

Kalorymetria izotermiczna w normie ASTM C1679-08

Isothermal calorimetry in the standard ASTM C1679-08

Kalorymetria należy do ważnych metod badawczych wykorzystywanych w chemii i technologii cementu i betonu (1- 4). Pomiar ciepła hydratacji cementu za pomocą pomiaru ciepła rozpuszczania i kalorymetrii semiadiabatyicznej zostały już dawno wprowadzone do norm, a w normie europejskiej EN 196-8, 9 znalazły się w roku 2003.

Szybkość i stopień hydratacji cementu oraz innych spoiw można badać różnymi metodami, przeważnie instrumentalnymi metodami analizy. Każda z nich ma pewne zalety i wady, które wpływają na dokładność i powtarzalność uzyskiwanych wyników. Różnicowa kalorymetria izotermiczna jest metodą o dużym stopniu dokładności, a ponadto pozwala na stosunkowo proste wyznaczenie ciepła hydratacji, które jest ściśle związane z szybkością reakcji cementu z wodą i stopień jego przemiany w hydrat.

Kondo i Ueda (5), zaproponowali podział procesu hydratacji C_3S na pięć okresów reakcji w oparciu o pomiary za pomocą kalorymetrii izotermicznej, a mianowicie przedindukcyjny, indukcji, wzrostu szybkości reakcji, zmniejszania szybkości reakcji i małej szybkości reakcji. Natomiast autorzy ci nie zajmowali się opracowaniem modelu tego procesu. Próbę taką podjął po raz pierwszy dopiero jeden z autorów (4) wyprowadzając zależności kinetyczne charakteryzujące wczesne stadia hydratacji różnych materiałów wiążących.

Kalorymetria izotermiczna jest bardzo często wykorzystywana do oceny porównawczej szybkości procesu wczesnej hydratacji w przypadku różnych rodzajów cementów (6, 7) i dodatków (8, 9). W wielu pracach stwierdzono występowanie zależności pomiędzy szybkością reakcji i czasem trwania różnych jej okresów a właściwościami cementów, mieszanek betonowych i stwardniałych betonów. Kalorymetria wykorzystywana jest w technologiach informacyjnych w celu prognozowania wytrzymałości betonu w konstrukcjach i innych jego właściwości (10, 11).

Długotrwały okres gromadzenia krytycznej bazy informacji obejmujących wyniki pomiarów kalorymetrycznych zakończył się w 2008 roku wprowadzeniem w USA normy ASTM C1679-08 (12). Norma ta określa zakres stosowania kalorymetrii izotermicznej w chemii i technologii różnych cementów i zawiera także dane dotyczące ciepła hydratacji mieszanek betonowych o różnym udziale składników, w tym również domieszek i dodatków mineralnych. Jako

Calorimetry is a very important experimental method applied in cement and concrete chemistry and technology (1-4). The heat of dissolution and semiadiabatic calorimetry used for heat of cement hydration measurements were standardized long ago and in European standard EN 196-8,9 appeared in 2003.

Rate and degree of hydration of cement and other binders can be followed by different method, primarily by instrumental methods of analysis. Each of them have their advantages and disadvantages, which influence the precision and the repeatability of measurements. The differential isothermal calorimetry is a method of high degree of accuracy and permits a relatively simple determination of heat of hydration, which is linked with the rate of cement with water reaction and thus with the degree of its transformation into hydrates.

On the base of isothermal calorimetry measurements Kondo and Ueda (5) proposed the division of C_3S hydration into five reaction periods, namely before induction, induction, increase of reaction rate, decrease of reaction rate and low reaction rate. However, these authors did not considered the possibility of this process modelling. This issue was undertaken for the first time by one of the authors (4) which elaborated the kinetic formulae characterizing early periods of different binders hydration.

Isothermal calorimetry is frequently applied for comparative evaluation of the rate of early hydration of different cements (6, 7) and additions (8, 9). In many works the reaction rate and the time of its different periods dependence of cements, concrete mixtures, as well as of hardened concrete properties were established. Calorimetry is also applied in informatics technologies in order to forecast the concrete strength and other its properties in constructions (10, 11).

The long period of critical data base collecting the results of calorimetric measurements was ended in 2008 with introducing in USA of the standard ASTM C1679-08 (12). This standard defines the range of isothermal calorimetry applicability in chemistry and technology of different cements and contains also the data of concrete mixtures heat of hydration with different components share, including admixtures and mineral additions. As an example the curve of heat of hydration of Portland cement on Fig. 1. is shown.

przykład pokazano na rysunku 1 krzywą ciepła hydratacji cementu portlandzkiego. Na tej krzywej występują trzy efekty egzotermiczne. O możliwości pojawienia się trzeciego pików donosił już w połowie zeszłego wieku Lerch (13), który opisał podobną krzywą (rys. 2) z dużym trzecim maksimum, które związane jest hydratacją fazy glinianowej, w przypadku niedostatecznej zawartości gipsu w cemencie.

Regourd i Mortureux (14) przypuszczają, że pojawienie się trzeciego pików na krzywej kalorymetrycznej cementu hutniczego wywołane jest aktywacją żużla przez $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i jony SO_4^{2-} . Wyróżniają oni dwa okresy reakcji: jeden związany z hydratacją klinkieru – P i drugi żużla – S, związany z powstaniem fazy C-S-H. Oczywiście przyczyny występowania pików na krzywej można wyjaśnić w oparciu o badania składu fazowego zaczynu.

Należy podkreślić wielkie znaczenie ujęcia w normie pomiarów ciepła hydratacji cementu za pomocą kalymetrii izotermicznej. Oznacza to, że kalymetria zapewnia względną ocenę ciepła hydratacji cementów w porównaniu z kontrolnymi. Duże znaczenie ma fakt, że w wyniku normalizacji zwiększają się możliwości porównywania wyników badań przeprowadzonych przez różnych autorów, z zastosowaniem różnych kalymetrów.

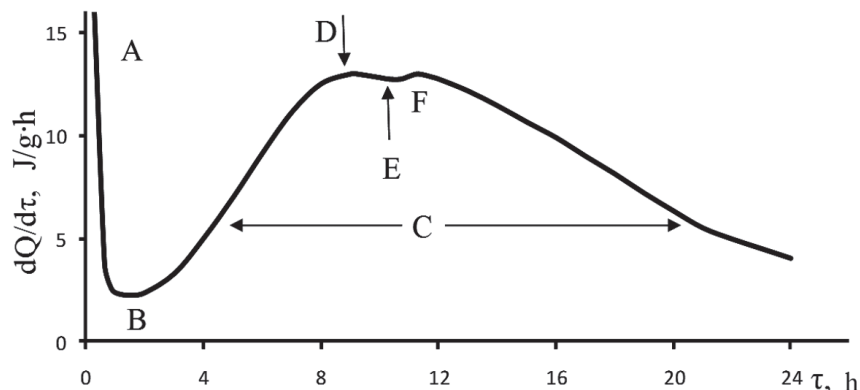
Autorzy ASTM C1679-08 jak i wielu innych specjalistów wyrażają pogląd, że kalymetria izotermiczna pozwala oceniać wpływ składu cementu, temperatury prowadzenia procesu, zgodności (kompatybilności) składników, przebiegu wiązania siarczanów, a nawet przewidywać rozwój wczesnej wytrzymałości zaprawy. Norma określa metodę przygotowania próbek, warunki prowadzenia pomiarów i opracowywania wyników doświadczalnych, jednak nie przywiązując większego znaczenia do niektórych warunków technicznych i zasad metrologicznych.

Rola i przeznaczenie kalymetrii izotermicznej w pełni uwidacznia się w ilościowej analizie termokinetycznej procesu hydratacji cementu. Dostarcza ona danych do rozwiązywania równań opisujących ilościowo ten proces (4). Można tutaj wymienić następujące zagadnienia:

- równania prędkości wydzielania ciepła $dQ/d\tau = f(\tau)$ i ilości wydzielonego ciepła w funkcji czasu $Q = f(\tau)$, w początkowym okresie hydratacji,
- wyznaczenie podstawowych okresów w procesie hydratacji,
- przeprowadzanie analizy kinetycznej procesu hydratacji i jego modelowanie,
- prognozowanie samorzutnego wzrostu temperatury betonu.

Między innymi analiza termokinetyczna została zastosowana przez autorów (15) w celu oceny

On this curve three exothermic peaks can be found. The possibility of third peak appearance was announced by Lerch (13) already in the middle of last century. He has shown the similar curve (Fig. 2.) with high third peak, which is linked with the aluminates phase hydration, in the case of gypsum shortage in cement.



Rys. 1. Krzywa szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji cementu portlandzkiego (przykład)

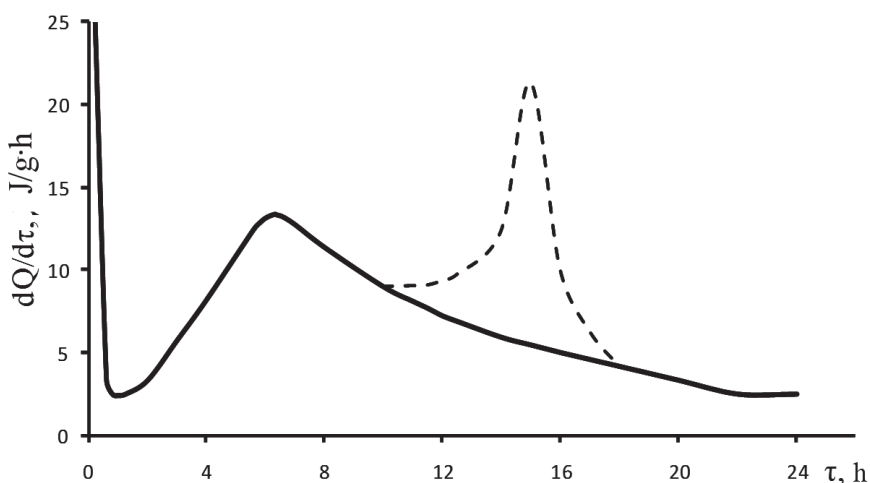
Okresy: A – przedindukcyjny, B – indukcji, C – wzrostu szybkości reakcji, D – maksymalna szybkość wydzielania ciepła, E – wyczerpanie dostępnych siarczanów, F – uwadnianie glinianów.

Fig. 1. Portland cement heat of hydration curve (example)

Periods: A – before induction, B – induction, C – increase of reaction rate, D – maximum of heat rate release, E – end of accessible sulphates, F – aluminates hydration.

Regourd and Mortureaux (14) state that the occurrence of the third peak on the calorimetric curve of slag cement is caused by the slag activation in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SO_4^{2-} ions. They distinguish two periods of reaction: first linked with clinker hydration – P and second with slag hydration, connected with C-S-H formation. Certainly, the cause of peak appearance on the curve can be explained through paste phase composition examination.

The great importance of isothermal method of cement heat of hydration standardization must be underlined. It means that calorimetry assures the relative evaluation of different cements heat of



Rys. 2. Krzywa szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji cementu (13)

Fig. 2. Portland cement heat of hydration curve (13)

zgodności (kompatybilności) cement – domieszka z wykorzystaniem programu komputerowego „KOMPATYBILNOŚĆ” przy wyznaczaniu następujących zależności:

- czasu trwania okresu indukcyjnego, szybkości początkowej hydratacji i wydzielanie ciepła hydratacji w ciągu początkowych 24 godzin,
- wpływu domieszek na te procesy,
- wskaźnika „kompatybilności” cement-domieszka.

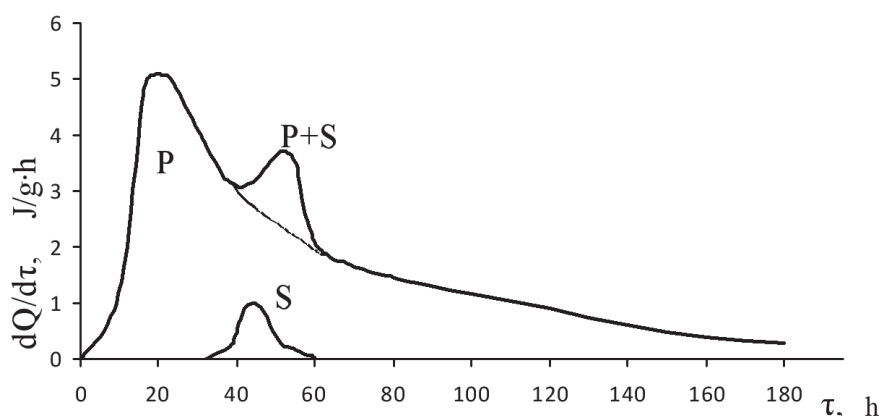
Parametry kinetyczne procesu hydratacji zależą przede wszystkim od właściwości cementu (czas wiązania), mieszanki betonowej (zachowanie urabialności) i betonu (tempo narastania wytrzymałości początkowej).

Podsumowanie

Opracowanie normy ASTM C1679-08 obejmującej kalorymetrię izotermiczną można rozpatrywać jako ważny, ale nie ostateczny etap stworzenia możliwości stosowania tej metody w celach poznawczych i technologicznych. Perspektywy rozwoju kalorymetrii izotermicznej i wykorzystania jej wyników są według nas oczywiste.

Literatura / References

1. W. Hemminger, G. Möhne, *Calorimetry. Fundamentals and Practice*. Verlag Chemie GmbH, p. 310, Weinheim 1984.
2. W. Zielenkiewicz, *Pomiary efektów cieplnych. Metody i zastosowania*, s. 176, Warszawa 2000.
3. W. Kurdowski, *Chemia cementu*, s. 479, PWN, Warszawa 1991.
4. A. V. Usharov-Marshak, *Calorimetry of cement and concrete*. Fakt, p. 184, Kharkov 2002.
5. R. Kondo, S. Ueda, *Kinetics and mechanisms of the hydration of cement*. 5th ICCG, vol.2, p. 203, Tokyo 1968.
6. St. Peukert, A. Garbacik, S. Chłędziński, *Właściwości i trwałość betonów a nowe rodzaje cementów, Dni betonu, Polski Cement*, s. 281, Kraków 2002.
7. P. Sandberg, L. Roberts, *Jour. of ASTM Intern.*, vol. 2, p. 219 (2005).
8. W. Nocuń-Wczelik, *Przyczynki do badań kinetyki i mechanizm oddziaływania domieszek do betonu, Dni betonu, Polski Cement*, s. 335, Kraków 2004.
9. C. Wilding A. Walter D. Double, *Cem. Concr. Res.*, vol. 14, p. 185 (1984).
10. P. Witakowski, D. Czamarska, J. Bobrowicz, *Skomputeryzowany układ do pomiarów kalorymetrycznych. Część I. Aparatura, CWG, nr 7*, s. 182 (1991).
11. A. V. Uszerow-Marszak, *Informatyczna technologia betonu. Informatyczny system zarządzania środowiskiem pomiarowo-obliczeniowym*. ITB, s. 45, Warszawa 2004.
12. ASTM C1679-08. *Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry*.
13. F. M. Lea, *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold (Publishers) Ltd., pp. 449, London 1956.
14. M. Regourd, C. Mortureux, *Caractérisation et activation thermique des ciments an laitier. Proc. VII ICCG*, vol. II, p. 95, Paris 1980.
15. M. Ciak, A. V. Uszerow-Marszak, *Fenomenologiczna koncepcja i sposób oceny kompatybilności cementów z domieszkami, Dni betonu, Polski Cement*, s. 595, Kraków 2002.



Rys. 3. Piki P i S na krzywej kalorymetrycznej cementu hutniczego (14)

Fig. 3. Peaks P and S on the calorimetric curve of slag cement (14)

hydration on the comparison with the representative ones. Great importance of standarization has also the fact that the possibilities of experimental results comparison of different authors, using different calorimeters are significantly increased.

The authors of the standard ASTM C1679-08 and also many others experts are of the opinion that the isothermic calorimetry give the possibility of evaluation of composition influence, as well as the influence of temperature of hydration, compatibility of components, sulphates bonding process and even the foresight of early mortar strength. The standard defines the method of samples preparation, the measurements conditions and experimental results elaboration, however, does not attach greater importance to some technical conditions and methodical principles.

The role and use of isothermic calorimetry is fully appearing in the quantitative thermokinetic analysis of cement hydration. It gives data permitting the solving of equations defining quantitatively this process (4). The following topics can be mentioned here:

- the rate of heat emitting $dQ/d\tau = f(\tau)$ and the quantity of heat emitted in the function of time $Q = f(\tau)$ in the early period of hydration,
- determination of mane periods in hydration process,
- the kinetic analysis of hydration process and its modelling,
- forecast of self-heating of concrete.

Among others the thermokinetic analysis was applied by the authors (15) for evaluation of cement-admixture compability with the use of computer program “compatibility” with determination the following relations:

- time of induction, early hydration rate and heat emission in the first 24 hours,
- influence of admixtures on these processes,
- cement admixture compatibility index.

The kinetic parameters of hydration process are influenced primarily by cement properties (time of setting), concrete mixture properties (slump loss) and concrete (rate of early strength development).