

EDMUND JANICKI, JÓZEF SUCHOŃ

WPŁYW DODATKÓW SOLI  
NA PRZYSPIESZENIE WIĄZANIA MAS CEMENTOWYCH  
ORAZ NA ICH WŁAŚCIWOŚCI TECHNICZNE

Streszczenie: Podano zarys teorii wiązania i twardnienia cementu oraz opis pewnych metod, które przyspieszają proces wiązania cementu. Jako środków przyspieszających wiązanie mas cementowych użyto w badaniach następujących roztworów soli: chlorku wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ) chlorku magnezu ( $\text{MgCl}_2$ ), oraz siarczanu potasu ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Najlepsze własności wytrzymałościowe uzyskano dla mas zawierających 0,4%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  lub 0,4%  $\text{MgCl}_2$ . Nieco gorsze dla mas z dodatkiem 0,3%  $\text{CaCl}_2$ . Badania przeprowadzono na masach zawierających 6% cementu portlandzkiego 350 przy stosunku wodno-cementowym  $\frac{w}{c} = 0,8$ .

## 1. W S T Ę P

W większości przypadków skład mas cementowych stosowanych na formy odlewnicze opiera się na wyborze piasku kwarcowego, rodzaju i ilości cementu oraz odpowiedniego stosunku wodno-cementowego. Najczęściej stosowane są cementy portlandzkie (250, 350 lub 400), rzadziej wielkopieczowe i glinianowe.

Cementy niższej jakości są wprawdzie tanie lecz ilość ich w masie musi być większa dla uzyskania wymaganej wytrzymałości formy niż w przypadkach stosowania cementów jakości wyższej.

Stosowanie cementów niższej jakości pociąga ponadto za sobą pogorszenie ognioodporności i powiększenie skłonności do przypaleń. Zastosowanie cementu glinianowego, charakteryzującego się wysoką ognioodpornością i siłą wiązania, a więc korzystnymi właściwościami w odniesieniu do mas, nie znalazło jednak szerszego zastosowania z powodu niewspółmiernej wyższej jego ceny w stosunku do otrzymywanych korzyści.

Nasze badania miały na celu wykazanie w jakim stopniu dodatek soli wpływa na skrócenie czasu wiązania mas i ich właściwości.

## 2. PODSTAWY WIĄZANIA CEMENTU

Klinkier, podstawowy składnik cementu, powstaje przez wypalenie w temperaturze spiekania ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) mieszaniny drobno zmielonych i dokładnie wymieszanych surowców (margle, kreda, glina).

W skład cementu wchodzi ponadto: niewielka ilość gipsu (3%) oraz wypełniacze.

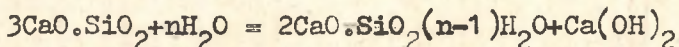
Przez wypalenie surowców w piecu, powstają następujące minerały:

|   |   |        |
|---|---|--------|
| - allit - krzemian trójwapniowy               | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$                                    | 38-60% |
| - bellit - krzemian dwuwapniowy               | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$                                    | 15-38% |
| glinian trójwapniowy                          | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$                           | 7-15%  |
| - brownmileryt - żelazoglinian czterowapniowy | $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 10-18% |

Każdy z powyższych minerałów charakteryzuje się odrębnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, a wzajemny ich stosunek decyduje o właściwościach cementu.

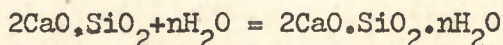
Pod wpływem wody dodanej do cementu zachodzą procesy wiązania jego składników mineralnych, a w dalszej fazie twardnienie. Wiązaniem nazywa się okres czasu, jaki upływa od chwili zarobienia cementu wodą do momentu kiedy zaczyn staje się twardą masą. Twardnienie jest dalszym procesem, podczas którego zaczyn nabiera coraz większej wytrzymałości.

Allit (krzemian trójwapniowy) pod działaniem wody ulega hydrolizie wg następującej reakcji:



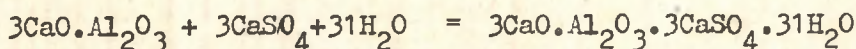
W wyniku hydrolizy powstaje uwodniony krzemian dwuwapniowy oraz wodorotlenek wapnia. Krzemian trójwapniowy ulega szybkiej hydrolizie, jednak wytworzona powłoka żelowa (produkty reakcji) zwalnia ten proces, gdyż utrudnia dostęp wody do wnętrza ziarenka.

Bellit (krzemian dwuwapniowy) ulega hydratacji wg reakcji:

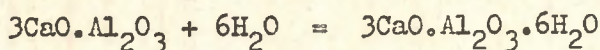


Powstający uwodniony krzemian dwuwapniowy jest prawie nierozpuszczalny w wodzie i wydziela się w postaci koloidalnej.

Glinian trójwapniowy w wyniku hydratacji i obecności gipsu w cemencie daje następujący związek:

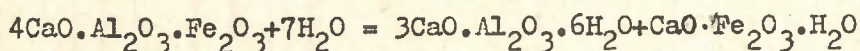


Związek ten nosi nazwę soli Candlota i wydziela się z roztworu w postaci długich igieł. Gdy cała ilość gipsu zostanie już związana, hydratacja glinianu trójwapniowego przebiega szybko dalej wg schematu:



Wodorotlenek wapnia oraz uwodniony glinian trójwapniowy są rozpuszczalne w wodzie, lecz tworzą szybko roztwory przesycone, powodując ich wydzielenie się również w postaci koloidalnej.

Gliń żelazian czterowapniowy (browmileryt) ulega hydrolicyzacji i powstają uwodnione gliniany wapniowe, oraz uwodniony żelazian wapniowy wg reakcji:



Wydzielone substancje koloidalne tworzą w miarę odparowania wody dookoła ziarn cementu błonki żelu, posiadającego zdolności wiążące. Żel skleja ziarna cementu, a w masie cementowej ziarna cementu i piasku, przy czym masa zatracza właściwości plastyczne. Dodatkowy proces karbonizacji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jaki zachodzi na powietrzu przy udziale  $\text{CO}_2$  powoduje twardnienie cementu.

Wyżej przytoczony przebieg reakcji jest jednym ze sposobów wyjaśnienia procesu wiązania i twardnienia cementu portlandzkiego [2] [3].

### 3. ŚRODKI PRZYSPIESZAJĄCE WIĄZANIE MAS CEMENTOWYCH

#### 3.1. Przyspieszenie wiązania wodnymi roztworami soli

Od dawna wiadomym było, że obecność różnych soli w wodzie zarobowej ma duży wpływ na wiązanie i twardnienie cementu. Jedne sole przyspieszają ten proces, a inne opóźniają.

Tym zagadnieniem szczegółowo zajął się N.N. Lamina i dał szerokie jego wyjaśnienie [1].

Za A.A. Bajkowem podajemy następujące ujęcie N.N. Laminę: "Przyspieszyć można wiązanie i twardnienie cementu, jeżeli usuniemy ze sfery wzajemnego oddziaływania wodorotlenek wapnia; i odwrotnie, jeżeli będziemy jakimkolwiek sposobem powstrzymywać jego wydzielanie, to zmniejszy się szybkość wiązania i twardnienia.

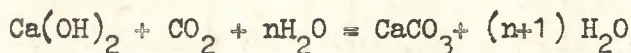
Jeżeli jakkolwiek sól lub substancja daje z wodorotlenkiem wapnia nierozpuszczalny związek, to powiększenie zawartości tej soli przyspieszy wiązanie. Jeżeli sól tworzy z  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$  rozpuszczalny związek w wodzie potrzebnej do hydratacji cementu, to zwalnia wydzielanie wodorotlenku wapnia a tym samym zwalnia proces wiązania cementu" [1]. Zgodnie z powyższym sól, która wchodzi w reakcję z produktami wiązania i twardnienia cementu, tzn. tworzy z wodorotlenkiem wapnia nierozpuszczalny w wodzie związek, usuwa  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$  z roztworu. Skutkiem tego naruszona zostanie równowaga chemiczna między krzemianem trójwapniowym a produktami jego uwodnienia. Dla jej przywrócenia muszą rozkożyć się nowe cząstki krzemianu trójwapniowego  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , aby ponownie wydzielik się wodorotlenek wapnia. Nowo powstały wodorotlenek wapnia momentalnie reaguje z solą rozpuszczoną w wodzie zarobowej i znów powstaje nierozpuszczalny związek itd.

Rezultatem naruszania równowagi między krzemianem trójwapniowym a produktami jego uwodnienia jest przyspieszenie rozkładu krzemianu trójwapniowego a pośrednio przyspieszenie wiązania cementu.

Takie sole jak  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  i inne tworzą nierozpuszczalne związki z  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ , a zatem wprowadzenie ich do mas cementowych przyspieszy wiązanie tych mas [1].

### 3.2. Przyspieszenie wiązania cementu przy udziale $\text{CO}_2$

Proces karbonizacji zachodzący w oparciu o  $\text{CO}_2$  z atmosfery przebiega bardzo powoli, ponieważ w powietrzu dwutlenek węgla znajduje się w znikomych ilościach. Dwutlenek węgla reaguje z wodorotlenkiem wapnia w kierunku utworzenia węglanu wapnia:



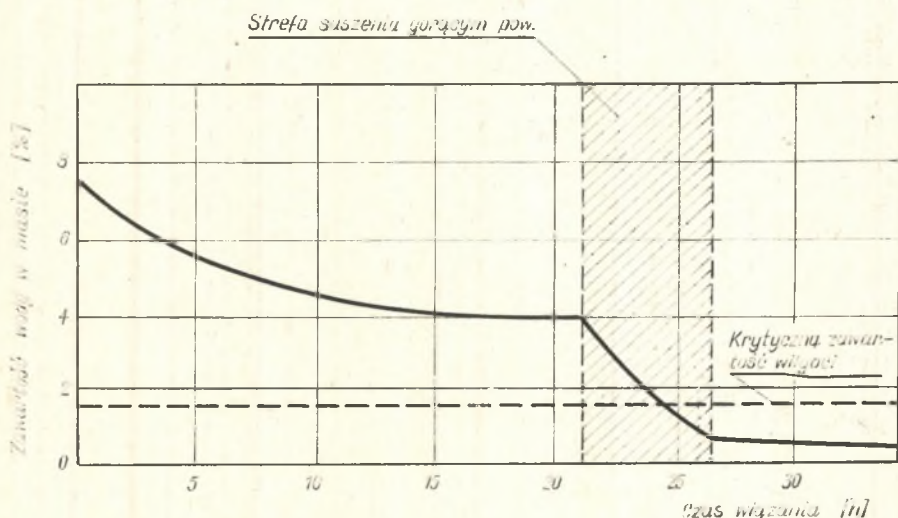
Najpierw powstaje koloidalna masa  $\text{CaCO}_3$ , która z upływem czasu będzie krystalizować. W wyniku krystalizacji powstaną zrosty o wysokich właściwościach wytrzymałościowych. Nastąpi również przyspieszenie wiązania masy, albowiem powstały związek jest nierozpuszczalny w wodzie. W praktyce formy cementowe przedmucha się dwutlenkiem węgla pobieranym z butli. Dzięki temu, że  $\text{CO}_2$  przechodzić będzie przez formę, karbonizacja zajdzie szybko w całym przekroju.

### 3.3. Przyspieszenie wiązania przez podwyższenie temperatury

Podniesienie temperatury sprzyja znacznemu zwiększeniu szybkości wiązania cementu.

Na skalę przemysłową zjawisko przyspieszenia wiązania w wyższych temperaturach wykorzystano w ten sposób, że formy cementowe przedmucha się gorącym powietrzem. Podgrzewacz zaopatrzony w cztery rury odbiorcze i dostarczający powietrze o temperaturze  $120^\circ\text{C}$  pozwala w ciągu 24 godzin wysuszyć 12 kompletów form. Tego rodzaju urządzenie zastosowano w Niemczech [4].

Zmianę zawartości wilgoci przy wiązaniu w temperaturze otoczenia i przy dalszym wiązaniu pod działaniem gorącego powietrza ( $120^\circ\text{C}$ ) przedstawia rysunek 1 [4].



Rys. 1. Zależność zawartości wilgoci od czasu wiązania w temp. otoczenia i wyższej

Wyjściowa masa posiadała 7% wilgoci i po 22 godzinnym wiązaniu na powietrzu (w temperaturze otoczenia) zawartość wody obniżyła się do około 4%.

Po 5 godzinnym przedmuchiwniu formy powietrzem o temperaturze 120°C, wilgotność spadła z 4% na 0,5-1,0%. Widać z tego, że w wyższych temperaturach masy cementowe wiążą znacznie szybciej.

#### 4. OPIS BADAŃ WŁASNYCH

Wpływ dodatku soli na szybkość wiązania i właściwości mas cementowych zbadano przy stosunku wodno-cementowym  $\frac{W}{C} = 0,8$  na masie zawierającej 6% cementu portlandzkiego 350.

W przeprowadzonych badaniach celowo zmniejszono zawartość cementu do 6%, by uzyskać większą ognioodporność oraz odporność masy na przypalenie.

Badania prowadzono z zastosowaniem następujących soli: chlorku magnezu, chlorku wapnia i siarczanu potasu.

Określono wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ściskanie, przepuszczalność oraz ścieralność w odstępach czasu 0, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h - dla mas z dodatkami soli oraz dla masy bez soli.

Na osnowę mas cementowych zastosowano piasek kwarcowy z Krzeszówka o liczbie ziarnowej 60. Przed użyciem piasek wysuszono celem usunięcia naturalnej wilgotności. Sole mające przyspieszyć wiązanie cementu wprowadzono do masy w postaci wodnych roztworów o określonym stężeniu (sole rozpuszczano w wodzie zarobowej). Mieszanie składników masy odbywało się w mieszalce laboratoryjnej typu "Simpson" ( $\varnothing$  500 mm) przez 8 minut. Próbkę do badania  $R_c$  kg/cm<sup>2</sup>, P cm<sup>4</sup>/G.min., S%, o wymiarach  $\varnothing$  50 x 50 mm oraz na rozciąganie o wymiarach wg zaleceń PN wykazano wg odnośnych norm na znormalizowanym aparacie.

Wpływ CaCl<sub>2</sub> na szybkość wiązania mas cementowych i ich właściwości zbadano na masach o tym samym składzie ze względu na piasek, zawartość cementu i wody, zmieniając: ilość CaCl<sub>2</sub> na 0,3; 0,5; 0,7; i 0,9 % CaCl<sub>2</sub> co w odniesieniu do ilości cementu stanowi odpowiednio 5; 8,3; 11,6; 15%.

Działanie chlorku magnezu wypróbowano na pięciu masach z dodatkiem 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1% MgCl<sub>2</sub>, co w odniesieniu do ilości cementu stanowi: 3,3; 6,7; 10; 13 i 16%.

Wpływ siarczanu potasu zbadano na masie z dodatkiem jego ilości 0,4% co wynosi w stosunku do cementu 6,7%.

Aby móc skonfrontować wyniki otrzymane dla mas z solami, ale posiadające tę samą ilość wody i cementu, przeprowadzono do-

datkowo badania z masą zawierającą tylko 6% cementu przy  $\frac{w}{c} = 0,8$  i określono jej właściwości w analogicznych okresach wiązania. Wyniki badań przedstawiono wykreślnie na rysunkach 2,3,4,5.

## 5. ANALIZA WYNIKÓW

Z wykresów na rys.3 i 4 widać ciągły wzrost wytrzymałości  $R_r$  i  $R_c$  z upływem czasu wiązania.

Z przebiegu tych zmian wnioskujemy, że wiązanie i twardnienie mas w temperaturze otoczenia po upływie 24 godzin nie zostało zakończone. Wyodrębnić można trzy okresy wiązania:

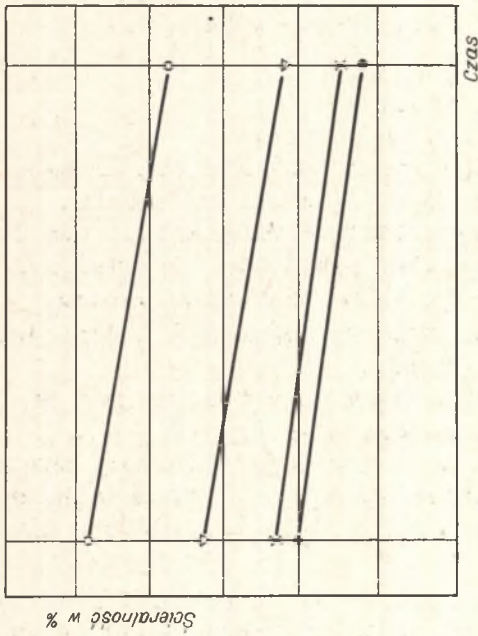
- powolny w zakresie do 4 godzin,
- szybki w zakresie do 16 godzin,
- powolny w zakresie powyżej 26 godzin.

Powyższe okresy odpowiadają trzem analogicznym okresom na jakie podzielił A.A.Bajkow proces wiązania cementu. Analizując wpływ poszczególnych soli na właściwości mas cementowych stwierdza się największy przyrost wytrzymałości  $R_r$  i  $R_c$  w przypadku masy z dodatkiem siarczanu potasu, mniejszy dla masy z dodatkiem chlorku magnezu i najmniejszy dla masy z dodatkiem chlorku wapnia.

Wpływ ten jest bardziej zróżnicowany przy badaniu mas na ściskanie niż przy próbie na rozciąganie (rys.4 i 5). Po upływie 24 godzin dodatek soli powoduje jednakowy wzrost wytrzymałości o 100%, w odniesieniu do masy bez dodatku soli ( $R_r = 0,6 \text{ kg/cm}^2$  dla masy bez soli,  $R_r = 1,2 \text{ kg/cm}^2$ , dla mas z dodatkami soli).

Na rysunku 3 przedstawiono zależność ścieralności od czasu wiązania, dla mas z różnymi dodatkami soli. Największą odporność na ścieranie wykazuje masa cementowa z dodatkiem 0,3%  $\text{CaCl}_2$ . Zbliżoną odporność na ścieranie wykazuje masa z dodatkiem 0,4%  $\text{MgCl}_2$ . Masy te po 16 godzinach wiązania wykazują ścieralność 10%, a po 22 godzinach wiązania ścieralność 7,5%.

Masy z dodatkiem 0,4%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wykazują ścieralność nieco większą lecz jeszcze w granicach odpowiadających dobrej masie formierskiej, tzn. wykazujących ścieralność poniżej 15%. Badania ścieralności odnoszą się do metody podanej w Z.N. Pol. Śl. "Mechanika" Nr 6 1960 r.

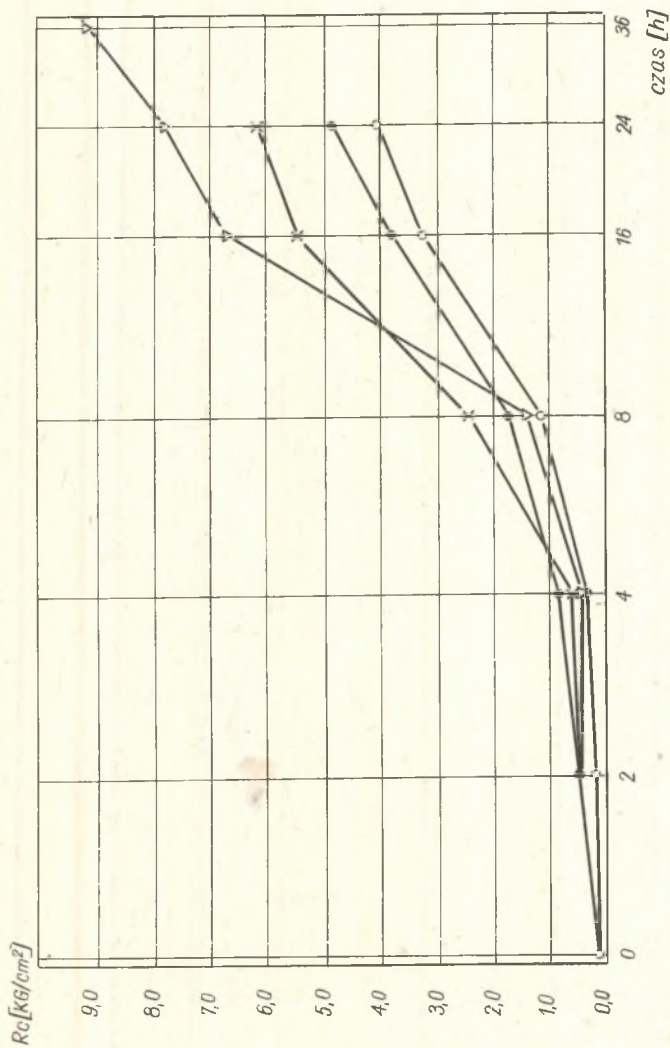


Rys.2. Zależność ścieralności od czasu wiązania

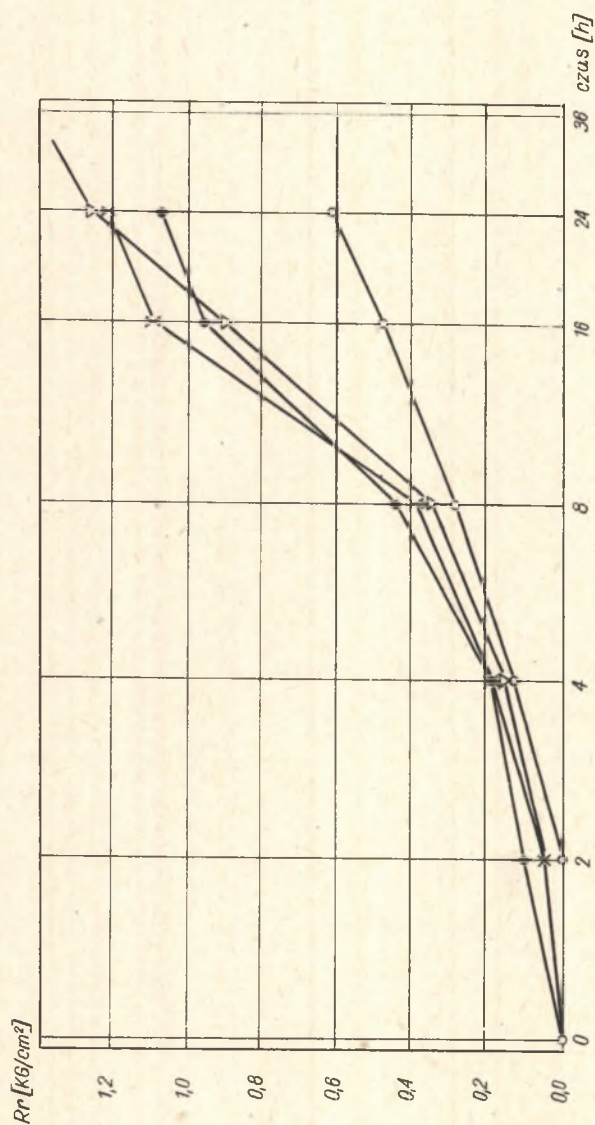
| Symbol | Składnik | Składnik              | Składnik     | Składnik                              |
|--------|----------|-----------------------|--------------|---------------------------------------|
| o      | 94%      | piasku kwarcowego, 6% | cementu 350, | $\frac{W}{C} = 0,8$                   |
| ●      | 93,7%    | "                     | "            | " 0,3% CaCl <sub>2</sub>              |
| x      | 93,6%    | "                     | "            | " 0,4% MgCl <sub>2</sub>              |
| ▽      | 93,6%    | "                     | "            | " 0,4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |

Powyższe oznaczenia dotyczą również rysunków: 3,4,5

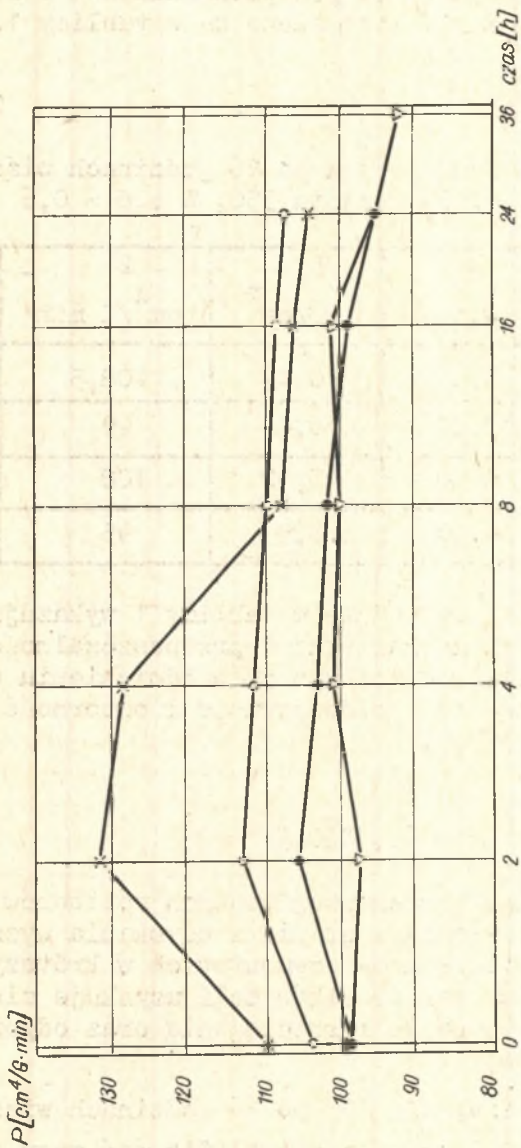




Rys.3. Zależność wytrzymałości na ściskanie od czasu wiązania



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od czasu wiązania



Rys.5. Zależność przepuszczalności od czasu wiązania

Masa bez dodatku jakiegokolwiek soli wykazuje ścieralność około 18%, a więc na granicy jeszcze dopuszczalnej, ale tylko w pewnych przypadkach mało odpowiedzialnych odlewów. Dane dotyczące wytrzymałości przepuszczalności i ścieralności po 16 godzinach wiązania zestawione są w tablicy 1.

Tablica 1

Właściwości mas cementowych po 16 godzinach wiązania.  
Masa o zawartości 6% cementu 350,  $W : c = 0,6$

| Dodatek soli                        | $R_c$<br>kg/cm <sup>2</sup> | $R_r$<br>kg/cm <sup>2</sup> | P<br>cm <sup>4</sup> /G min | S<br>% |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------|
| Bez soli                            | 3,33                        | 0,47                        | 108,5                       | 23     |
| 0,3% CaCl <sub>2</sub>              | 3,85                        | 0,89                        | 99                          | 10,2   |
| 0,4% MgCl <sub>2</sub>              | 5,50                        | 0,98                        | 108                         | 10,4   |
| 0,4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 6,40                        | 0,93                        | 95                          | 16,0   |

Dodatki soli wyższe niż podane w tablicy 1 wykazują ujemny wpływ na właściwości mechaniczne i przepuszczalność mas. Ponadto dodatek soli większy niż 5% w odniesieniu do spoiwa może ujemnie wpłynąć na ognioodporność i odporność na przypalenie mas cementowych.

## 6. WNIOSKI

1. Dodatek do masy cementowej wodnych roztworów soli, pozwala na przyspieszenie wiązania i uzyskania wyższych właściwości mechanicznych mas cementowych w krótszym czasie. W porównaniu do masy bez dodatków soli uzyskuje się wzrost wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie oraz odporności na ścieranie o 100%.

2. Uzyskana ścieralność 10% po 16 godzinach wiązania przy 6% cementu,  $\frac{W}{c} = 0,8$  pozwala zakwalifikować masy do wykonania odlewów nawet o największych ciężarach.

3. Spośród dodatków soli w warunkach przemysłowych najlepiej nadaje się CaCl<sub>2</sub> w ilości 5%, lub MgCl<sub>2</sub> w ilości 6,7% w odniesieniu do ilości cementu.

## LITERATURA

- [1] A.A. Bajkow - Sobranije trudow.
- [2] W. Skalmowski - Spoiwa i lepiszcze.
- [3] I. Ahrends, J. Borowski, W. Cieśliński, W. Pawlak - Technologia materiałów wiążących.
- [4] Przegląd Odlewnictwa 1959 r. str. 284, nr 9.
- [5] Przegląd Mechaniczny 1948 r. nr 2/3.

ВЛИЯНИЕ ПРИБАВКИ СОЛЕЙ НА УСКОРЕНИЕ  
СВЯЗЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ МАСС И НА ИХ  
ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

## С о д е р ж а н и е

Излагаются основы теории связывания и затвердевания цемента и даётся описание некоторых методов, которые ускоряют процесс связывания цемента. В качестве средств ускоряющих связывание цементных масс в исследованиях применили следующие растворы солей: хлористый кальций ( $\text{CaCl}_2$ ), хлористый магний ( $\text{MgCl}_2$ ) и сернокислый калий ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Наилучшие механические свойства получены для массы содержащей 0,4 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или 0,4 %  $\text{MgCl}_2$ . Немного хуже оказались свойства при применении 0,3 %  $\text{CaCl}_2$ . Исследования производились на массах содержащих 6 % портландцемента 350 при соотношении воды к цементу  $\frac{W}{C} = 0,8$ .

## INFLUENCE OF SALT ADDITIONS ON THE ACCELERATION OF CEMENT MASS BINDINGS AND ON THEIR TECHNICAL PROPERTIES

### Summary

An outline of cement binding and hardening theory and a description of some methods, which accelerate the process of cement binding has been given. As the accelerators of cement mass binding the following salts solutions have been used: calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) magnesium chloride ( $\text{MgCl}_2$ ), kalium sulphate ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

The best strength properties have been received for masses containing 0,4 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  or 0,4 %  $\text{MgCl}_2$ . A little worse ones for masses with the addition of 0,3 %  $\text{CaCl}_2$ . Research examinations were carried out on masses containing 6 % of Portland cement with the water-cement relation  $\frac{w}{c} = 0,8$ .