

WPLYW WYPEŁNIACZY WAPIENNYCH NA CIEPŁO TWARDNIENIA CEMENTU

Elżbieta JANOWSKA-RENKAS
Politechnika Opolska, Opole

1. Wprowadzenie

Wytwarzanie betonów nowej generacji wiąże się z koniecznością modyfikacji cech mieszanek betonowych. Skutecznym sposobem takiej modyfikacji jest wprowadzenie dodatków mineralnych i domieszek chemicznych do cementów i mieszanek betonowych [1, 2, 3]. Mogą one w bardzo istotny sposób wpływać na właściwości mieszanki betonowej i cechy użytkowe betonu [4, 5].

Jako dodatki mineralne do cementu najczęściej są stosowane popioły lotne, żuźle wielkopieczowe i wypełniacze wapienne [6, 7]. Natomiast najliczniejszą grupę domieszek chemicznych stanowią superplastyfikatory. Pozwalają one na redukcję wody zarobowej nawet do 40 %, przy zachowaniu tej samej konsystencji, lub na znaczne upłynnienie mieszanki betonowej przy zachowaniu stałego w/c [8, 9].

Drobno zmielony wapień stosowany jako dodatek mineralny do cementu wywiera wpływ na proces hydratacji cementu. Z badań wynika, że jest on reaktywny względem faz glinianowych i reaktywność ta wzrasta ze stopniem rozdrobnienia, a produktem reakcji jest uwodniony węglanoglinian wapniowy $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$. Reakcja $CaCO_3$ z C_3A , jak również stwierdzone przez Ramachandrana [10] przyspieszenie hydratacji C_3S w obecności wapienia, wpływają na tempo twardnienia i przyspieszenie narastania wytrzymałości zapraw z tych cementów w początkowym okresie twardnienia [7, 11].

Rozwój technologii betonów samozagęszczalnych zawierających między innymi wapień jako wypełniacz zwiększający udział części pylastych powoduje konieczność dokładnego poznania wpływu wapienia na proces hydratacji cementu w obecności nowej generacji superplastyfikatorów.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu stopnia rozdrobnienia wypełniaczy (w postaci mączki wapiennej) na ciepło hydratacji cementu, bez i w obecności superplastyfikatora nowej generacji, na bazie eteru polikarboksyłowego (EP).

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały do badań

Do badań użyto cement otrzymany z klinkieru przemysłowego przez zmielenie klinkieru portlandzkiego z 5 % mas. dodatkiem gipsu dwuwodnego. Z tego cementu otrzymano 3 cementy z 40- procentowym dodatkiem mączki wapiennej (a, b, c) o różnym stopniu rozdrobnienia, przez mieszanie mączek z cementem w młynku laboratoryjnym

przez 5 godzin. Skład chemiczny klinkieru cementowego oraz mączek wapiennych, wraz z ich powierzchniami właściwymi wg Blaine'a, podano w tab. 1.

Tablica 1. Skład chemiczny klinkieru i wypełniaczy w % masowych

Składnik	Klinkier	Rodzaj wypełniacza		
		a	b	c
SiO ₂	22,57	1,35	0,13	0,40
Fe ₂ O ₃	2,13	0,50	0,20	0,0
Al ₂ O ₃	4,97	0,46	0,20	0,20
CaO	68,11	51,60	52,38	52,77
MgO	0,82	2,24	1,68	1,68
SO ₃	0,40	nie oznaczono	nie oznaczono	nie oznaczono
K ₂ O	0,20			
CaO wolne	0,68			
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [m ² /kg]	318,8	390,4	564,8	608,7

W tablicy 2 podano udziały procentowe najdrobniejszych frakcji od 0,62 do 11 µm dla cementu i wypełniaczy (a, b i c) oznaczone za pomocą laserowego analizatora uziarnienia.

Tablica 2. Zawartość cząstek drobnych w wypełniaczach wapiennych poniżej 11 µm

Rozmiar cząstek [µm]	Rodzaj wypełniacza		
	a	b	c
0,62	0,67	1,04	1,11
1,15	4,43	6,90	7,46
1,96	8,45	14,05	14,61
2,47	10,73	18,56	18,61
3,62	16,15	27,16	29,38
5,31	24,09	37,29	43,66
7,79	34,37	47,07	58,76
11,43	46,01	55,22	71,88

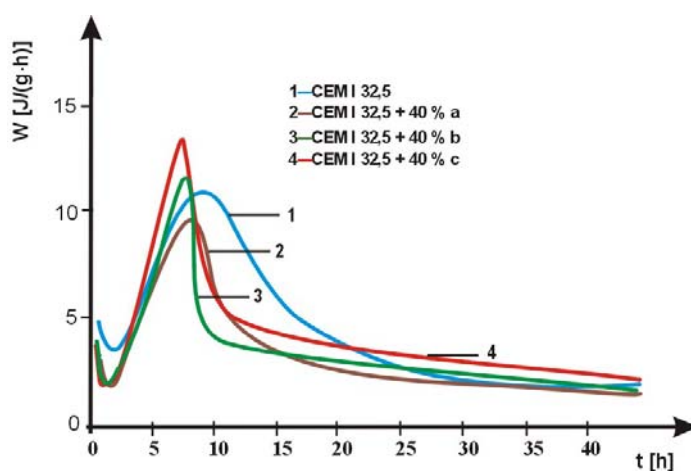
Do badań użyto superplastyfikator na bazie eteru polikarboksylowego (EP) - zawierający 40% mas. substancji stałej w roztworze, w ilości 2% mas. w stosunku do masy substancji stałej.

2.2. Badania

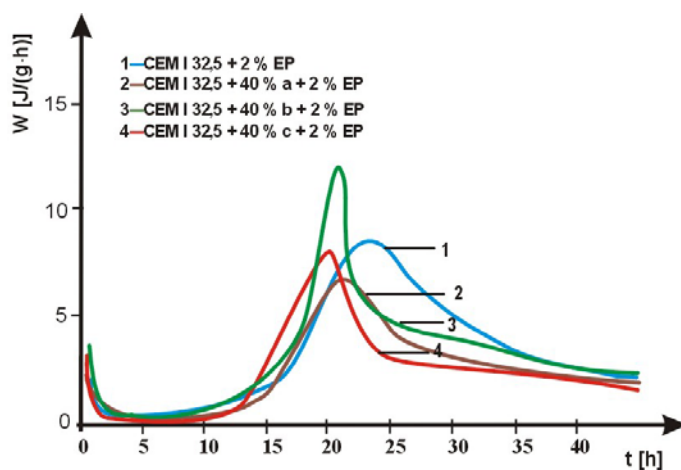
Pomiary ciepła hydratacji cementów wykonano przy użyciu mikrokalorymetru izotermicznego JAF Wexham Developments. Pomiary były przeprowadzone w stałej temperaturze 21°C na 10-gramowych próbkach cementu w zaczynie o współczynniku wodno-cementowym równym 0,4 w czasie 48 godzin. Pomiary ciepła hydratacji obejmowały badania kinetyki ciepła hydratacji oraz całkowitej ilości wydzielonego ciepła.

3. Wyniki badań i ich analiza

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementu bez i z 40 % mas. dodatkiem wypełniacza wapiennego, o różnym stopniu rozdrobnienia: (a; b i c) bez i w obecności 2 % mas. superplastyfikatora typu EP. Natomiast w tablicy 3 podano całkowite ilości wydzielonego ciepła dla wyżej wymienionych zaczynów po czasie 12, 24 i 48 godzin.



Rys. 1. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementu zawierającego 40 % mas. wypełniaczy wapiennych: (a; b i c) o różnym stopniu rozdrobnienia



Rys. 2. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementu zawierającego 40 % mas. wypełniaczy wapiennych: (a; b i c) o różnym stopniu rozdrobnienia w obecności 2 % mas. superplastyfikatora typu EP

Tablica. 3. Całkowita ilość wydzielonego ciepła hydratacji cementu zawierającego 40 % mas. wypełniacza (a; b i c) o różnym stopniu rozdrobnienia w obecności 2 % mas. superplastyfikatora EP

Rodzaj zaczynu	Czas [godz.]	Ilość wydzielonego ciepła [J/g]
CEM I 32,5	12	89,9
	24	148,3
	48	196,1
CEM I 32,5 + 2 % EP	12	9,9
	24	62,9
	48	156,1
CEM I 32,5 + 40 % a	12	66,3
	24	101,5
	48	145,1
CEM I 32,5 + 40 % a + 2 % EP	12	7,4
	24	56,2
	48	118,9
CEM I 32,5 + 40 % b	12	62,4
	24	100,8
	48	151,8
CEM I 32,5 + 40 % b + 2 % EP	12	13,9
	24	74,1
	48	152,3
CEM I 32,5 + 40 % c	12	81,9
	24	129,5
	48	192,2
CEM I 32,5 + 40 % c + 2 % EP	12	2,1
	24	56,9
	48	114,7

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych zaczynów z cementów zawierających wypełniacz w postaci mączki wapiennej o różnym stopniu rozdrobnienia wykazały, że wprowadzenie mączki wapiennej do cementu przyspiesza pojawienie się efektu krzemianowego na krzywych szybkości wydzielania ciepła o około 2 godziny, w porównaniu do efektu dla cementu bez dodatku wypełniacza (rys.1). Ponadto stwierdzono wpływ stopnia rozdrobnienia wypełniacza na intensywność efektu krzemianowego. Intensywności tego efektu wzrasta ze wzrostem stopnia rozdrobnienia i jest największa w przypadku wypełniaczy (b i c), zawierających największy udział cząstek drobnych poniżej 11 μm (tab.2). Powyższe wskazuje na przyspieszenie procesu hydratacji krzemianów w wyniku wprowadzenia do cementu mączki wapiennej, tym większe im większy jest stopień rozdrobnienia mączki wapiennej. Przyspieszenie reakcji krzemianów wapniowych w obecności mączki wapiennej stwierdzono także we wcześniejszych pracach [7, 10]. Obserwowane zjawisko, zgodnie z Kurdowskim [11], można wyjaśnić działaniem mączki wapiennej jako zarodka krystalizacji fazy C-S-H.

Analiza całkowitej ilości wydzielonego ciepła twardnienia zaczynów cementowych z cementów zawierających wypełniacz wapienny po czasie: 12, 24 i 48 godzin wykazała, że zaczyny te charakteryzują się mniejszą całkowitą ilością wydzielonego ciepła twardnienia po tym czasie, w porównaniu do ilości wydzielonego ciepła w zaczynie cementowym z cementu bez dodatku mączki (tab.3). Przy czym ilość wydzielonego ciepła zależy od

stopnia rozdrobnienia wypełniaczy. Większą ilością wydzielonego ciepła charakteryzują się zaczyny z cementu zawierającego wypełniacz (c), o większym udziale frakcji drobnych poniżej 11 μm , w porównaniu do pozostałych cementów zawierających wypełniacz wapienny (b i c).

Badania mikrokalorymetryczne wykazały, że dodatek superplastyfikatora na bazie eteru polikarboksyłowego (EP) do zaczynów zawierających mączkę wapienną opóźnia pojawienie się efektu krzemianowego o około 11 godzin, w porównaniu do obserwowanego efektu dla zaczynu cementowych bez dodatku superplastyfikatora.

Intensywność obserwowanych efektów krzemianowych jest podobna jak w przypadku zaczynów bez dodatku superplastyfikatora, przy czym zmiany intensywności efektów cieplnych zachodzą w obrębie najbardziej rozdrobnionych cząstek. Intensywność efektu krzemianowego dla zaczynu cementowego zawierającego wypełniacz (c), o większym stopniu rozdrobnienia jest mniejsza, niż dla zaczynu zawierającego wypełniacz (b), o mniejszym udziale cząstek drobnych (rys.2). Zgodnie z mechanizmem działania superplastyfikatora, zależność tę można tłumaczyć większym stopniem zaadsorbowania się superplastyfikatora EP na bardziej rozwiniętej powierzchni mączki wapiennej c i związaną z tym opóźnioną zdolnością reakcji hydratacji krzemianów wapniowych. Potwierdzają to również uzyskane wyniki badań całkowitej ilości wydzielonego ciepła hydratacji. Całkowita ilość wydzielonego ciepła jest większa dla zaczynów z dodatkiem mączki wapiennej (b), w porównaniu z ilością ciepła uzyskaną dla zaczynu zawierającego mączkę (c) – o bardziej rozwiniętej powierzchni, a tym samym zawierającą większą ilość drobnych frakcji, w porównaniu do stosowanej mączki (b). W przypadku zastosowania do cementu mączki wapiennej (a), stwierdzono analogię do wyników uzyskanych dla zaczynów bez udziału superplastyfikatora (tab.3).

Wnioski

1. Stwierdzono, że wypełniacze w cemencie w postaci mączki wapiennej powodują przyspieszenie reakcji hydratacji krzemianów wapniowych. Objawia się to przesunięciem położenia efektu krzemianowego w kierunku krótszego czasu i wzrostem jego intensywności na krzywej wydzielania ciepła hydratacji cementu. Przyspieszenie procesu hydratacji krzemianów zależy od stopnia rozdrobnienia wypełniacza i jest tym większe im więcej frakcji drobnych zawiera wypełniacz.
2. Obecność superplastyfikatora nowej generacji na bazie eterów polikarboksyłowych (EP) w zaczynach cementowych z wypełniaczem wapiennym powoduje opóźnienie (o około 11 godzin) pojawienia się efektu krzemianowego na krzywej szybkości wydzielania ciepła, co wskazuje na opóźnienie procesu hydratacji krzemianów wapniowych.
3. Stwierdzono, że intensywność efektu krzemianowego dla zaczynu cementowego zawierającego wypełniacz o większym stopniu rozdrobnienia jest mniejsza niż dla zaczynu zawierającego wypełniacz o mniejszym udziale cząstek drobnych. Jest to prawdopodobnie wynikiem adsorpcji, większej ilości superplastyfikatora na bardziej rozwiniętej powierzchni wypełniacza, co w konsekwencji może być powodem zmniejszonej reaktywności krzemianu trójwapniowego.

Literatura

- [1] Borsoi A., Collepardi S, Copolla L., Troli R., Collepardi E.M.: Advances in superplasticizers for concrete mixtures. *Il Cemento*, t. 69, no. 3, 1999, pp. 234-244.
- [2] Collepardi M.: Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete, *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, no. 2-3, 1998, pp. 103-112.
- [3] Kucharska L. (1996). Wpływ superplastyfikatora i pyłu krzemionkowego na urabialność betonu wysokowartościowego. *CWB*, nr 6, s. 212-215.
- [4] Uszerow-Marszałek A.W.: Selektowność działania dodatków chemicznych na procesy twardnienia cementu. *Cement Wapno Beton*, 2000, nr 2, s. 61-63.
- [5] Uchikawa H., Hanehara S., Shirasaka T., Sawaki D., Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cem. Concr. Res.*, 22, 6, 1992, s. 1115-1129.
- [6] Nocuń-Wczelik W.: Wpływ dodatków mineralnych na ciepło hydratacji cementu. V Sympozjum Naukowo-Techniczne Reologia w technologii betonu. Gliwice, 2003, s. 47-58.
- [7] Szczerba J., Garbacik A.: Właściwości betonów z nowych rodzajów cementów portlandzkich z dodatkami według PN-B-19701, *CWB*, nr 4, 2000, s. 149-153.
- [8] Chandra S., Björnström J.: Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars—Part I. *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 10, 2002, pp. 1605-1611.
- [9] Uszerow-Marszałek A.W., Ciak M., Jeleń S.: Wpływ domieszek na dwa cementy o różnych właściwościach w świetle pomiarów mikrokalorymetrycznych. *Cement Wapno Beton*, 2002, nr 3, s. 154-157.
- [10] Ramachandran V. S., Zhang Chun-Mei.: *Durability of Building Materials*, no.4(1), 1986, pp. 45.
- [11] Kurdowski W.: *Chemia Cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.

THE INFLUENCE OF LIMESTONE FILLERS IN CEMENT ON THE HEAT OF HARDENING

Summary

This paper presents the results of influence of limestone flour fillers size reduction degree in cement on cement hydration heat with or without a new generation superplasticizer based on acrylic polymers EP. It has been proven that limestone fillers present in cement accelerate hydration reaction of calcium silicates. Acceleration of hydration process of silicates depends on a filler's size reduction degree, and the more fine fractions there are in the filler the bigger is the acceleration. The presence of the (EP) superplasticizer in cement grouts with a limestone filler retards a silica effect on a speed curve of heat emission and in this way it retards a hydration process of calcium silicates. The more developed surface of the filler used the bigger is the regardless, what as a consequence can cause a lower reactivity of tricalcium silicate in these grouts.