

# **Termokinetyczny monitoring i ocena wpływu domieszek na twardnienie i wiązanie cementów**

**THERMOKINETICAL MONITORING AND EVALUATION OF THE EFFECT OF ADMIXTURES ON HARDENING AND SETTING OF CEMENTS**

## **Streszczenie**

Opracowano koncepcję zapewnienia efektywności i oceny ilościowej parametrów wpływu domieszek na procesy wiązania i twardnienia systemów cementowych z wykorzystaniem kalorymetrii. Zostały sformułowane zasady:

- ciągłości (*the principle of continuity*) czasu, energii (temperatury) oraz informacji o procesach zachodzących podczas wiązania i twardnienia;
- funkcjonalnej kompatybilności domieszek z cementami.

Została potwierdzona trafność kinetycznych schematów wpływu domieszek na wiązanie i twardnienie w oparciu o termokinetyczne dane określenia ważnych z technologicznego punktu widzenia parametrów i kryteriów ich funkcjonalnej kompatybilności z cementami.

Opracowano system informacyjny ciągłego termokinetycznego monitoringu i analizy wpływu domieszek na procesy wiązania i twardnienia cementów w oparciu o dane uzyskane dzięki zastosowaniu kalorymetrii semiadiabatyckiej.

## **Abstract**

A methodological concept of ensuring the effectiveness and quantitative assessment of parameters of the admixtures' influence on the hardening of the cement systems by the methods of calorimetric analysis was developed.

---

*prof. dr hab. inż. Aleksandr Usherov-Marshak – Charkowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury w Charkowie, Ukraina*

*dr. hab. inż. Marek J. Ciak, prof. UWM – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie*

*dr. inż. Aleksey Kabus – Charkowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury w Charkowie, Ukraina*

Following principles were formulated:

- continuity of time, energy (temperature) and information about the processes of hardening;
- functional compatibility of admixtures with cements.

Effectiveness of kinetic schemes of the admixtures influence on the hardening basing on thermokinetic data for defining technologically important parameters and criteria of functional compatibility of admixtures with cements was proved.

An information system of continuous thermokinetic monitoring and functional-kinetic analysis of the admixtures' influence on the processes of the cement systems hardening basing on the data of the semi-adiabatic calorimetry was developed. Examples of solving the prescription tasks of the certain concrete technologies are provided.

## 1. Wstęp

Tendencje rozwoju technologii cementu i betonu są ściśle związane ze wzrostem efektywności domieszek i dodatków mineralnych o różnym składzie i mechanizmie działania [1–3]. Bez zbytnej przesady można stwierdzić, że domieszki są nośnikami wysokich funkcji technologicznych i właściwości cementu oraz betonu.

Jednak wzrost efektywności i złożoność kompozytowych systemów cementowych i samych domieszek utrudniają rozwiązywanie problemów związanych z oceną parametryczną efektywności domieszek i ich kompatybilności z cementami. Taka sytuacja jest w pełni zrozumiała, jeśli uwzględnimy złożoność a nawet nieokreśloność mechanizmów hydratacyjnego oddziaływania cementów z niektórymi domieszkami.

Informacje o wynikach badań efektów technologicznych uzyskanych dzięki zastosowaniu domieszek, zgodnie z normami PN-EN (przede wszystkim o charakterze fizyko-mechanicznym) są dyskretne w czasie, jednak procesy twardnienia, co jest zrozumiałe – mają charakter ciągły. Zmiany wskaźników intensywności i stopnia zaawansowania reakcji heterogenicznych oraz procesów zachodzących pod wpływem domieszek są istotne szczególnie w początkowej fazie i nie zawsze są rejestrowane w badaniach tradycyjnych.

## 2. Ocena efektywności domieszek i ich kompatybilności z cementami

Samorzutne, uwarunkowane termodynamicznie, elementarne reakcje i procesy zachodzące podczas hydratacji (adsorpcja, zwilżanie, rozpuszczanie, reakcje chemiczne, krystalizacja itd.) prowadzą do nałożenia się efektów oddziaływania domieszek i dodatków i utrudniają sterowanie technologiczne i recepturowe. Kinetyka heterogenicznych reakcji, w takich sytuacjach, wykorzystuje się podejście fenomenologiczne oparte na ogólnej teorii interakcji (*The General Theory of Interactions*) i jej zasad.

*Zasada ciągłości (the principle of continuity)* energii (temperatury), czasu i informacji o parametrach samoistnych procesów, powiązanych ze sobą. Istotne jest to, że przy ciągłej zmianie parametrów stanu systemu, właściwości oddzielnych faz i całego systemu zmieniają się w sposób ciągły.

*Zasada funkcjonalnej kompatybilności domieszek z cementami* obejmuje sprawną realizację zadanych funkcji technologicznych przez domieszki bez negatywnych następstw.

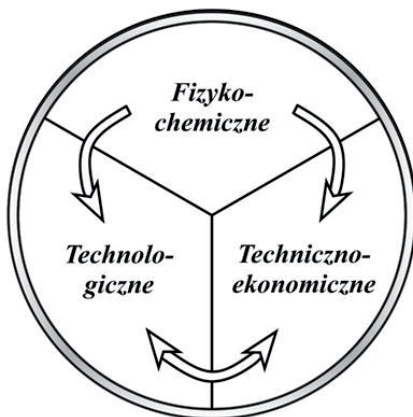
Efektywność domieszek, w technologii betonu, oceniana jest w trzech sferach. Każdy sektor schematu (rys. 1) zawiera zestaw metod pozyskiwania odpowiednich informacji. Szczególnie istotna jest fizyko-chemiczna ilościowa informacja o zmianie parametrów stopnia i intensywności procesów wiązania i twardnienia systemów cementowych w wyniku oddziaływania domieszek.

Opracowana [4] koncepcja kinetycznej selektywności wpływu domieszek na elementarne akty i stadia hydratacji przewiduje prognozowanie funkcjonalnej kompatybilności domieszek z cementami, w zależności od mechanizmów ich działania.

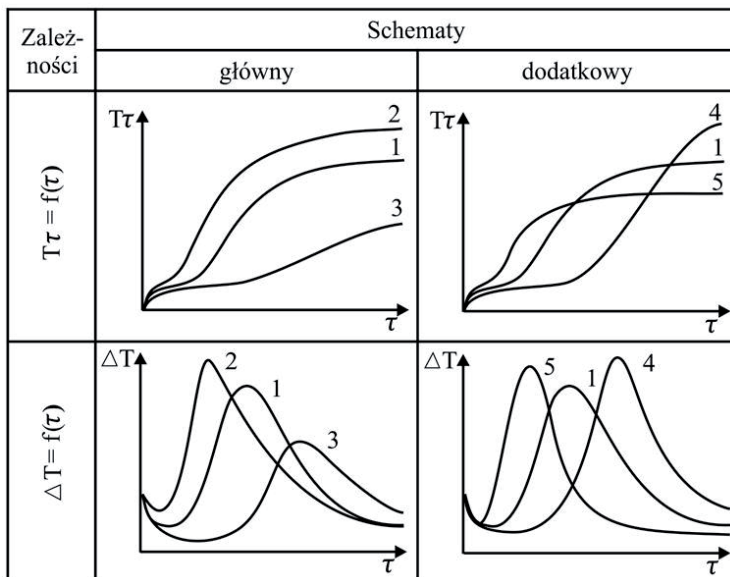
Wszelkie domieszki do cementu i betonu wpływają na zmiany szybkości i stopnia hydratacji [5]. Egzotermiczny charakter ich oddziaływania wskazuje na możliwość wykorzystania kinetycznych schematów wpływu domieszek, opracowanych w oparciu o dane kalorymetrii izotermicznej i/lub semiadiabatycznej [6, 7]. Na rysunku 2 przedstawiono

wybrane schematy uwzględniające cechy twardnienia betonu w różnych technologiach z kinetycznego punktu widzenia.

W opracowanej metodyce, przyjęto 3 podstawowe (proste) – przyspieszenie, opóźnienie, i neutralne oddziaływanie oraz 24 uzupełniające (złożone) schematy kinetyki oddziaływania hydratacyjnego w systemach cementowych z domieszkami. Zależności  $Tt = f(t)$  i  $\Delta T = f(t)$  odzwierciedlają ciągłą zmianę parametrów intensywności twardnienia przy zastosowaniu domieszek dowolnego typu.



Rys. 1. Kierunki oceny efektywności domieszek



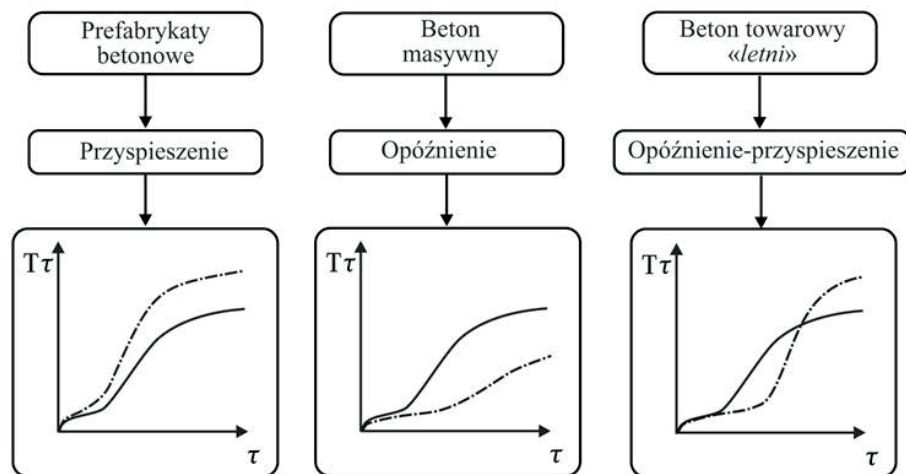
Rys. 2. Kinetyczne schematy wpływu domieszek na wiązanie i twardnienie cementów  
 1 – neutralny; 2 – przyspieszenie; 3 – opóźnienie; 4 – opóźnienie z późniejszym przyspieszeniem; 5 – przyspieszenie z późniejszym opóźnieniem

Zależności analityczne przedstawione w tabelicy 1 stanowią właściwą i jednocześnie niezbędną informację o parametrach wpływu domieszek. Pierwsza część – kinetyczna odzwierciedla zależność stopnia ( $\alpha$ ) i szybkości ( $d\alpha/d\tau$ ) przemian (przereagowania) spoiw w czasie. Druga, opiera się na określeniu wskaźników ciepła ( $Q$ ) i szybkości ( $dQ/d\tau$ ) hydratacji w oparciu o dane uzyskane metodą mikrokalorymetrii izotermicznej. Trzecia wykorzystuje parametry temperatura-czas stopnia ( $T\tau$ ) i intensywności ( $\Delta T$ ) twardnienia systemów cementowych uzyskanych przy wykorzystaniu kalorymetrii semiadiabatyckiej.

Kinetyczne schematy wpływu domieszek odzwierciedlają charakter zachodzących procesów wiązania i twardnienia systemów cementowych dla konkretnych technologii (rys. 3), i jednocześnie określają istotę wpływu domieszek i ich funkcjonalnej kompatybilności z cementami.

Tabela 1. Charakterystyczne zależności oddziaływania

Zależność	Proces, reakcja	Funkcja analityczna	
		Stopień przemian	Intensywność
Kinetyczna	Przemiana	$\alpha = f(\tau)$	$d\alpha/d\tau = f(\tau)$
Termokinetyczna	Hydratacja	$Q = f(\tau)$	$dQ/d\tau = f(\tau)$
Temperaturowo-czasowa	Twardnienie	$T\tau = f(\tau)$	$\Delta T = f(\tau)$



Rys. 3. Kinetyczne schematy temperatura-czas przykładowych technologii betonu – kontrolny; -- skład z domieszką

Parametry zależności temperaturowych – stanowią bazę ciągłego monitoringu temperaturowo-czasowego (MTC) i ilościowej oceny wpływu domieszek, a także ich funkcjonalnej kompatybilności z cementami. Iloczyn wartości parametrów określonych dla próbek z domieszkami do wartości parametrów uzyskanych dla próbek kontrolnych stanowią kryteria efektywności (tabela 2).

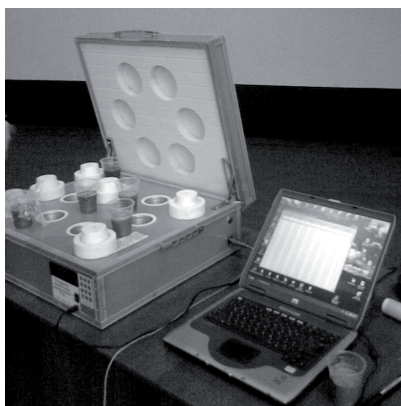
Należy zauważyć, że kinetyczne parametry związane są z charakterystykami technologicznymi – tempem narastania wytrzymałości, czasami wiązania cementu, okresem zachowania urabialności przez mieszankę betonową, kumulacją egzotermii betonu, a tym samym określają kompatybilność domieszek z cementami.

Tabela 2. Parametry wpływu i kryteria efektywności domieszek

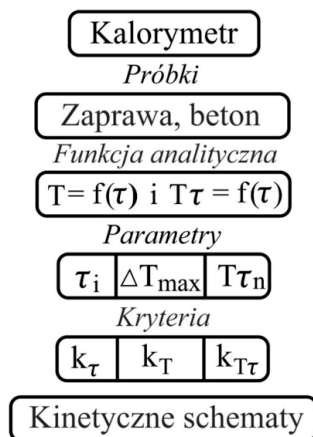
Charakterystyka	Parametry kinetyczne		Kryteria efektywności	
	symbol	jedn.	symbol	postać
Czas trwania okresu indukcyjnego	$\tau_i$	ч	$k_t$	$k_t = \frac{\tau_i^a}{\tau_i^c}$
Maksymalna intensywność twerdnienia	$\Delta T_{max}$	°C	$k_T$	$k_T = \frac{\Delta T_{max}^a}{\Delta T_{max}^c}$
Stopień przemian	$T\tau_n$	°C·ч	$k_{T\tau}$	$k_{T\tau} = \frac{T\tau_n^a}{T\tau_n^c}$

### 3. Metodyka badań i analiza danych

Badania wykonano z wykorzystaniem semiadiabatyicznego kalorymetru przeznaczonego do badania próbek cementu (zaczynu), zapraw budowlanych i betonów droбноziarnistych (fot. 1) w warunkach laboratoryjnych lub bezpośrednio na budowie. Próbki umieszczano w 6 komorach pomiarowych. Odczyt, zbiór i przekaz wyników pomiarów temperatury dokonywane są za pomocą urządzenia wielokanałowego.



Fot. 1. Kalorymetr semi-adiabatyiczny



Rys. 4. Algorytm danych MTC

Masa próbek w zależności od przyjętego zadania wynosiła od 50 do 500 g. Temperaturę próbek rejestrowano w postaci zależności  $T = f(\tau)$  z zapisem w pliku tekstowym. Obróbka danych i analiza temperaturowo-czasowa dokonywano automatycznie w postaci

tabeli lub wykresu za pomocą specjalnego programu komputerowego – patrz algorytm na rysunku 4.

Podstawowe funkcje programu to:

- normalizacja i wizualizacja informacji;
- określenie kinetycznych parametrów wiązania i twardnienia;
- obliczenie kryteriów efektywności domieszek;
- określenie kinetycznego schematu wpływu;
- ocena wskaźników efektywności;
- archiwizacja danych.

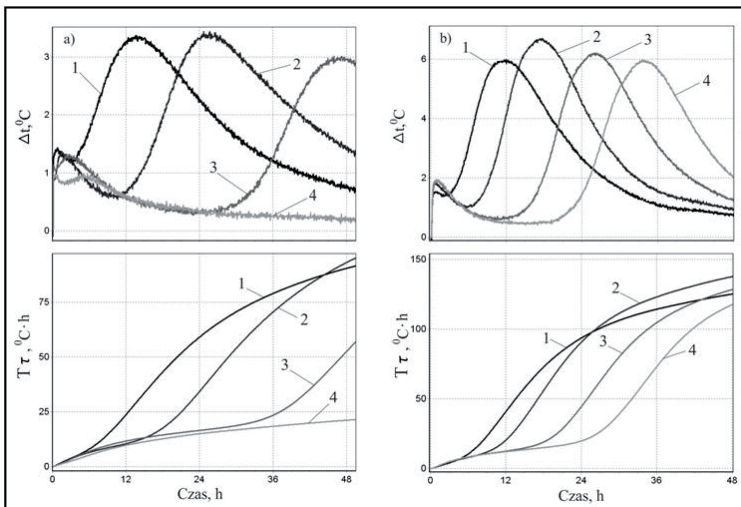
## 4. Zastosowanie kalorymetrii w technologii betonu

### 4.1. Podejście tradycyjne

Kalorymetria od dawna i w znacznym stopniu wykorzystywana jest w badaniach procesów wiązania i twardnienia cementów i betonów z domieszkami. Rezultaty starannie przeprowadzonych eksperymentów pozwalają na ocenę wpływu domieszek na intensywność reakcji hydratacji w oparciu o wartości  $\Delta t$  i czas występowania efektów egzotermicznych na krzywych  $dQ/d\tau = f(\tau)$ , a także ciepła hydratacji w zależności od różnych czynników technologicznych [8].

Przydatność informacji uzyskanych dzięki zastosowaniu kalorymetrii została niejednokrotnie potwierdzona w naszych pracach [7]. Na rysunku 5, jako przykład, przedstawiono kalorymetryczne dane wpływu domieszek uplastyczniających – superplastyfikatora na bazie eterów polikarboksyłowych (PCE) i plastyfikatora na bazie lignosulfonianów (LS).

Badano zaprawy cementowe o składzie C:P = 1:1, wskaźniku wodnocementowym W/C = 0.4. Zastosowano dozy domieszek od 0.25 do 1.0% masy cementu. W badaniach wykorzystano cement CEM II/B-S-400 (Ukraina); temperatura – 20°C.



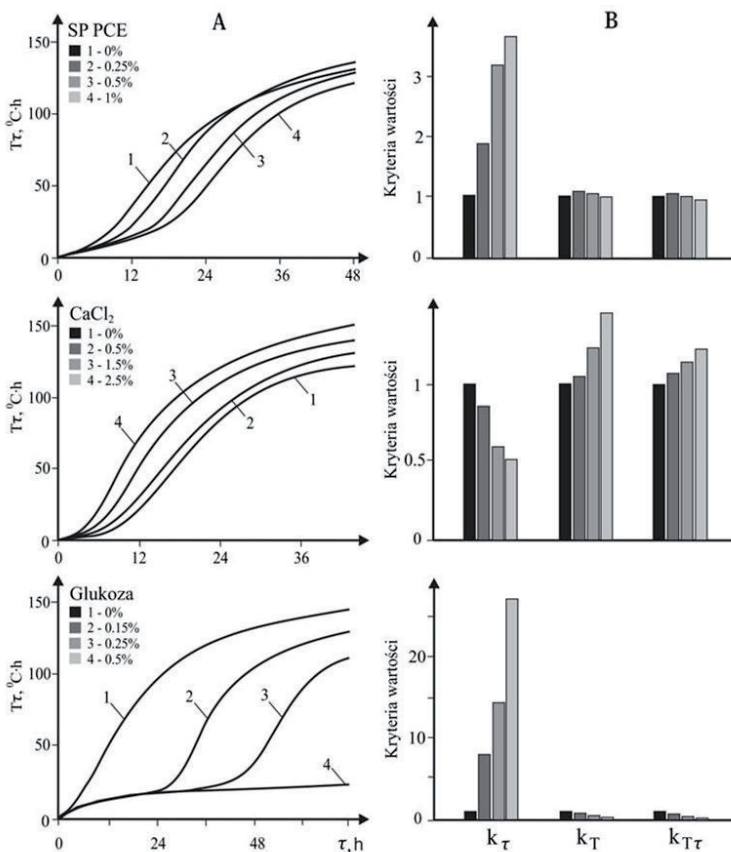
Rys. 5. Wykres temperatury w czasie dla zapraw z domieszkami  
1 – kontrolna (bez domieszki); 2, 3 i 4 – próbki z domieszką LS (a) i PCE (b) odpowiednio  
w ilości 0,25%, 0,5% i 1% masy cementu

Ze względu na różnice w mechanizmach działania środków powierzchniowo czynnych: adsorpcji i elektrostatycznego (LS) lub elektrostatycznego i sterycznego (PCE) odpychania – skuteczność domieszek na bazie PCE okazała się wyższa. Wzrost ilości domieszki na bazie lignosulfonianów (LS) wpływa na wydłużenie okresu indukcyjnego aż do, praktycznie całkowitego, wyhamowania hydratacji przy zawartości domieszki w ilości 1% m.c. Przy niskich zawartościach obu domieszek – do 0.25%, na wykresie  $T\tau = f(\tau)$  zauważa się przyspieszenie tempa twardnienia, w przypadku próbek z PCE pik występuje po 18h a w przypadku LS po 24h.

Oczywistym jest, że tradycyjne podejście do wykorzystania danych kalorymetrii pozwala uzyskać informację o wpływie domieszek w postaci parametrów temperaturowych praktycznie wyłącznie o charakterze opisowym.

## 4.2 Analiza kryterialna

Pierwsze próby ilościowej oceny wpływu domieszek na wiązanie i twardnienie zapraw cementowych były wykonane, przez nas, jeszcze w 2002 roku [4]. Kryteria wyznaczone



Rys. 6. Analiza kryterialna wpływu domieszek; A – wykres temperatura – czas; B – kryteria wpływu domieszek



metodą kalorymetrii izotermicznej i monitoringu temperaturowo-czasowego (MTC) (tabela 2) charakteryzują ważne wskaźniki termokinetyczne – czas trwania okresu indukcyjnego ( $k_i$ ), intensywność reakcji ( $k_r$ ) i stopień zachodzących przemian ( $k_{Tr}$ ) w ciągu 48 h twardnienia.

Na rysunku 6 przedstawiono wyniki kryterialnej oceny wpływu domieszek różnych typów i mechanizmów działania: superplastyfikatora na bazie eterów polikarboksylowych (PCE), domieszki przyspieszającej –  $\text{CaCl}_2$  i domieszki opóźniającej hydratację – glukozy.

Zależności temperatura-czas i kryteria efektywności wyraźnie odzwierciedlają oddziaływanie i schematy wpływu zmiennych doz domieszek. Zauważa się wyraźny wpływ domieszki PCE w okresie indukcyjnym z jednoczesnym zachowaniem swojej roli w okresach późniejszych. W przypadku  $\text{CaCl}_2$ , odwrotnie, działa on jak domieszka silnie przyspieszająca hydratację przez 48 h dojrzewania; domieszka glukozy opóźnia hydratację cementu proporcjonalnie do jej zawartości, aż do całkowitego wyhamowania przy zawartości 1,0% masy cementu.

Wyniki przedstawione na rysunku 6, potwierdzają ich znaczenie przy ilościowej analizie technologicznej z punktu widzenia wyboru efektywnej dozy domieszki dowolnego typu, a informacja uzyskana dzięki zastosowaniu przyjętej metody badań i wyznaczania parametrów jest zdecydowanie przydatna.

### 4.3. Analiza funkcjonalno-kinetyczna (AFK)

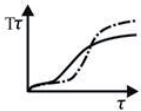
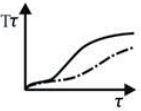
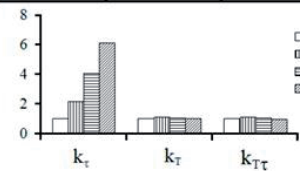
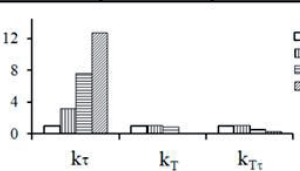






Podstawowym celem tej części pracy było rozszerzenie możliwości monitoringu temperatura-czas (MTC) w ilościowej ocenie efektywności domieszek i ich funkcjonalnej kompatybilności z cementami.

Na rysunku 7 przedstawiono opracowane, przy pomocy specjalnego programu, zależności temperatura-czas z rysunku 5.

Funkcja domieszki PCE przy zastosowaniu w technologii betonu towarowego w okresie letnim polega na regulacji czasu zachowania urabialności przez mieszanekę betonową poprzez spowolnienie hydratacji w okresie początkowym i przyspieszenie procesów twardnienia betonu w okresie późniejszym. Taki wariant, w kinetycznym schemacie wpływu, kwalifikuje się do typu mieszanego – „opóźnienie-przyspieszenie” wiązania i twardnienia. Działanie LS może mieć zastosowanie w technologii betonów masywnych – wyhamowanie hydratacji i obniżenie egzotermii odpowiada podstawowemu schematowi – opóźnienie wiązania i twardnienia.

Wyraźnie zauważa się tendencję do wzrostu wartości kryteriów, w okresie indukcyjnym, odpowiednio ze wzrostem dozy obu domieszek. Z kolei, nieznacznie zmieniają się wartości kryteriów maksymalnej intensywności procesu i stopnia hydratacji do 48 h. Po przeanalizowaniu powyższych danych określany jest nowy wskaźnik – „poziom wpływ” domieszki na wiązanie i twardnienie zaczynu cementowego (wysoki, średni, niski) i wstępnie ustala optymalną ilość domieszki w mieszance betonowej (ostatni wiersz tabeli z rysunku 7).

Dane funkcjonalno-kinetycznej analizy rozpatrywane są jako fizykochemiczna część kompletu badań prowadzonych w celu przyjęcia optymalnego rozwiązania technologicznego. Zauważmy, że do rozwoju metodyk monitoringu temperatura-czas [8-11] i oceny wpływu domieszek przyczyniają się nowe normatywy oceny kinetyki hydratacji systemów cementowych w oparciu o ciepło i temperaturę hydratacji [12, 13].

Beton towarowy «letni»			Technologia	Beton masywny			
Opóźnienie-przyspieszenie			Typ wpływu	Opóźnienie			
			Schemat efektywnego wpływu				
CEM II/B-S-400				Cement	CEM II/B-S-400		
PCE – polikarboksylany				Domieszka	LS - lignosulfoniany		
0.25	0.5	1	Ilość, %	0.25	0.5	1	
			Kryteria efektywności				
  				Schemat wpływu (eksperyment)	  		
Wysoki	Średni	Niski			Poziom wpływu	Niski	Wysoki
Ilość domieszki – 0.25%			Rekomendacja		Ilość domieszki – 0.5%		

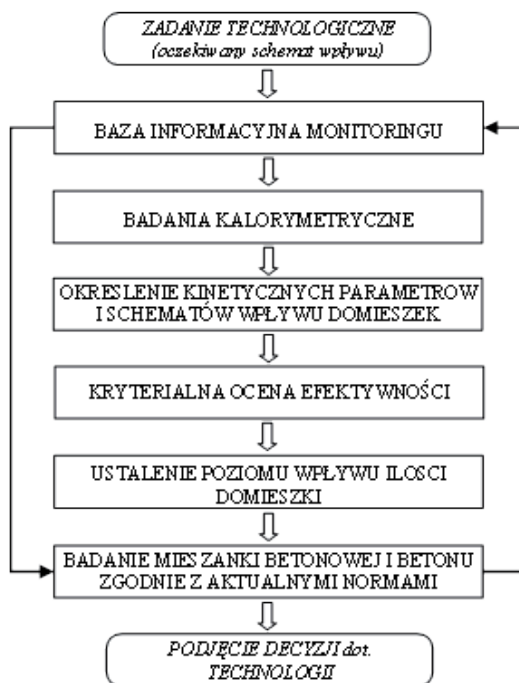
Rys. 7. Analiza funkcjonalno-kinetyczna wpływu domieszek uplastyczniających na wiązanie i twardnienie zaczynu cementowego

#### 4.4. System informacyjno-technologiczny

Podstawowym zadaniem monitoringu czasowo-temperaturowego wpływu domieszek na procesy wiązania i twardnienia systemów cementowych jest przyjęcie rozwiązania, przy projektowaniu składu betonu, optymalnego dla wybranych technologii.

Na rysunku 8 przedstawiono algorytm rozwiązywania tego problemu. Do bazy informacyjnej wnosi się założony kinetyczny schemat wpływu domieszki z przewidywanymi parametrami. W oparciu o dane kalorymetryczne, uzyskane w czasie eksperymentu, określone są rzeczywiste schematy, parametry, poziomy i kryteria wpływu domieszek, przeprowadza się porównanie z oczekiwanym schematem. Uzyskana informacja łącznie z rezultatami badań fizycznych i mechanicznych właściwości (zgodnie z dokumentami normalizacyjnymi) wnoszona jest do bazy systemu. Następnie, technolog wybiera optymalny wariant rozwiązania recepturowo-technologicznego.

Opracowanie system informacyjno-technologicznego z wykorzystaniem monitoringu temperatura-czas jest w stadium początkowym. Teoretyczna możliwość zastosowania systemu została sprawdzona w kilku zakładach betonowych Ukrainy.



Rys. 8. Algorytm przyjęcia rozwiązania technologicznego

## 5. Podsumowanie

Opracowano system informacyjny ilościowej oceny efektywności wpływu domieszek na wiązanie i twardnienie systemów cementowych i ich kompatybilności z cementami w oparciu o dane kalorymetryczne. System obejmuje tradycyjne pomiary kalorymetryczne, ciągły monitoring temperatura-czas, kryterialną i funkcjonalno-kinetyczną analizę efektywności wpływu domieszek dowolnych typów. Opracowanie rozpatrywane jest jako część kompleksu kierunków oceny efektywności domieszek w badaniach naukowych a także zastosowaniach praktycznych w zakładach prefabrykacyjnych, budowach, w technologii betonu towarowego i produkcji elementów prefabrykowanych.

## Literatura

- [1] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. Warszawa: PWW, 2010, 728 s.
- [2] Spiratos N. and other. Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice. Qu-ebec, 2006. 322 p.
- [3] Łukowski P. Domieszki do zapraw i betonów. Kraków: Polski Cement, 2003. 64 s.
- [4] Ciak M.J., Ushero-Marshak A. Fenomenologiczna koncepcja i sposób oceny kompatybilności cementów z domieszkami. Konf. „Dni betonu. Tradycja i nowoczesność”, Szczyrk, 2002, s. 595-606.
- [5] Cheung J. and oth. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. Cem. Concr. Res., 2011. V. 41. pp. 1289–1309.
- [6] Sandberg P. and oth. Effect of admixture on cement hydration kinetics by synchrotron XRD and isothermal calorimetry. P. Sandberg, C. Porteneuve, F. Serafin, J. Boomer and other. 12th Intern. Cong. on the Chem. of Cem. Montreal, 2007. pp. 1–12.

- [7] Usherov-Marshak A., Zlatkovskyy O., Kabus A. Evaluation the effectiveness of additions by isothermal and semi-adiabatic calorimetry. IBAUSIL.18. Intern. Baustof. Weimar. 2012. B.1 . pp. 1-0907–1-0914.
- [8] Nocuń-Wczelik W., Wasąg T., Styczyńska M., Miłośłowski G. Badania oddziaływania wybranych domieszek do betonu na proces hydratacji cementu portlandzkiego. Dni Betonu – tradycja i nowoczesność, 2008, Wisła, str. 577-588.
- [9] Usherov-Marshak A.V., Kabus' A.V. Calorimetric monitoring of early hardening of cement in the presence of admixtures. Neorg. Mater., 2013. vol. 49. □4. pp. 449–452.
- [10] McGuire D. Materials Compatibility: Using Calorimetry to Understand Various Material Effects on Concrete. Indiana: Grace, 2007. 26 p.
- [11] Weakley W.R. Evaluation of Semi-Adiabatic Calorimetry to Quantify Concrete Setting: Master of Science Thesis. Auburn University, 2009. 300 p.
- [12] ASTM C1679-08. Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry. 2008. 14 p.
- [13] ASTM C1753 – 15. Standard Practice for Evaluating Early Hydration of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Thermal Measurements. 2015. 19 p.