

*Tomasz Baran
Piotr Francuz
Bogumiła Duszak
Paweł Pichniarczyk
Klaudia Hernik*

Ustalenie współczynnika korelacji pomiędzy wynikami ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną i metodą izotermiczną

ESTABLISHING OF THE CORRELATION COEFFICIENT BETWEEN RESULTS
OF HEAT OF HYDRATION SEMI-ADIABATIC AND ISOTHERMAL METHOD

Streszczenie

Podstawowym celem pracy była próba określenia współczynnika korelacji, pomiędzy wynikami badań ciepła hydratacji cementów wykonanych metodą izotermiczną i metodą semiadiabatyczną wg PN-EN 196-9. Należy zaznaczyć, że taka korelacja istnieje dla wyniku badania ciepła hydratacji po 41 godzinach metodą semiadiabatyczną wg PN-EN 196-9 i wyniku badania po 168 godzinach metodą rozpuszczania wg PN-EN 196-8.

Badania porównawcze ciepła hydratacji metodą izotermiczną i metodą semiadiabatyczną wg PN-EN 196-9 oraz próba określenia współczynnika korelacji, pomiędzy tymi metodami, prowadzono na wybranych cementach przemysłowych, zróżnicowanych z uwagi na rodzaj i ilość dodatku do cementu oraz stopień rozdrobnienia cementu.

Współczynniki korelacji pomiędzy metodą semiadiabatyczną i izotermiczną obliczono i wyrażono jako stosunek ilości wydzielonego ciepła z kalorymetru semiadiabatycznego do ilości wydzielonego ciepła z kalorymetru izotermicznego, dla danego cementu i dla danego okresu hydratacji.

Porównując współczynniki korelacji badanych cementów należy podkreślić ich zróżnicowanie dla poszczególnych rodzajów cementów. Wartość współczynnika korelacji dla

dr inż. Tomasz Baran - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie

mgr inż. Piotr Francuz - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie

mgr inż. Bogumiła Duszak - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie

dr inż. Paweł Pichniarczyk - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie

mgr inż. Klaudia Hernik - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szklą i Materiałów Budowlanych w Krakowie

cementów portlandzkich CEM I i cementów portlandzkich z dodatkami CEM II maleje z czasem hydratacji. W przypadku cementu hutniczego obserwujemy wzrost wartości współczynnika korelacji w przedziale czasowym ok. 24–48 godzin.

Abstract

The main goal of this work was the determination of the correlation coefficient, between results of the heat of hydration measurements carried out using isothermal method and semi-adiabatic method according to PN-EN 196-9. It should be underlined, that that correlation exists for results of heat of hydration after 41 hours semi-adiabatic method according to PN-EN 196-9 and solution method after 168 hours according to PN-EN 196-8.

The comparative studies of heat of hydration by isothermal method and semi-adiabatic method according to PN-EN 196-9 and the determination of the correlation coefficient, between these methods, were carried out with using of the selected industrial cements differentiated by their type, the content of cement addition and its degree of fineness.

The correlation coefficients between semi-adiabatic and isothermal methods were calculated and expressed as the ratio of the cumulated heat of hydration from semi-adiabatic calorimeter to the cumulated heat of hydration from isothermal calorimeter, for particular cement and hydration period.

Comparing the correlation coefficients of studied cements, their differentiation for particular cement types should be underlined. The value of the correlation coefficient for Portland cements CEM I and Portland cements with additions CEM II decreases over the hydration time. However, in the case of blast-furnace cement, the increase of the correlation coefficient value in time interval about 24–48 hours is observed.

1. Wprowadzenie

Artykuł dotyczy zagadnienia wzrostu temperatury cementu w wyniku jego hydratacji, spowodowanej efektami egzotermicznymi. Problem jest szczególnie istotny w przypadku elementów wielkogabarytowych np. dla betonów masywnych, gdzie nadmierny wzrost temperatury przyczynia się do powstawania rys i pęknięć, co z kolei osłabia konstrukcję betonową [1-5].

Obecnie dopuszczone są dwie metody oznaczania ciepła hydratacji cementu, zgodnie z wymaganiami norm europejskich:

- Metoda bezpośrednia wg PN-EN 196-9:2005 [6],
- Metoda pośrednia wg PN-EN 196-8:2005 [7].

Obie wymienione metody można stosować do pomiaru ciepła hydratacji cementu, przy czym wynik ciepła hydratacji po 41 godzinach wg metody bezpośredniej PN-EN 196-9 powinien korelować z wynikiem ciepła hydratacji po 168 godzinach wg metody pośredniej PN-EN 196-8. Do badania ciepła hydratacji można stosować także metodę izotermiczną, która nie jest jeszcze objęta normą i nad którą trwają intensywne prace wdrożeniowe grupy roboczej WG12 Komitetu Technicznego TC 51/CEN. Bardzo dużą zaletą kalorymetru izotermicznego jest możliwość pomiaru ciepła hydratacji od momentu dozowania wody do cementu, do końca badania. Drugą zaletą tej metody jest mała ilość próbki, ok. 20 gramów cementu potrzebna do przeprowadzenia badania.

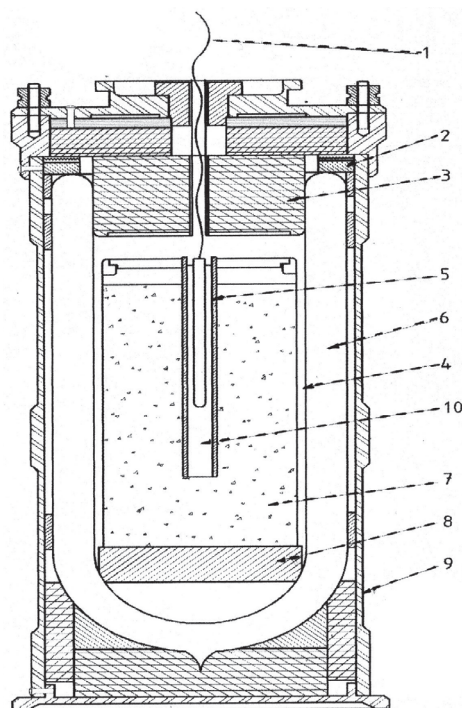
Metoda pośrednia pomiaru ciepła hydratacji, wykonywana według normy PN-EN 196-8, polega na wyznaczeniu ciepła hydratacji cementu na podstawie wartości ciepła rozpuszczania w mieszaninie kwasów fluorowodorowego i azotowego, cementu niezhydratyzowanego i cementu zhydratyzowanego.

Bezpośredni pomiar ciepła hydratacji wykonuje się metodą semiadiabatyczną wg PN-EN 196-9, stosowaną w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie do badań i kontroli ciepła hydratacji cementów specjalnych o niskim cieple hydratacji LH.

Metoda semiadiabatyczna PN-EN 196-9 polega na wyznaczeniu ciepła hydratacji na podstawie wartości przyrostu temperatury zaprawy cementowej, która jest funkcją uwodnienia cementu. Pomiar ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną polega na wprowadzeniu do kalorymetru próbki świeżo przygotowanej zaprawy i rejestrze przyrostu temperatury zaprawy. W badanym okresie pomiarowym, ciepło hydratacji cementu zawarte w próbce jest równe sumie ciepła akumulowanego w kalorymetrze i strat ciepła do otoczenia w tym czasie. Wzrost temperatury zaprawy zostaje porównany z temperaturą próbki biernej w kalorymetrze odniesienia.

Pomiary ciepła hydratacji cementów metodą bezpośrednią wykonywane są w OSiMB w Krakowie za pomocą 3 kalorymetrów semiadiabatycznych, wykonanych zgodnie z wymaganiami stawianymi w normie europejskiej PN-EN 196-9. Każdy kalorymetr semiadiabatyczny zawiera dwa identyczne moduły kalorymetryczne (moduł I – kalorymetr pomiarowy, moduł II – kalorymetr odniesienia, który zawiera pojemnik z zaprawą hydratyzującą co najmniej 12 miesięcy), zamontowane na wspólnej płycie czołowej. Moduły kalorymetryczne zanurzone są w termostacie wodnym, w którym jest stała temperatura, utrzymywana z dokładnością $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$. Konstrukcja każdego modułu do pomiaru ciepła hydratacji cementów pokazana na rysunku 1 składa się z:

- naczynia izolacyjnego np. naczynie Dewara, które wykonane jest z pokrytego srebrem szkła borokrzemianowego w kształcie walca z podstawą półkolistą,
- bardzo sztywnej obudowy, która ma wystarczająco szeroką podstawę w celu zapewnienia dobrej stabilności całego urządzenia,
- korka izolacyjnego, wykonanego z trzech części.



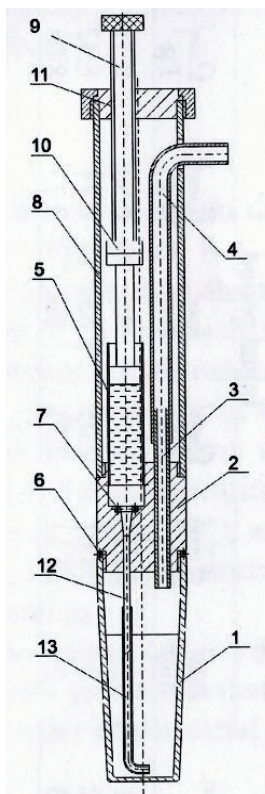
- | | | |
|---------------------------------|------------------------|---------------------|
| 1 – platynowy termometr oporowy | 5 – kieszeń termometru | 9 – sztywna obudowa |
| 2 – uszczelka | 6 – naczynie Dewara | 10 – olej |
| 3 – korek | 7 – próbka zaprawy | |
| 4 – pojemnik na zaprawę | 8 – gumowy pierścień | |

Rys. 1. Budowa modułu kalorymetru semiadiabatyicznego

Skład zaprawy do badań jest zgodny z normą europejską PN-EN 196-1 [8]. Zaprawę sporządzoną zgodnie z normą PN-EN 196-9, bezpośrednio po wymieszaniu odważa się w ilości $1575 \pm 0,5$ g, do uprzednio zważonego pojemnika na zaprawę. Następnie pojemnik z zaprawą zamyka się szczelnie pokrywą, w środku której w otworze umieszczona jest miedziana kieszeń na termometr. Do kieszeni wprowadza się platynowy termometr oporowy. Temperatura kalorymetru pomiarowego i kalorymetru odniesienia określana jest przez pomiar oporu obu platynowych termometrów oporowych. Przetwarzanie zmierzonych wartości oporu czujników platynowych na temperatury oraz ich zapis następuje przy pomocy wchodzącego w skład układu pomiarowego komputera [9]. Ciepło hydratacji badanego cementu przeliczane jest za pomocą programu komputerowego i wyrażone jest w dżulach na gram cementu J/g.

Metodę izotermiczną można zaliczyć do metod bezpośrednich. Metoda polega na bezpośrednim pomiarze ilości ciepła wydzielonego w procesie hydratacji cementu, przy stałej temperaturze prowadzenia procesu. W porównaniu do metody semiadiabatyicznej, w metodzie izotermicznej badany jest zaczyn cementowy o określonej objętości (wynikającej z pojemności naczynia do badań wynoszącej ok. 50 cm^3) i o ustalonym współczynniku wodno-cementowym. Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie posiada kalorymetr izotermiczny, który podobnie jak semiadiabatyiczny, zawiera dwa

identyczne moduły kalorymetryczne (moduł I – kalorymetr pomiarowy, moduł II – kalorymetr odniesienia), zamontowane na wspólnej płycie czołowej. Moduły kalorymetryczne zanurzone są w termostacie wodnym, w którym jest stała temperatura, utrzymywana z dokładnością $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$. Konstrukcja modułu do pomiaru ciepła hydratacji cementów metodą izotermiczną została pokazana na rysunku 2.



- 1 – naczynie na próbkę
- 2 – tulejka teflonowa
- 3 – przewód odprowadzający
- 4 – wąż podłączony do pompy próżniowej
- 5 – szczyprawka na wodę
- 6 – uszczelka gumowa połączenia naczynia i tulejki
- 7 – uszczelka gumowa połączenia igły i szczyprawki
- 8 – osłona
- 9 – przedłużenie do strzykawki, pozwalające na wciskanie tłoczka strzykawki
- 10 – ruchome połączenie
- 11 – korek zamykający
- 12 – igła do strzykawki
- 13 – przedłużenie igły do wstrzykiwania wody (roztworu) na dno naczynia do badań

Rys. 2. Budowa modułu kalorymetru izotermicznego

Cechą charakterystyczną kalorymetru izotermicznego jest to, że cały moduł pomiarowy jest wyjmowany z kalorymetru i następnie umieszczany z próbką oraz wodą/roztworem do badań w kalorymetrze. Po ustabilizowaniu temperatury próbki cementu i wody/roztworu w kalorymetrze, za pomocą strzykawki wprowadzamy wodę/roztwór i od tego momentu układ pomiarowy rejestruje szybkość i ilość wydzielonego ciepła do zakładanego okresu badania. W przypadku kalorymetru semiadiabatycznego próbka cementu i wody/roztworu oraz naczynie pomiarowe są stabilizowane w pomieszczeniu przed pomiarem, a odważona próbka zaprawy jest umieszczana w kalorymetrze po ok. 4–5 minutach od momentu dodania wody do cementu.

W badanym okresie czasu, ciepło hydratacji cementu zawartego w próbce jest równe sumie ciepła nagromadzonego w kalorymetrze i strat ciepła do otoczenia w tym czasie. Wzrost temperatury zaczynu jest kompensowany do temperatury próbki biernej w kalorymetrze odniesienia. Kompensowane wartości temperatury są rejestrowane i zapisywane

przy pomocy wchodzącego w skład układu pomiarowego komputera [9]. Podobnie jak w systemie semiadiabacyjnym, ciepło hydratacji badanego cementu przeliczane jest za pomocą programu komputerowego i wyrażone jest w dżulach na gram cementu J/g. Kalorymetr izotermiczny pozwala również na wyznaczenie szybkości wydzielania ciepła oraz maksymalnej mocy cieplnej.

2. Materiały zastosowane do badań

Do badań pomiarów ciepła hydratacji zastosowano następujące cementy przemysłowe produkowane zgodnie z wymaganiami normy europejskiej PN-EN 197-1 [10]:

- cement portlandzki CEM I 32,5R,
- cement portlandzki CEM I 42,5R,
- cement portlandzki CEM I 52,5N,
- cement portlandzki żuźlowy CEM II/B-S 32,5R,
- cement portlandzki wapienny CEM II/B-L 32,5R,
- trzy cementy hutnicze CEM III/A 32,5N LH/HSR/NA, z różnych zakładów przemysłowych.

3. Wyniki badań

Zgodnie z założeniami pracy badania ciepła hydratacji cementów wykonano metodą semiadiabacyjną wg normy PN-EN 196-9 oraz metodą izotermiczną, opisanymi we wprowadzeniu.

Wyniki badań ciepła hydratacji zamieszczono w tabelach 1 i 2 oraz przedstawiono graficznie na rysunku 3, dla wybranego jednego cementu. Współczynnik korelacji pomiędzy metodą semiadiabacyjną i izotermiczną obliczono i wyrażono jako stosunek ilości wydzielonego ciepła z kalorymetru semiadiabacyjnego do ilości wydzielonego ciepła z kalorymetru izotermicznego, dla danego cementu i dla danego okresu hydratacji.

Tabela 1. Ciepło hydratacji cementów

Rodzaj cementu metoda badania	Ciepło uwodnienia po czasie [godzi]:					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
CEM I 32,5R metoda semiadiabacyjna	130	247	283	295	309	341
CEM I 32,5R metoda izotermiczna	63	143	181	190	200	221
Współczynnik korelacji*	2,063	1,727	1,564	1,553	1,545	1,543
CEM I 42,5R metoda semiadiabacyjna	218	332	369	378	387	404
CEM I 42,5R metoda izotermiczna	94	192	225	234	245	276
Współczynnik korelacji*	2,319	1,729	1,640	1,615	1,580	1,464

Tabela 1. Cd. Ciepło hydratacji cementów

Rodzaj cementu metoda badania	Ciepło uwodnienia po czasie [godzi]:					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
CEM I 52,5N metoda semiadiabatyca	176	279	315	323	331	346
CEM I 52,5N metoda izotermiczna	77	176	218	229	241	271
Współczynnik korelacji*	2,286	1,585	1,445	1,410	1,373	1,277
CEM II/B-S 32,5R metoda semiadiabatyca	116	199	237	248	261	289
CEM II/B-S 32,5R metoda izotermiczna.	61	125	155	162	171	191
Współczynnik korelacji*	1,902	1,592	1,529	1,531	1,526	1,513
Uwaga* wyrażony jako stosunek ilości ciepła z kalorymetru semiadiabatyicznego do ilości ciepła z kalorymetru izotermicznego, dla danego cementu i dla danego okresu hydratacji						

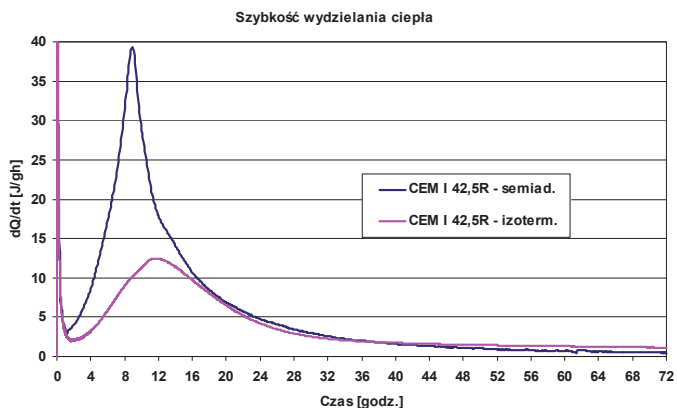
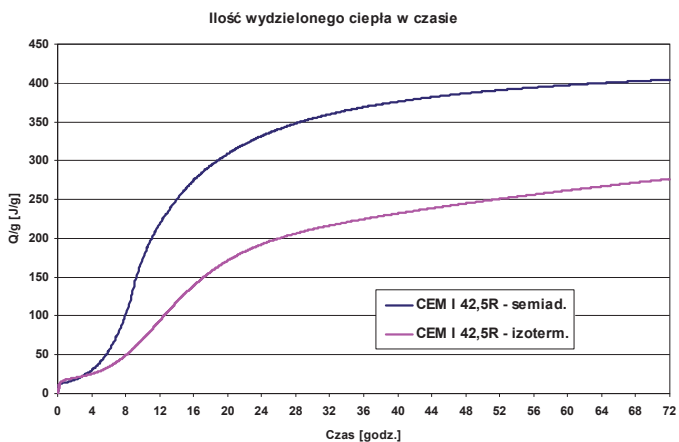
Tablica 2. Ciepło hydratacji cementów

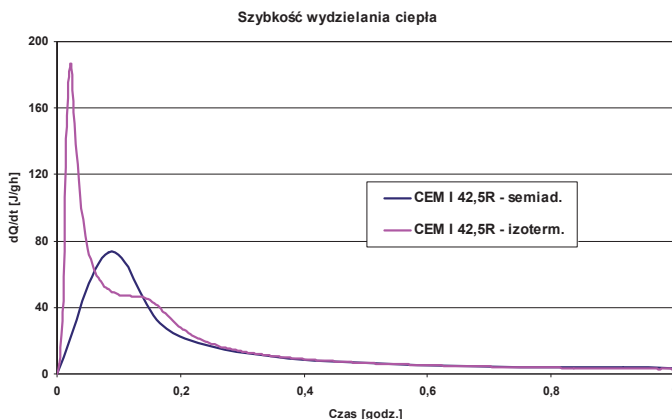
Rodzaj cementu metoda badania	Ciepło uwodnienia po czasie [godzi]:					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
CEM II/B-L 32,5R metoda semiadiabatyca.	106	211	242	250	260	282
CEM II/B-L 32,5R metoda izotermiczna	57	123	162	173	185	214
Współczynnik korelacji*	1,860	1,715	1,494	1,445	1,405	1,318
A - CEM III/A 32,5N -LH/HSR/NA metoda semiadiabatyca	77	184	236	249	264	292
A - CEM III/A 32,5N -LH/HSR/NA metoda izotermiczna	41	87	122	133	144	163
Współczynnik korelacji*	1,878	2,15	1,934	1,872	1,833	1,791
B - CEM III/A 32,5N -LH/HSR/NA metoda semiadiabatyca	82	160	201	213	226	259
B - CEM III/A 32,5N -LH/HSR/NA metoda izotermiczna	52	86	105	111	119	145
Współczynnik korelacji*	1,577	1,860	1,914	1,928	1,899	1,786

Tablica 2. Cd. Ciepło hydratacji cementów

Rodzaj cementu metoda badania	Ciepło uwodnienia po czasie [godzi]:					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
C - CEM III/A 32,5N -LH/HSR/NA metoda semiadiabatyczna	54	127	166	178	193	227
C - CEM III/A 32,5N -LH/HSR/NA metoda izotermiczna	37	71	99	105	111	121
Współczynnik korelacji*	1,459	1,789	1,677	1,670	1,739	1,876

Uwaga* wyrażony jako stosunek ilości ciepła z kalorymetru semiadiabatycznego do ilości ciepła z kalorymetru izotermicznego, dla danego cementu i dla danego okresu hydratacji.





4. Wnioski

Zgodnie z ustalonym programem wykonano badania porównawcze oznaczeń ciepła hydratacji cementów metodą semiadiabatyczną wg normy europejskiej PN-EN 196-9 oraz metodą izotermiczną, która analizowana jest na etapie projektu normy europejskiej, jako dodatkowa referencyjna metoda bezpośrednia pomiaru ciepła hydratacji cementu. Otrzymane wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Ilość wydzielonego ciepła podczas procesu hydratacji tego samego cementu jest wyraźnie wyższa dla metody semiadiabatycznej w porównaniu do metody izotermicznej.
- Szybkość wydzielania ciepła jest w pierwszym etapie hydratacji, przed okresem indukcji, ponad dwukrotnie większa w przypadku metody izotermicznej w porównaniu do metody semiadiabatycznej.
- Szybkość wydzielania ciepła po okresie indukcji do ok. 40 godzin reakcji jest zdecydowanie większa w przypadku metody semiadiabatycznej w porównaniu do metody izotermicznej.
- Porównując współczynniki korelacji badanych cementów należy podkreślić ich zróżnicowanie dla poszczególnych rodzajów cementów.
- Wartość współczynnika korelacji dla cementów portlandzkich CEM I i cementów portlandzkich z dodatkami CEM II maleje z czasem hydratacji.
- W przypadku cementu hutniczego obserwujemy wzrost wartości współczynnika korelacji w przedziale czasowym ok. 24–48 godzin.
- Przeprowadzone badania porównawcze wykazały, że ustalenie stałego współczynnika korelacji dla wszystkich cementów, np. po 41 godzinach hydratacji jest problematyczne.
- Bardziej racjonalnym rozwiązaniem analizy porównania wyników oznaczeń ciepła hydratacji według metody semiadiabatycznej i izotermicznej będzie wyznaczenie czasu dla metody izotermicznej, po którym uzyskuje się wartość ciepła hydratacji np. po 41 godzinach dla metody semiadiabatycznej. Takie rozwiązanie przyjmuje się dla szacowania wyników badań uzyskanych metodą rozpuszczania i semiadiabatyczną.

Literatura

- [1] J. Kurzawa, M. Kaszyńska „Ciepło hydratacji i wytrzymałość z betonu z popiołem lotnym w konstrukcjach masowych”. Cement Wapno Gips 1990, t. 43, nr 10-11, s. 214–218.
- [2] J. Bensted „Low heat Portland cements”. World Cement 1993, t. 24, nr 11, s. 42–44.
- [3] K. Flaga „Wpływ ciepła hydratacji cementu na możliwości zarysowania konstrukcji żelbetowych o rozwiniętym przekroju poprzecznym”. Inżynieria i Budownictwo. 1998, nr 5, s. 243–245.
- [4] A. Uszerow-Marszak „Zastosowanie kalorymetrii w technologii betonu”. Cement Wapno Beton 1998, nr 5, s. 183–186.
- [5] G. Schutter „Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement”. CCR 1999, t. 29, nr 1, s. 143–149.
- [6] PN-EN 196-9 „Metody badania cementu. Część 9: Ciepło hydratacji. Metoda semiadiabatyczna”.
- [7] PN-EN 196-8 „Metody badania cementu. Część 8: Ciepło hydratacji. Metoda rozpuszczania”.
- [8] PN-EN 196-1 „Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości”.
- [9] PN-EN 197-1 „Cement. Część I: Skład wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementu powszechnego użytku”.
- [10] W. Zielenkiewicz, E. Utzig „Wyznaczanie ciepła hydratacji cementu metodą semiadiabatyczną według normy europejskiej PN-EN 196-9”. Cement Wapno Beton 2006, nr 3, s. 202–208.