

Magdalena MARCZAK\*  
Politechnika Świętokrzyska, Kielce

## BADANIA HYDRATACJI CEMENTÓW O RÓŻNYM SKŁADZIE I POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ

**Streszczenie.** W pracy przedstawiona została próba powiązania wyników badań hydratacji zaczynów z różnymi rodzajami cementów z ich mikrostrukturą. Poziom hydratacji określano pośrednio poprzez badanie zawartości wody odparowanej w temperaturze do 150 stopni. Badaniom poddano 8 różnych cementów przy dwóch poziomach w/c.

## A STUDY OF THE HYDRATION OF CEMENTS WITH DIFFERENT COMPOSITIONS AND SPECIFIC SURFACE AREAS

**Summary.** The work discusses test results obtained hydration for pastes with different cements with their microstructure. The level of hydration was described by indirect investigation of the content of water evaporated at a temperature of up to 150°C. The hydration of 8 different cements was analyzed at two water-to-cement (w/c) ratios.

### 1. Wstęp

Wiele cech mechanicznych oraz trwałościowych stwardniałego cementu zależy nie tyle od składu chemicznego, ile od mikrostruktury. Przez mikrostrukturę należy rozumieć, w omawianym materiale, rozmieszczenie w przestrzeni ziaren i cząstek, niezależnie od ich wielkości, podczas gdy pojęcie struktura dotyczy zdefiniowanych chemicznie substancji krystalicznych i odnosi się do rozmieszczenia w przestrzeni jonów budujących te substancje [1]. Wypełnienie przestrzeni przez nieuwodnione ziarna cementu, produkty hydratacji oraz pory (żelowe, kapilarne i powietrzne) zależy od rodzaju cementu, wskaźnika w/c, warunków i czasu pielęgnacji. Im większe upakowanie stałych elementów, tym mniejsza całkowita

\* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Zbigniew Rusin, prof. Politechniki Świętokrzyskiej

porowatość, nasiąkliwość, gazo- i wodoprzepuszczalność, przy jednoczesnej poprawie parametrów mechanicznych. Maleje dyfuzja, wzrasta relatywna objętość wody silnie adsorbowanej na powierzchniach elementów struktury. O ile wstępne upakowanie stałych elementów w przestrzeni zależy głównie od uziarnienia cementu i wskaźnika w/c, o tyle zmiany mikrostruktury, jakie zachodzą w czasie, zależne są również w istotnym stopniu od rodzaju cementu i znajdujących się w nim komponentów, np. klinkieru cementu portlandzkiego, żużla wielkopiecowego, popiołów lotnych, pyłu krzemionkowego itd. Autorka zakłada, że proste badania, polegające na ocenie zawartości wody odparowanej, są pomocne w ocenie stwardniałego zaczynu pod kątem mikrostruktury.

Mikrostruktura zaczynu cementowego zmienia się w miarę postępu hydratacji składników cementu [2]. W stwardniałym zaczynie wyróżnia się pory powietrzne, największe, o średnicach ponad 10 mikrometrów. Powstają przypadkowo, wskutek niepełnego zagęszczenia mieszanki lub są celowo wprowadzane przez stosowanie specjalnych dodatków napowietrzających. Pory powietrzne, łatwe do zaobserwowania z użyciem prostych urządzeń optycznych lub nawet gołym okiem, mają najczęściej kształt sferyczny, obły i nie są ze sobą bezpośrednio połączone. Kolejną grupę porów, o dominującym wpływie na wiele właściwości betonu (skurcz, odporność na agresję chemiczną, nasiąkliwość i przesiąkliwość, gazoprzepuszczalność, mrozoodporność, wytrzymałość, ścieralność), stanowią pory kapilarne o wymiarach przekroju od około 2,5 nanometrów do około 10000 nm (10 mikrometrów). Pory kapilarne tworzą system połączonych ze sobą nieregularnych pustek o zróżnicowanych kształtach, przypadkowo rozmieszczonych w przestrzeni stwardniałego zaczynu cementowego. Cechą wspólną porów kapilarnych jest ich zdolność do transportu gazów i cieczy, głównie wody i rozpuszczonych w wodzie substancji. Część najmniejszych porów kapilarnych w betonie jest prawie zawsze wypełniona wodą, pozostała część może okresowo wodę oddawać (przez parowanie) i pochłaniać (adsorpcja fizyczna i kondensacyjna, ciśnienie kapilarne). Grupę porów o najmniejszych wymiarach stanowią pory żelowe. Żelem nazywamy produkty hydratacji cementu. Stanowią one mieszaninę w różnym stopniu skrzystalizowanych hydratów wraz z wewnętrznymi pustkami, wypełnionymi nie związaną chemicznie wodą. Właściwości wody żelowej różnią się od wody swobodnej zawartej w porach kapilarnych. Woda w porach żelowych jest bardzo silnie adsorbowana, możliwa do usunięcia wyłącznie po wysuszeniu materiału w podwyższonej temperaturze, część tej wody można usunąć dopiero w temperaturze około 150°C. Istotne dla mrozoodporności betonu jest to, że woda żelowa nie zamarza w temperaturach eksploatacyjnych. Pory żelowe zawsze zajmują około 28% całkowitej objętości żelu [3].

W tablicy 1 przedstawiono orientacyjną klasyfikację porów istniejących w betonie.

Tablica 1

Nazwa	Średnica
Pory powietrzne	>10 $\mu\text{m}$
Pory kapilarne	10 $\mu\text{m}$ - 2,5 nm
Pory żelowe	< 2,5 nm

## 2. Zakres i metodyka badań

Przedmiotem badań były zaczyny cementowe o wskaźniku w/c wynoszącym odpowiednio 0,37 i 0,45. Do wykonania próbek użyto cementów (tablica 2).

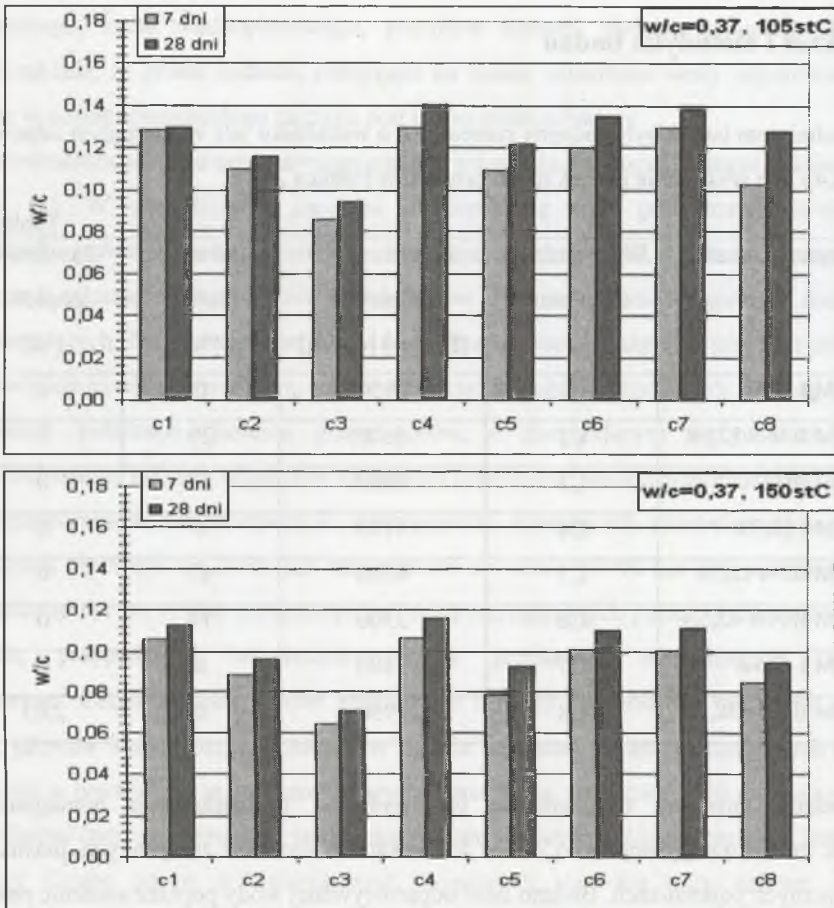
Tablica 2

Rodzaj cementu	Wprowadzone oznaczenie	Powierzchnia Właściwa (Blaine) [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	Zawartość żużla [%]	Zawartość popiołu [%]
CEM I 32,5R	C1	2950	0	0
CEM II/B-S 32,5R	C2	3600	29	0
CEM III/A 32,5	C3	4000	57	0
CEM I 52,5R	C4	4150	0	0
CEM III/A 42,5N	C5	4300	45	0
CEM II/A-S 42,5N	C6	3500	14	0
CEM I 42,5R	C7	3400	0	0
CEM II/B-V 32,5R	C8	3950	0	22,3

Składniki mieszano mechanicznie do uzyskania makroskopowo homogenicznego zaczynu. Próbki o objętości około 20  $\text{cm}^3$  formowano w szczelnie zamykanych, plastikowych cylindrycznych pojemnikach. Badano ilość odparowywanej wody poprzez suszenie próbek do stałej masy w temperaturze 105 $^{\circ}\text{C}$ , a następnie w 150 $^{\circ}\text{C}$ . Program badań obejmuje pomiary po 7, 28, 90 i 180 dniach dojrzewania. W zaprezentowanym referacie przedstawiono wyniki dla 7 i 28 dni.

### 3. Analiza wyników badań

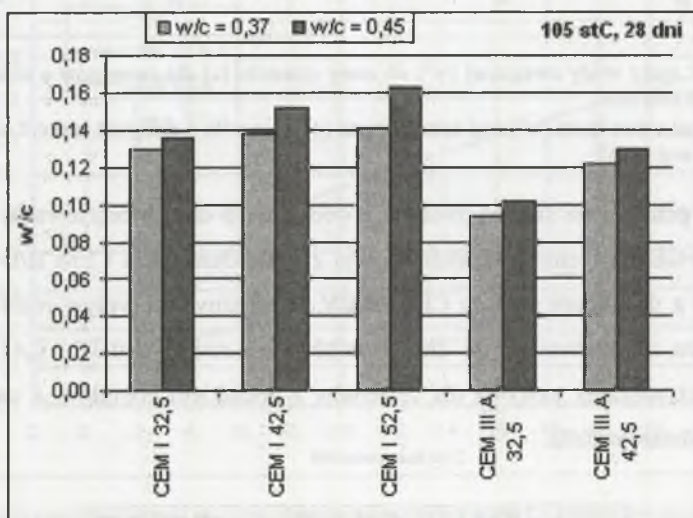
Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów stosunku masy wody związanej do masy cementu dla próbek o wskaźniku  $w/c = 0,37$  (suszenie  $20^{\circ}\text{C}$  -  $105^{\circ}\text{C}$  i  $20^{\circ}\text{C}$  -  $150^{\circ}\text{C}$ , okres dojrzewania 7 i 28 dni, 8 różnych rodzajów cementów).



Rys. 1. Stosunek masy wody związanej ( $w'$ ) do masy cementu ( $c$ ) dla różnych rodzajów cementów  
 Fig. 1. The bound water mass ( $w'$ ) and cement mass ( $c$ ) ratio for different cements

Z przedstawionych wykresów wynika, że pomiędzy badanymi cementami występują istotne różnice. Dotyczą one nie tylko faktu, że obecność popiołów lub żużla zmienia kinetykę procesu hydratacji. Ciekawe wydają się również różnice w zawartości wody odparowywanej w temperaturze  $105$  i  $150^{\circ}\text{C}$ .

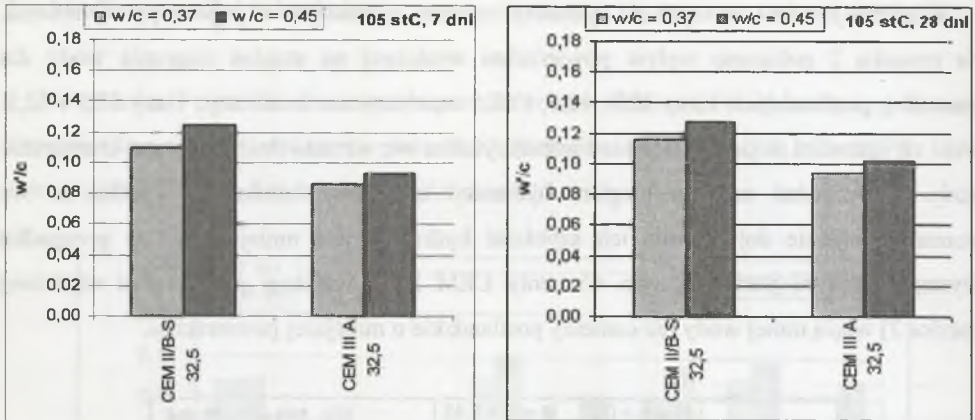
Wiadomy jest fakt, że szybkość hydratacji cementu zależna jest od jego stopnia zmielenia. Na rysunku 2 pokazano wpływ powierzchni właściwej na stopień wiązania wody dla cementów portlandzkich klasy 32,5, 42,5, i 52,5 oraz cementu hutniczego klasy 32,5 i 42,5. Wraz ze wzrostem stopnia zmielenia i współczynnika  $w/c$  wzrasta ilość związanej chemicznie wody. Z rozważań nad przebiegiem hydratacji cementów hutniczych wynika, że we wczesnym okresie dojrzewania ich szybkość hydratacji jest mniejsza niż w przypadku czystego cementu portlandzkiego. Cementy CEM III o większej powierzchni właściwej (tablica 2) wiążą mniej wody niż cementy portlandzkie o mniejszej powierzchni.



Rys. 2. Stosunek masy wody związanej ( $w'$ ) do masy cementu ( $c$ ) dla cementów o różnej powierzchni właściwej

Fig. 2. The bound water mass ( $w'$ ) and cement mass ( $c$ ) ratio with a different specific surface

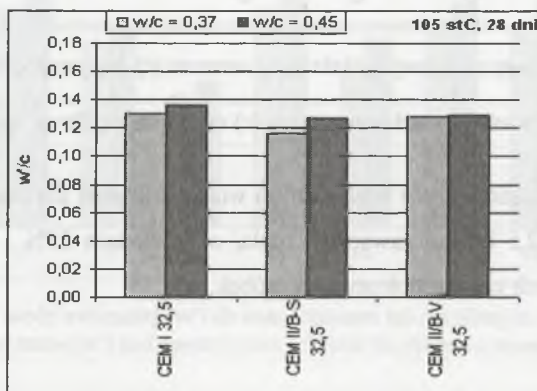
Na rysunku 3 pokazano różnice w zawartości wody związanej dla cementów CEM II/B-S 32,5 i CEM III A 32,5 (różna zawartość żużla, odpowiednio 35% i 60%), dla różnych stosunków  $w/c$  i różnych czasów dojrzewania próbek.



Rys. 3. Stosunek masy wody związanej ( $w'$ ) do masy cementu ( $c$ ) dla cementów o różnej zawartości żużla (35 i 60%).

Fig. 3. The bound water mass ( $w'$ ) and cement mass ( $c$ ) ratio with a different content of blast furnace slag (35 and 60%)

Rysunek 4 przedstawia stopień związania wody po 28 dniach dojrzewania dla cementu portlandzkiego CEM I, cementu portlandzkiego z dodatkiem żużla CEM II/B-S i cementu portlandzkiego z dodatkiem popiołu CEM II/BV. Widoczny jest wpływ różnic w składzie cementu. Można zaobserwować, że dla stosunków  $w/c$  równych 0,37 i 0,45 najmniejsze różnice w ilości związanej wody są dla cementów z dodatkiem popiołów, a największe dla cementów z dodatkiem żużla.

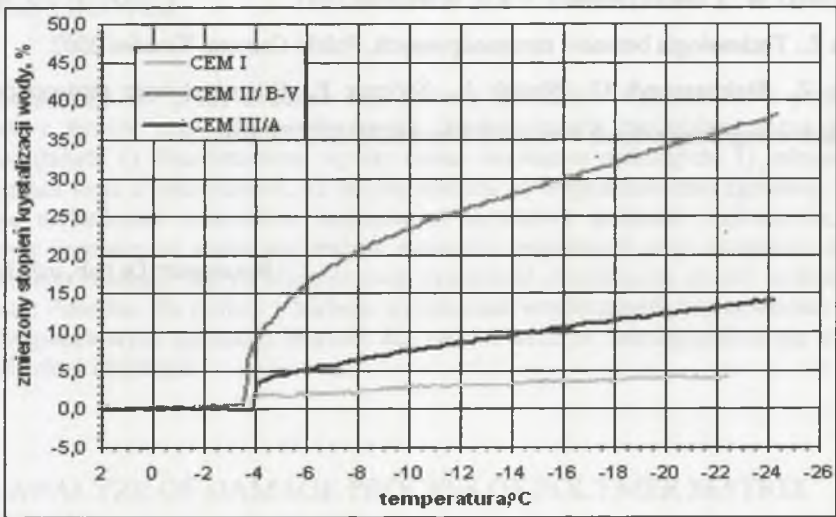


Rys. 4. Stosunek masy wody związanej ( $w'$ ) do masy cementu ( $c$ ) dla cementów o różnym składzie mineralnym

Fig. 4. The bound water mass ( $w'$ ) and cement mass ( $c$ ) ratio with a different mineral composition

Podane na rysunkach zależności należy interpretować w kategoriach tekstury (mikrostruktury) zaczynu. Należy ocenić rozmieszczenie w przestrzeni stałych składników, a także wielkość

porów oraz właściwości zawartej w porach wody. Dalsze badania powinny umożliwić głębsze rozpoznanie materiału pod tym względem. Dobrą ilustracją istniejących zależności jest rysunek 5, na którym przedstawiono stopień krystalizacji wody dla wybranych trzech cementów o różnym składzie mineralnym. Przez stopień krystalizacji wody rozumiemy umowny zakres przemiany fazowej wody. Wyraźnie można zaobserwować zróżnicowanie zawartości zamarzającej wody w zależności od stopnia dojrzałości i wypełnienia przestrzeni przez stałe składniki struktury zaczynu.



Rys. 5. Stopień krystalizacji wody w zaprawach wykonanych z różnych cementów tej samej klasy [4]  
Fig. 5. The range of water of crystallization in different cement pastes [4]

#### 4. Podsumowanie

Poprzez ocenę hydratacji cementów o różnym składzie i powierzchni właściwej można wskazać, pośrednimi metodami, różnice w mikrostrukturze matrycy cementowej istotne w kontekście właściwości technicznych zapraw i betonów. Prowadzone badania ukierunkowane są na problematykę mrozoodporności. Mikrostruktura i jej rozwój w czasie ma w tym względzie podstawowe znaczenie. Rozproszenie wody w porach materiału, stopień jej adsorpcji, zdolność do zamrażania bezpośrednio zależą od wspomnianych powyżej cech mikrostruktury. Planowane badania krystalizacji wody metodą RAO [4] oraz rozkładu

wymiaru porów metodą porozymetrii rtęciowej pozwolą na głębszą interpretację zaobserwowanych zjawisk podczas dojrzewania badanych zaczynów.

## LITERATURA

1. Neville A.M.: Właściwości betonu. Polski Cement, Kraków 2000.
2. Kurdowski W.: Chemia cementu. PWN, Warszawa 1991.
3. Rusin Z.: Technologia betonów mrozoodpornych. Polski Cement, Kraków 2002.
4. Rusin Z., Stelmaszczyk G., Nowak Ł., Świercz P.: Prognozowanie mrozoodporności betonów o współczynnikach  $w/c < 0,45$ . Grant KBN 5 T07E 016 25.

Recenzent: Dr hab. inż. Jan Deja