

Dorota SUKIENNIK\*  
Politechnika Szczecińska

## WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE A ILOŚĆ WYDZIELONEGO CIEPŁA PODCZAS TWARDNIENIA ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono zależności między właściwościami reologicznymi a ciepłem hydratacji zaczynów cementowych na bazie cementu CEM I z cementowni Góraždze. Omówiono zmiany lepkości oraz proces wydzielania ciepła zaczynów w zależności od ich stosunku wodno-cementowego, oraz wpływu domieszek opóźniających wiązanie. Przedstawiono również zależność zmian lepkości i ciepła twardnienia dla cementu z domieszkami i bez domieszek.

## RHEOLOGICAL PROPERTIES VERSUS THE AMOUNT OF HEAT RELEASED DURING CEMENT PASTES SETTING

**Summary.** The paper presents relationships between rheological properties and the heat of hydration for cement pastes based on CEM I cement from the Góraždze cement plant. Changes in viscosity as well as the process of heat release from pastes depending on their water-cement ratio and the influence of setting retarders have been discussed. The changes in viscosity and heat of setting have been presented for cements with and without additives.

### 1. Wprowadzenie

W technologii realizacji konstrukcji żelbetowych istotne znaczenie ma okres zachowania urabialności mieszanki betonowej – wyrażający dopuszczalny czas jej transportu oraz układania i zagęszczania w deskowaniu. Okres ten zależy między innymi od temperatury otoczenia, zastosowanych dodatków i domieszek chemicznych.

Jednocześnie, w okresie kiedy mieszanka zachowuje właściwości plastyczne, następuje postęp hydratacji powodujący wydzielanie ciepła. W literaturze przyjmuje się, że około 10% całkowitego ciepła twardnienia cementu wydziela się w okresie pierwszych 6 godzin hydratacji.

\* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Włodzimierz Kiernożycki, prof. Pol. Szczecińskiej

Ilość wydzielanego ciepła zależy od różnych czynników: składu chemicznego i mineralogicznego cementu, stopnia zmielenia cementu, zawartości gipsu, temperatury twardnienia, składu betonu i zawartości dodatków.

W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań: zmian właściwości reologicznych i wydzielania ciepła twardniejących zaczynów cementowych.

## 2. Program i metodyka prowadzonych badań

### 2.1. Charakterystyka wybranych zaczynów

W tablicy 1 przedstawiono składy i oznaczenia badanych zaczynów.

Tablica 1

Oznaczenie	450 g cementu, 225 g wody	Oznaczenie	450 g cementu, 180 g wody	Oznaczenie	450 g cementu, 135 g wody
	opóźniacz		opóźniacz		opóźniacz
CEM I 32,5R-05	-----	CEM I 32,5R-04	-----	CEM I 32,5R-03	-----
CEM I 32,5R-05-M5	0,5%	CEM I 32,5R-04-M5	0,5%	CEM I 32,5R-03-M5	0,5%
CEM I 32,5R-05-R2	-----	CEM I 32,5R-04-R2	-----	CEM I 32,5R-03-R2	-----
CEM I 42,5R-05	-----	CEM I 42,5R-04	-----	CEM I 42,5R-03	-----
CEM I 42,5R-05-M5	0,5%	CEM I 42,5R-04-M5	0,5%	CEM I 42,5R-03-M5	0,5%
CEM I 42,5R-05-R2	-----	CEM I 42,5R-04-R2	-----	CEM I 42,5R-03-R2	-----
CEM II 32,5N BV-05	-----	CEM II 32,5N BV-04	-----	CEM II 32,5N BV-03	-----
CEM II 32,5N BV-05-M5	0,5%	CEM II 32,5N BV-04-M5	0,5%	CEM II 32,5N BV-03-M5	0,5%
CEM II 32,5N BV-05-R2	-----	CEM II 32,5N BV-04-R2	-----	CEM II 32,5N BV-03-R2	-----

Analizie poddano próbki zaczynów o zawartości cementu 450 g i różnej zawartości wody zarobowej (od 135 g do 225 g).

Stosowano różne cementy CEM I i CEM II, a także dodatki opóźniające wiązanie.

### 2.2. Badania reologiczne

Zaczyny cementowe wykonywano w warunkach laboratoryjnych. Przygotowywano próbki o masie cementu 450 g i wody od 135 g do 225 g. Do przygotowania zaczynu używano wody destylowanej o temperaturze  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ . Próbki umieszczano naczyniach o pojemności ok.  $0,5 \text{ dm}^3$ . Próbka była wstępnie mieszana z prędkością 250 obr/min przez

okres 10 min. Następnie odstawiana na okres 5min. Pomiary reologiczne rozpoczynano po 15 min kontaktu cementu z wodą. Następne pomiary wykonywano w odstępach 1 godz. stosując podobną procedurę badawczą.

### 2.3. Badania kalorymetryczne

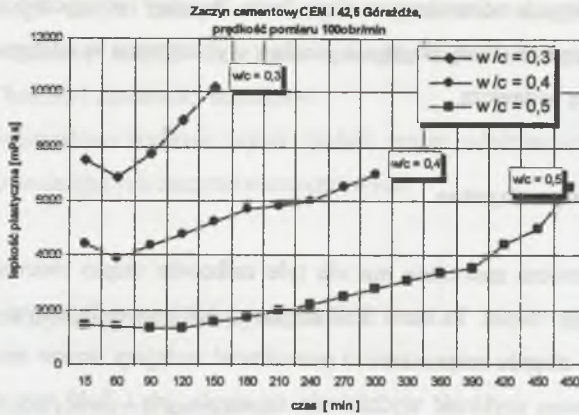
W praktyce istotne znaczenie ma nie tyle całkowite ciepło twardnienia, ile szybkość wydzielania się tego ciepła. Ta sama ilość ciepła wydzielona w dłuższym okresie czasu może ulec w większym stopniu rozproszeniu i powodować mniejszy wzrost temperatury wewnątrz konstrukcji. Zarówno szybkość wydzielania się ciepła, jak i ilość tego ciepła można łatwo zmierzyć w kalorymetrze adiabatycznym [1].

W pracy przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych początkowego okresu hydratacji cementu, w którym mieszanka betonowa pozostaje w stanie lepkoplastycznym umożliwiającym przeprowadzenie pomiaru właściwości reologicznych.

Badania ciepła hydratacji przeprowadzono metodą kalorymetryczną na zaczynach cementowych. Badaniom podano próbki o masie 30 g. Umieszczano je w kalorymetrze i obserwowano ilość wydzielanego ciepła w okresie pierwszych 7 dni, licząc od chwili kontaktu cementu z wodą. W rezultacie otrzymano zależność ilości wydzielonego ciepła od czasu trwania hydratacji.

### 3. Wyniki badań i ich analiza

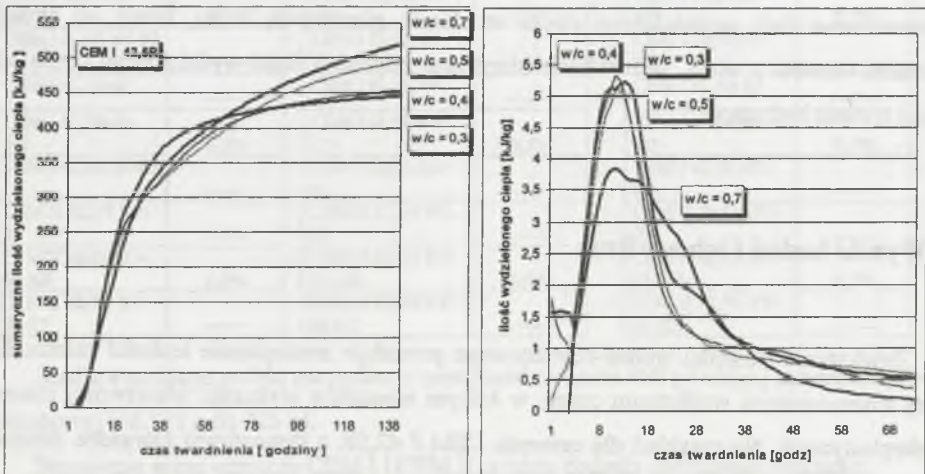
Zwiększenie stosunku wodno-cementowego powoduje zmniejszenie lepkości mieszanki przy równoczesnym wydłużeniu czasu, w którym mieszanka wykazuje właściwości cieczy lepkoplastycznej. Na przykład dla cementu CEM I 42,5R z cementowni Górażdże zmiana stosunku wodno-cementowego z 0,3 na 0,5 powoduje ponaddwukrotnie wydłużenie tego okresu.



Rys. 1. Zależność lepkości plastycznej od czasu, który minął od zarobienia mieszanki dla cementu portlandzkiego CEM I 42,5R o różnym stosunku w/c

Fig. 1. Graph of viscosity dependence on time for the water-cement ratio for concrete CEM I 42,5R

Wynik pomiaru lepkości jest również zależny od prędkości obrotowej sondy, im większa prędkość obrotowa sondy, tym mniejsza lepkość. Do dalszej analizy wybrano prędkość 100 obr/min, ponieważ pomiar jest obarczony mniejszym błędem.

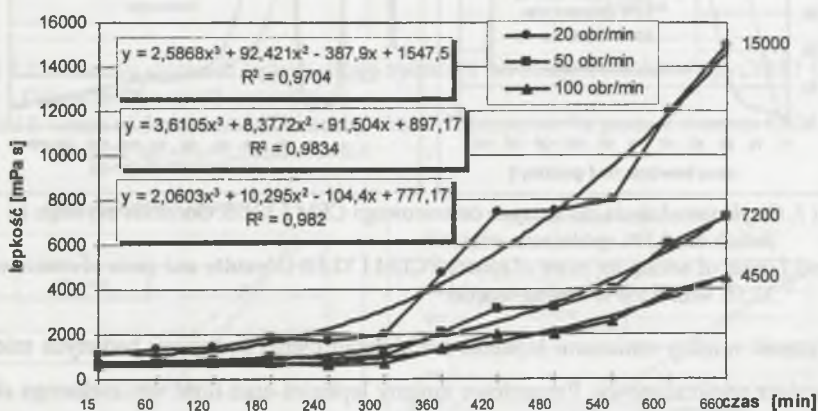


Rys. 2 i 3. Ciepło twardnienia dla zaczynu cementowego CEM I 42,5R Górażdża dla różnych w/c  
Fig. 2 and 3. Heat of setting for paste of concrete CEM I 42,5R Górażdża for the various water - cement ratios

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależność ciepła hydratacji zaczynu cementowego CEM I 42,5R w zależności od stosunku wodno-cementowego w/c. Można zauważyć, że im wyższe jest w/c, tym większa jest całkowita ilość wydzielonego ciepła. Przykładowo, całkowite ilości wydzielonego ciepła ustalone w okresie 138 godzin wynoszą odpowiednio:

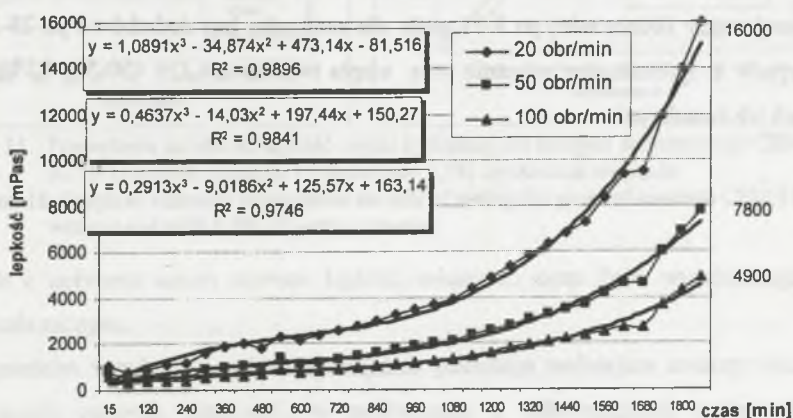
przy stosunku wodno-cementowym  $w/c=0,7$ ,  $Q=518$  kJ/kg, a przy  $w/c=0,3$ ,  $Q=445$  kJ/kg. Dla zaczynów o wartości stosunku wodno-cementowego  $w/c=0,7$  ilość wydzielonego ciepła w jednostce czasu wynosi 3,8 kJ/kg, natomiast przy  $w/c=0,3$  osiąga wartość 5,3 kJ/kg.

Kolejne wykresy 4 i 5 przedstawiają zależność lepkości od czasu hydratacji zaczynu cementowego CEM I 32.5R Górażdże bez dodatków i z 0,5% dodatkiem opóźniacza wiązania. Jak widać, końcowa lepkość obu zaczynów jest zbliżona, a opóźniacz powoduje przesunięcie czasu pozostawania mieszanki w stanie lepkoplastycznym z 11 do 31 godzin. Dla tych samych mieszanek przeprowadzono również badania kalorymetryczne, a ich wyniki pokazano na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Zależność lepkości od czasu hydratacji dla zaczynu cementowego CEM I 32.5R Górażdże

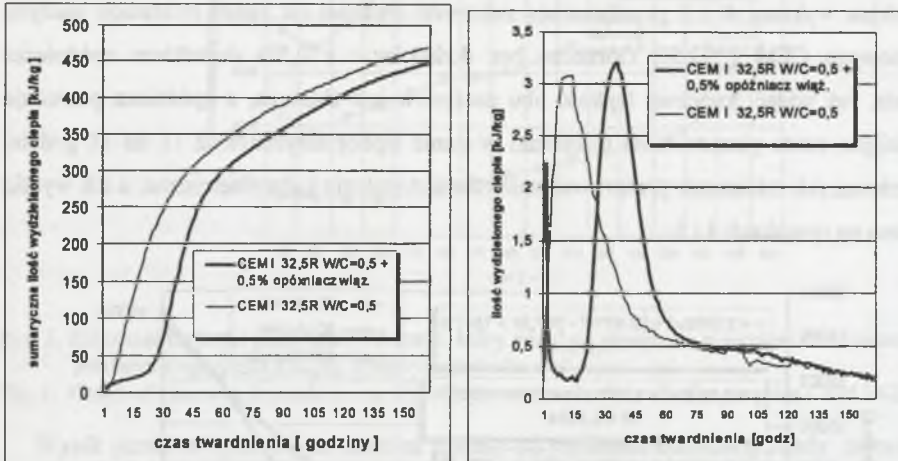
Fig. 4. Graph of viscosity dependence on time for paste of concrete CEM I 42,5R Górażdże



Rys. 5. Zależność lepkości od czasu hydratacji dla zaczynu cementowego CEM I 32.5R Górażdże z dodatkiem 0,5% opóźniacza wiązania

Fig. 5. Graph of viscosity dependence on time for paste of concrete CEM I 42,5R Górażdże with 0,5% of setting retarder

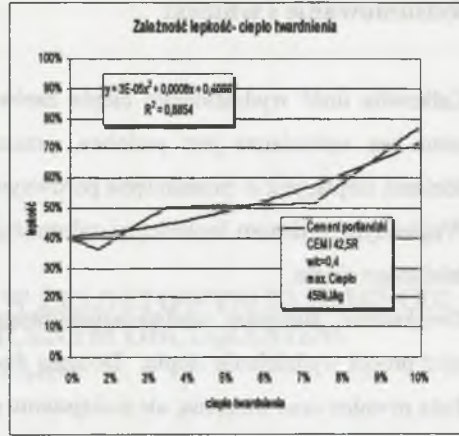
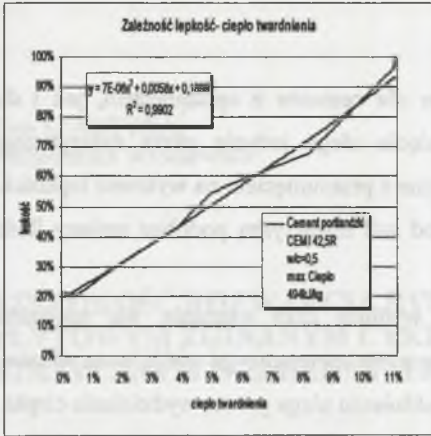
Całkowita ilość wydzielonego ciepła zarówno dla cementu z opóźniaczem, jak i dla cementu bez opóźniacza jest podobna, przesunięciu ulega jedynie okres najszybszego wydzielania ciepła, jest to przesunięcie porównywalne z przesunięciem na wykresie lepkości.



Rys. 6 i 7. Ciepło twardnienia dla zaczynu cementowego CEM I 32.5R Górażdże czystego i z dodatkiem 0,5% opóźniacza wiązania

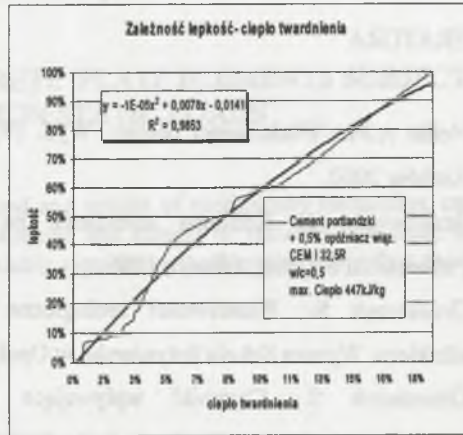
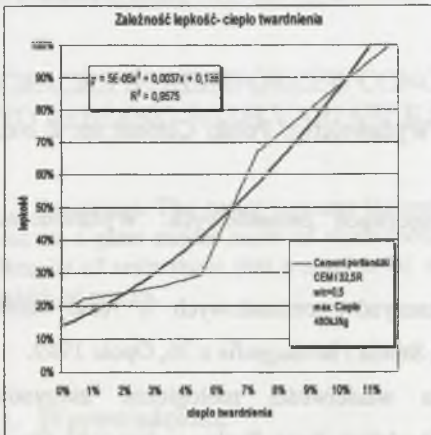
Fig. 6 and 7. Heat of setting for paste of concrete CEM I 32.5R Górażdże and paste of concrete CEM I 32.5R with 0,5% of setting retarder

Zależność między zmianami lepkości a zmianami ciepła hydratacji badanych mieszanek ma charakter wielomianowy. Procentowe zmiany lepkości oraz ilość wydzielonego ciepła w czasie ich twardnienia odniesiono odpowiednio do ich wartości końcowych uzyskanych w trakcie pomiarów: zmian właściwości reologicznych  $\eta = 4500-4900$  mPas (przy prędkości pomiarowej sondy 100obr/min) po 8-11 godz. dla zaczynów bez dodatków i po 28-31 godz. dla zaczynów z opóźniaczem wiązania oraz ciepła twardnienia  $Q = 450-500$  kJ/kg po 144 godzinach ich twardnienia.



Rys. 8 i 9. Procentowa zależność lepkość-ciepło hydratacji dla zaczynu cementowego CEM I 42.5R Górażdże dla w/c=0,5 i w/c=0,4

Fig. 8 and 9. Graph of dependence of viscosity - heat of hydration for paste of concrete CEM I 42.5R Górażdże for w/c=0,5 and w/c=0,4



Rys. 10 i 11. Procentowa zależność lepkość-ciepło hydratacji dla zaczynu cementowego CEM I 32.5R Górażdże czystego i z dodatkiem 0,5% opóźniacza wiązania

Fig. 10 and 11. Graph of viscosity dependence on heat of setting for paste of concrete CEM I 32.5R without and with 0.5% of setting retarder

Wraz z upływem czasu wzrasta lepkość mieszanki oraz ilość wydzielonego ciepła twardnienia zaczynu.

Z rysunków wynika, że opóźniacz wiązania powoduje wolniejsze zmiany właściwości reologicznych zaczynu (lepkości) w porównaniu z odpowiednimi zmianami ciepła twardnienia. Zaczyn niemodyfikowany twardnieje w okresie 11 godzin, natomiast modyfikowany w okresie 31 godzin przy prawie dwukrotnym wzroście ilości wydzielonego ciepła.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Całkowita ilość wydzielonego ciepła zarówno dla cementu z opóźniaczem, jak i dla cementu bez opóźniacza jest podobna, przesunięciu ulega jedynie okres najszybszego wydzielania ciepła, jest to przesunięcie porównywalne z przesunięciem na wykresie lepkości.

Względny zmianom lepkości w zależności od w/c towarzyszą podobne zmiany ilości wydzielonego ciepła.

Zwiększenie stosunku wodno-cementowego wydłuża czas wiązania, ale spowalnia również proces wydzielania ciepła. Dodanie do zaczynu cementowego opóźniacza wiązania wydłuża również czas wiązania, ale mniejszemu opóźnieniu ulega proces wydzielania ciepła.

Będą prowadzone badania z użyciem różnych cementów bez dodatków i z dodatkiem przyspieszacza i opóźniacza wiązania.

#### LITERATURA

1. Neille A.M.: Właściwości betonu. Wyd. IV, Wydawnictwo Polski Cement sp. Z o.o., Kraków 2000.
2. Szwabowski J.: Reologia mieszanek na spoiwach cementowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
3. Grzeszczyk S.: Właściwości reologiczne zaczynów cementowych a reaktywność klinkieru. Wyższa Szkoła Inżynierska w Opolu, Studia i Monografie z 36, Opole 1989.
4. Grzeszczyk S.: Czynniki wpływające na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Seria: Budownictwo z.45, Opole 2001, s. 37.

Recenzent: Prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk