmiany stopnia hydratacji cementu są ściśle związane z kinetyką zmian właściwości systemów cementowych i w wielu przypadkach okazuje się zbieżny z zależnościami termokinetycznymi (Mchedlov-Petrosjan i in., 1984; Usherov-Marshak, 2002; Usherov-Marshak i in., 2003).

Domieszki wykorzystywane w technologii betonu, niezależnie od mechanizmu ich działania, zmieniają kinetykę hydratacji, szczególnie wczesnej (poprzez wpływ na elementarne stadia – zmaczanie, adsorpcję, reakcje chemiczne, krystalizację, itd.), co odzwierciedla się

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: mciak@uwm.edu.pl

w intensywności i czasie trwania mierzonych efektów cieplnych. Pozwala to na przyjęcie tezy, że kinetyczne, w tym i termokinetyczne, charakterystyki wczesnych stadiów hydratacji rozpatrywane z fizyko-chemicznego i fenomenologicznego punktu widzenia mogą stanowić podstawę oceny ich efektywności. Tym bardziej, że pomiary ciepła hydratacji wykorzystywane były w badaniach nad mechanizmami modyfikacji, wyjaśnieniem związków pomiędzy procesami hydratacji a zmianami właściwości modyfikowanych systemów cementowych, a także badaniach kompatybilności cementów i domieszek (Nocuń-Wczelik i Maziarz, 2012; Uszerow-Marszak, 2000; Jolicoeur i Simard, 1998).

Ten ostatni kierunek rozwija się dostatecznie szybko w związku z rozwojem technologii betonów typu HPS, SCC, RPC. Został nawet opracowany dokument normalizacyjny ASTM C 1679 *Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry*. Jednak możliwości analizy termokinetycznej nie są w tym przypadku w pełni. Częściowo z powodu braku termo-kinetycznych kryteriów kompatybilności domieszek i cementów.

2. Metodyka i wyniki badań

Podstawową bazą prowadzonych badań była analiza termokinetyczna, oparta na prawach termodynamiki (Gibbsa, Kirchhoffa, Arrheniusa) i kalorymetrii, stanowiących zbiór metod i środków pomiaru ilości ciepła i efektów cieplnych towarzyszących procesom, na przykład podczas formowania struktury w systemach zdyspergowanych.

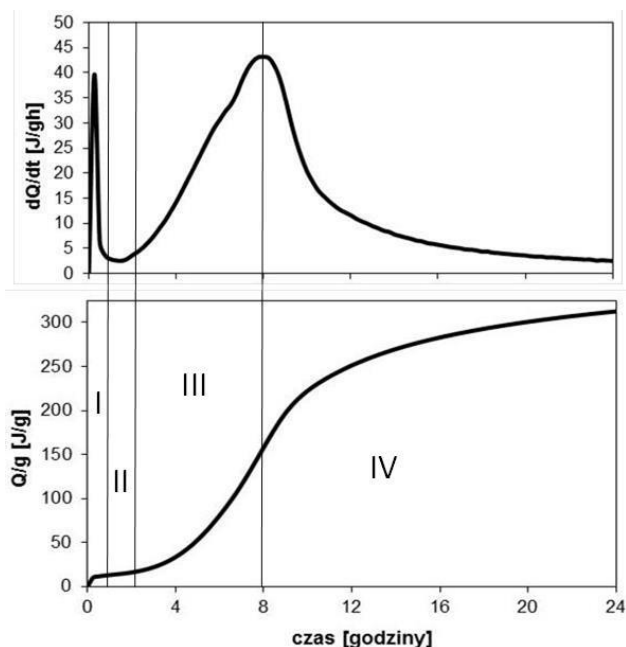
Podstawowym założeniem przyjętej metodyki, było wyznaczenie granicznych stadiów w zależnościach szybkości $dQ/d\tau = f(\tau)$ i ilości wydzielonego ciepła $Q = f(\tau)$ dla formalnego i konceptualnego opisanie i modelowania procesu hydratacji w celu oceny efektywności wpływu domieszek.

Teoretycznie, proces hydratacji opisywany jest jako szereg następujących po sobie elementarnych stadiów na bazie podstawowych praw rozpuszczania, krystalizacji i dyfuzji (Kurdowski, 2010a). Jednak ilościowe opisanie procesu hydratacji stanowi zadanie złożone – wymaga osiągnięcia takiego poziomu wiedzy, przy której łańcuch hipotez opisujących ilościowo kolejne stadia pozbawiony będzie „przerw” i może być opisany matematycznie we wszystkich ogniwach.

Kinetyczne zależności $dQ/d\tau = f(\tau)$ i $Q = f(\tau)$, integralnie odzwierciedlając rozwój wczesnych stadiów hydratacji pozwalają na wydzielenie, na fenomenologicznym poziomie, okresów z charakterystycznym spowolnieniem lub przyspieszeniem reakcji (rys. 1):

- I. początkowy, tak zwany przedindukcyjny (wzrost wydzielania ciepła determinowany reakcją C_3A , procesami zwilżania, tworzeniem ettryngitu, itd.),
- II. indukcyjny (blokada dyfuzji, zarodkowanie, itd.),
- III. przyspieszenia hydratacji (intensyfikacja hydratacji C_3S , przekształcenie ettryngitu, itd.),

IV. spowolnienia szybkości hydratacji i okres jej wygasania.



Rys. 1. Charakterystyczne okresy wczesnych stadiów hydratacji cementów

Skład domieszek, a szczególnie superplastyfikatorów, wpływa nie tylko na intensywność hydratacji poszczególnych minerałów klinkierowych, ale wpływają także wybiórczo na poszczególne stadia. Uzyskane dane są zgodne z koncepcją kinetycznej selektywności domieszek (Uszerow-Marszak, 2000) i świadczą o konieczności uwzględnienia wybiórczego wpływu domieszek przy ocenie kompatybilności z cementami.

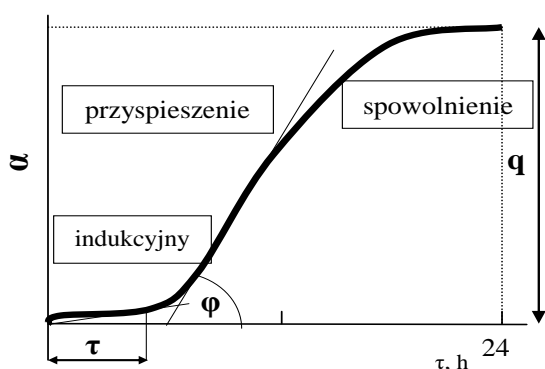
Identyfikacja rezultatów przy wykorzystaniu analizy termokinetycznej jest trudna ze względu na złożony charakter jednocześnie zachodzących i powiązanych ze sobą przemian. Jednak relacja efektów technologicznych z mechanizmami wpływu domieszek pozwala na ilościową, chociaż na poziomie fenomenologicznym, ocenę przeprowadzoną w oparciu o wartości efektów egzotermicznych (adsorpcji, długości okresów oddziaływania, uwarunkowanych hamowaniem lub przyspieszaniem hydratacji).

Ocena szybkości i ilości ciepła wydzielonego podczas hydratacji w poszczególnych jej stadiach pozwala, w sposób uogólniony i z pozycji kinetyki, na prognozowanie także technologicznej efektywności domieszki, na przykład czas trwania okresu indukcyjnego jest związany z takimi efektami technologicznymi, jak: wydłużenie lub skrócenie czasu wiązania, skrócenie urabialności mieszanki betonowej, przyspieszenie lub spowolnienie wzrostu wytrzymałości wczesnej zaczynu cementowego.

Wykazane okresy wczesnej hydratacji opisano ilościowo parametrami termokinetycznymi (rys. 2). Wyznaczają je charakterystyczne punkty na krzywych $Q = f(\tau)$ i $dQ/d\tau = f(\tau)$, określane jako punkty zmiany znaku zależności (1) (Ciak, 2015; Mchedlov-Petrosjan, 1984).

$$R(t) = Q(t) - \frac{1}{t} \int_0^t Q dt \quad (1)$$

gdzie: $R(t)$ jest badaną wielkością, a $Q(t)$ jest ciepłem hydratacji wydzielonym w czasie t .



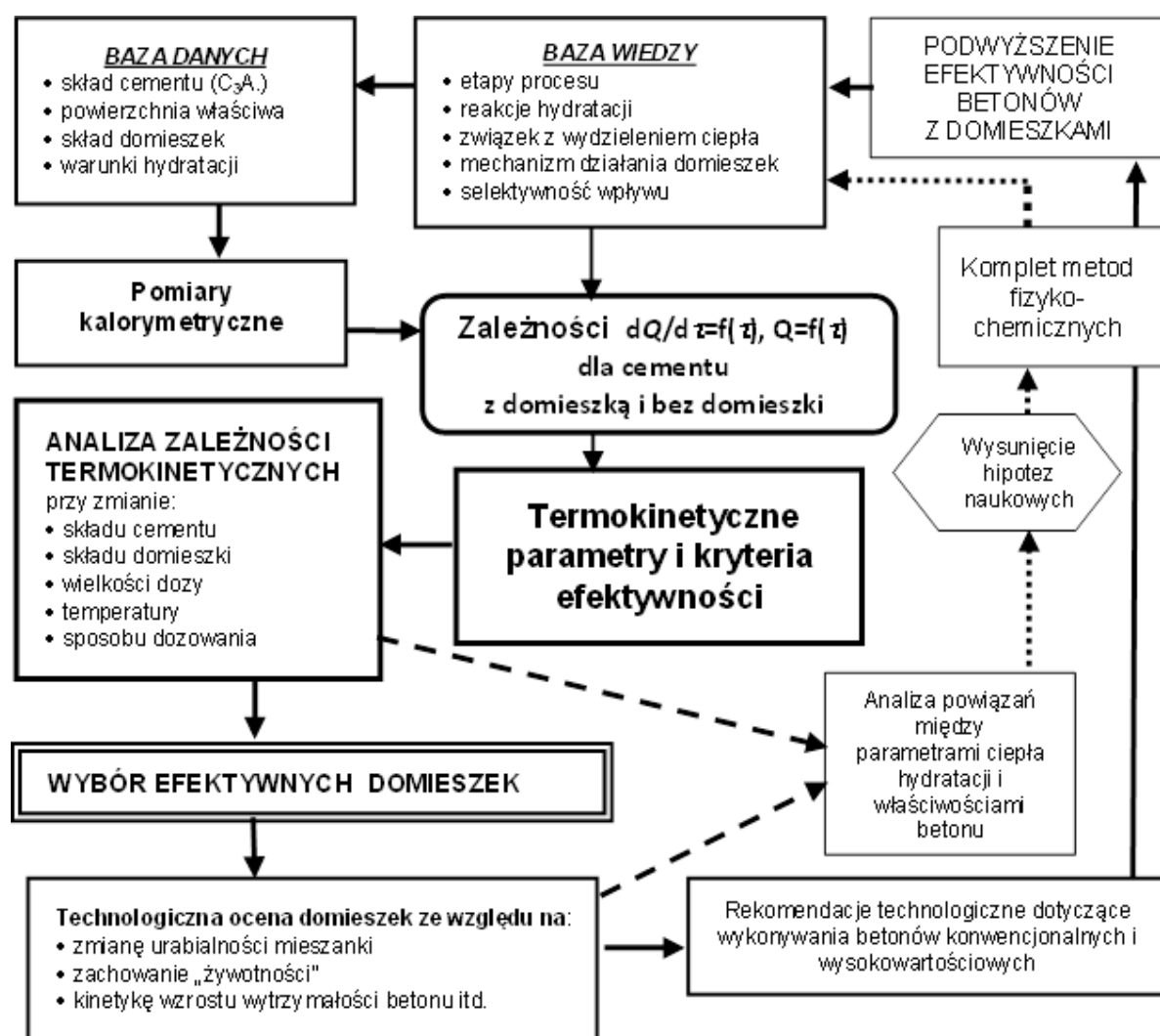
Rys. 2. Zasada wyznaczania parametrów termokinetycznych na krzywej ciepła hydratacji

Długość okresu indukcyjnego na krzywej $dQ/d\tau = f(\tau)$ określana jest w punkcie przejścia od bardzo wolnego do szybkiego przebiegu reakcji. Czas trwania okresu

przyspieszonego – w momencie zmiany szybkości procesu od szybkiego do wolnego – odzwierciedla okres najbardziej intensywnego przebiegu reakcji.

Termokinetyczne parametry charakteryzują czas trwania okresu indukcyjnego τ_{ind} , wielkość maksymalnego efektu egzotermicznego V_{max} i czasu $T(V_{max})$ jego wystąpienia, a stopień hydratacji jest mierzony sumarycznym ciepłem wydzielonym w ciągu 24 godzin hydratacji Q_{24} . Parametry te są oczywiście indywidualne dla różnych zestawów. Uzyskanie efektywnych informacji o oddziaływaniu pomiędzy cementami i domieszkami wymagało przeprowadzenia badań według algorytmu przedstawionego na rysunku 3.

Za kryteria efektywności wpływu domieszek przyjęto stosunek termokinetycznych parametrów hydratacji cementu z domieszką i odpowiednich wartości zarobów kontrolnych (cementu bez domieszki). Wykorzystywane są one w celu fizyko-chemicznej interpretacji efektów modyfikacji (z uwzględnieniem wydzielonych stadiów hydratacji) i porównania oddziaływania różnych domieszek i cementów w celu wyboru optymalnych warunków modyfikacji (Ciak, 2003; 2015).



Rys. 3. Algorytm wyznaczania efektywności domieszek w oparciu o termokinetyczne parametry i kryteria efektywności

Analiza zbioru zależności $dQ/d\tau = f(\tau)$ i $Q = f(\tau)$ wykazała, że wskaźniki termokinetyczne charakteryzujące intensywność, czas trwania i stopień przemian początkowego etapu twardnienia:

- τ – długość okresu indukcyjnego,
- φ – maksymalna wartość szybkości wydzielania ciepła,
- q – ciepło po 24 godzinach hydratacji.

w dostatecznym stopniu odzwierciedlają wpływ domieszek na efekt modyfikacji oraz na uzyskane efekty technologiczne.

Z powyższych wskaźników można wyznaczyć szereg kryteriów względnych, które wskazują na pozytywne lub negatywne zmiany $k_a = \alpha(A)/\alpha(C)$, osiągane w rezultacie wprowadzenia domieszki (D), w porównaniu do analogicznych wskaźników uzyskanych dla betonu wzorcowego (C) (Ciak, 2015):

- $k\{\tau\} = \tau^a/\tau^c$ – wydłużenie ($k\{\tau\} > 1$) lub skrócenie ($k\{\tau\} < 1$) okresu indukcyjnego;
- $k\{\varphi\} = \varphi^a/\varphi^c$ – przyspieszenie ($k\{\varphi\} > 1$) lub spowolnienie ($k\{\varphi\} < 1$) szybkości reakcji;

- $k\{q\} = q^a/q^c$ – zaawansowanie ($k\{q\} > 1$) lub zahamowanie ($k\{q\} < 1$) procesu.

Odzwierciedlając fenomenologiczne różnice w szybkości i stopniu przebiegu hydratacji, mogą one charakteryzować kompatybilność (lub jej brak) cementów i domieszek. Można wyróżnić aż 27 schematów wpływu domieszek ze względu na ich wpływ na kinetykę przebiegu reakcji. Najczęściej występujące przypadki przedstawiono w tabeli 1.

Im wartość k_q jest bliższa jedności, z tym większym prawdopodobieństwem można twierdzić, że szybkość hydratacji cementu z domieszką jest bliska szybkości hydratacji zarobu wzorcowego (bez domieszki). Pozwala to na twierdzenie o możliwej poprawie kompatybilności (systemu cement/domieszka) ze względu na przyrost wytrzymałości systemu cementowego. Okres indukcyjny w obecności tej domieszki wydłuża się, co pozwala sądzić o możliwym wydłużeniu „żywności” (okresu zachowania urabialności) mieszanki w porównaniu z mieszanką bez domieszki.

Tab. 1. Podstawowe schematy wpływu domieszek na kinetykę hydratacji cementów

Typ	Działanie	Schemat wpływu	Kryterium
Podstawowe			
I	Przyspieszające		$\tau_c < \tau_a$ $\varphi_c > \varphi_a$ $q_c > q_a$
II	Opóźniające		$\tau_c > \tau_a$ $\varphi_c < \varphi_a$ $q_c < q_a$
III	Neutralne		$\tau_c = \tau_a$ $\varphi_c = \varphi_a$ $q_c = q_a$
Złożone			
IV	Przyspieszenie z początkowym opóźnieniem		$\tau_c < \tau_a$ $\varphi_c > \varphi_a$ $q_c > q_a$
V	Opóźnienie z początkowym przyspieszeniem		$\tau_c > \tau_a$ $\varphi_c < \varphi_a$ $q_c < q_a$

Schematy wpływu opracowane na podstawie kryteriów termokinetycznych (Ciak, 2003, 2015) pozwalają na identyfikację i wybór domieszki ze względu na ich wpływ na kinetykę lub stopień hydratacji systemu. Umożliwiają zestawianie domieszek kompleksowych z uwzględnieniem wybranych schematów twardnienia odpowiadających kartom technologicznym produkowanych wyrobów i elementów. Zmiana zależności kinetycznych z jednego typu na drugi odzwierciedla zmianę charakteru oddziaływania domieszki, na przykład przy zamianie rodzaju cementu, co pozwala na prognozowanie kompatybilności systemu.

Uogólniona kinetyczna charakterystyka, tak zwany „bilans kryteriów” oddziaływania cementów i domieszek (nazwany indeksem kompatybilności) określana jest jako funkcja wartości kryteriów (2):

$$E_{C/D} = f(k_{\tau}; k_{\phi}; k_{\alpha}) \quad (2)$$

a postać funkcji dobierana jest w zależności od ustalonego schematu wpływu (Ciak, 2003).

Przeprowadzone badania wykazały dostateczną czułość termokinetycznych wskaźników i kryteriów efektywności na zmiany charakterystyk cementu.

Ocena kompatybilności cementów i domieszek została przeprowadzona w oparciu o parametry zależności $dQ/d\tau = f(\tau)$, $Q = f(\tau)$ i termokinetyczne kryteria efektywności domieszek przy uwzględnieniu zmiany rodzaju (składu) superplastyfikatorów, ich ilości, cementów o różnym składzie mineralnym, temperatury i sposobu dozowania (na przykład opóźnione). Uwzględnienie tych czynników jest ważne w technologii betonu ze względu na podniesienie efektywności superplastyfikatorów, w tym przy wydłużeniu okresu zachowania urabialności przez mieszanki betonowe z superplastyfikatorami.

Uzyskane dane potwierdziły stanowisko Batrakova i in. (1992) o celowości doboru domieszki z uwzględnieniem składu cementu, aby osiągnąć maksymalną efektywność domieszki w określonych technologiach.

Wydłużenie okresu indukcyjnego (tab. 2) przy dostatecznej szybkości wzrostu wytrzymałości cementu

Tab. 2. Zmiana kryteriów k_{α} (%) oceny efektywności domieszek

	Zawartość C_3A	Domieszka (0,5%)	Czas wystąpienia II efektu	Wartość efektu egzotermicznego		Okres indukcyjny	Ciepło po 24 h hydratacji
				I	II		
CEM I 42,5 HSR	1,8%	Grupa NSF	+15,4	-30,7	31,1	+7,5	-3,1
		Grupa PC	+53,8	-37,7	45,5	+31,3	-40,2
CEM I 42,5 R	10,7%	Grupa NSF	+33,3	-11,9	-18,6	+32,4	-6,2
		Grupa PC	+60,0	-12,7	-15,5	+55,5	-8,4

CEM I 42,5 HSR z niską zawartością C_3A w obecności superplastyfikatora na bazie polikarboksylatów (typu PC) może świadczyć o dłuższym zachowaniu urabialności przez mieszankę betonową (właściwość pożądana w technologii budownictwa monolitycznego). Z kolei CEM I 42,5 R z domieszką na bazie sulfonowanych polikondensatów naftaleno-formaldehidowych (typu NSF) wykazuje niższe wartości k_{τ} i wyższy wskaźnik k_{ϕ} , co predestynuje ten wariant w realizacji konstrukcji o wyższych wymaganiach dotyczących szybkości wzrostu wytrzymałości.

Połączenie superplastyfikatora z domieszką przyspieszającą stosowane jest w przypadkach konieczności uzyskania mieszanek ciekłych z wysoką urabialnością przy jednoczesnym dostatecznie szybkim naborze wytrzymałości wczesnej. W takim przypadku, przy doborze efektywnych domieszek kompleksowych, najbardziej odpowiednim schematem oddziaływania będzie schemat „początkowe opóźnienie z późniejszym przyspieszeniem” (Ciak, 2015).

W kombinacji superplastyfikatora z domieszką przyspieszającą na bazie azotanu wapnia działanie opóźniające cząstek powierzchniowo-aktywnych zostaje częściowo neutralizowane. Wartości termokinetycznych kryteriów efektywności oddzielnych domieszek znacznie różnią się od wartości uzyskanych w przypadku domieszek kompleksowych, a stopień zmian zależy od rodzaju cementu.

3. Podsumowanie

W oparciu o fenomenologiczną koncepcję selektywności wpływu domieszek chemicznych i dodatków mineralnych na procesy twardnienia spoiw zaproponowano sposób określenia efektywności (kompatybilności) domieszek i cementów, a także opracowano metodykę do jego realizacji. Na przykładzie kompatybilności różnych domieszek i cementów pokazano możliwości zaproponowanego sposobu oceny.

Literatura

- Aïtcin P.C. (2000). Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, Is. 9, 1349-1359.
- Batracov V.G., Kaprielov S.S., Scheinfeld A.V. (1992). Influence of different types of silica fume having varying silica content on the microstructure and properties of concrete. W: *Proceedings of the 4th International Conference "Fly Ash Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete"*, Istambul, 943-964.
- Ciak M. (2003). Calorimetric evaluation of the cement-admixture compatibility. W: *Proceedings of the 9th Conference on Calorim. and Thermal Analysis*, Zakopane, 92.
- Ciak M.J. (2015). Termokinetyczna Ocena Efektywności Domieszek w Technologii Betonu. *Astroprint*, Odessa (w języku rosyjskim).
- Comparet C., Nonat A., Pourchet S., Guicquero J. P., Gartner E., Mosquet M. (2000). Chemical interaction of di-phosphonate terminated monofunctional polyoxyethylene superplasticizer with hydrating tricalcium silicate. W: *Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Nice, France, 61-74.
- Grabiec A. (2001). Zagadnienia badawcze dotyczące domieszek upłynniających przedstawione na VI Międzynarodowej Konferencji na temat Superplastyfikatorów i Innych Domieszek Chemicznych do Betonu. *Cement Wapno Beton*, R. 6/68, Nr 5, 200-201.
- Jolicoeur C., Simard M.-A. (1998). Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 20, Is. 2-3, 87-101.
- Kucharska L. (2000). Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej. *Cement Wapno Beton*, R. 5/67, Nr 2, 46-61.
- Kurdowski W. (2010a). Chemia Cementu i Betonu. *Wyd. Nauk. PWN, SPB*, Warszawa-Kraków.
- Kurdowski W. (2010b). Inne spojrzenie na problem zgodności cementu z superplastyfikatorem. *Cement Wapno Beton*, R. 15/77, Nr 5, 296-305.
- Mchedlov-Petrosjan O.P., Ushero-Marshak A.V., Urzhenko A.M. (1984) Wydzielenie Ciepła Podczas Twardnienia Spoiw i Betonów. *Strojizdat*, Moskwa (w języku rosyjskim).
- Mierzwa J., Lenart M. (1998). Ocena efektywności działania domieszek na podstawie badań reologicznych zaczynów cementowych. W: *Materiały XVI Konferencji Naukowo-Technicznej „Beton i prefabrykacja”*, Jadwisin, t. 2, 329-336.
- Neville A. M. (2012). Właściwości Betonu. *Polski Cement*, Kraków.
- Nocuń-Wczelik W., Maziarz A., (2012). Wpływ wybranych domieszek na właściwości cementu portlandzkiego i portlandzkiego wieloskładnikowego. *Cement Wapno Beton*, R. 17/79, Nr 4, 225-232.
- Ushero-Marshak A.V. (2002). Kolorymetria Cementu i Betonu. *Wyd. Fakt*, Kharkov (w języku rosyjskim).
- Ushero-Marshak A.V., Ciak M.J., Zlatkovskij O.A. (2003). Kompatybilność cementów z domieszkami chemicznymi i dodatkami mineralnymi, cz. II Ocena ilościowa. *Cement i jego primienienie*, Nr 1. s. 38-40 (w języku rosyjskim).
- Usherow-Marszak A.W. (2000). Selektywność działania dodatków chemicznych na procesy twardnienia cementu. *Cement Wapno Beton*, R. 5/67, Nr 2. 61-64.

THERMOKINETIC ASPECTS OF PREDICTING THE EFFICIENCY OF CONCRETE ADMIXTURES

Abstract: Admixtures are significant in modern concrete technology. However, their effective use is very often difficult due to the complex mechanism of their influence on the main stages, such as: adsorption, dissolution, chemical reactions and others. The study of these processes clearly indicates that regardless of the admixture mechanisms of interactions, they all influence the kinetic course of these processes and thereby the intensity and magnitude of the thermal effects. Based on the studies the basic assumptions and criteria for assessing the effectiveness of thermokinetic admixtures have been developed.

Pracę wykonano na Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w ramach tematu statutowego 16.610.001-300 „Optymalizacja materiałów, procesów technologicznych i inwestycyjnych w budownictwie oraz utylizacja surowców odpadowych w budownictwie”