

Prof. dr hab. inż. Wiesława Nocuń-Wczelik*, **mgr inż. Tadeusz Wasąg****,
mgr inż. Magdalena Styczyńska*, **mgr inż. Grzegorz Mikłaszewski***

*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków

**MC Bauchemie Sp. z o.o., Środa Wielkopolska

Oddziaływania wybranych domieszek do betonu na hydratację cementu portlandzkiego

Effect of some concrete admixtures on the Portland cement hydration

1. Wprowadzenie

Zastosowanie domieszek chemicznych jest warunkiem koniecznym uzyskania betonu jako materiału konstrukcyjnego o wysokiej jakości. Klasyfikacja, sposób działania, zmiany właściwości świeżej mieszanki i stwardniałego betonu pod wpływem różnego rodzaju domieszek są przedmiotem wielu opracowań (1 - 5). Podział domieszek do betonu podany jest w normach serii PN-EN 934: 2002. Szczególne miejsce wśród domieszek zajmują plastyfikatory i superplastyfikatory (według normy – domieszki redukujące i znacznie redukujące zawartość wody) (1, 2, 6). Domieszki te dają możliwość kontrolowania czasu, w którym mieszanka zachowuje plastyczność przy małym współczynniku wodno – spoiwowym. W praktyce oznacza to poprawę i utrzymanie przez co najmniej 90 minut dobrej urabialności mieszanki betonowej. Poprzez wydatne zmniejszenie stosunku w/s (w/c) działanie domieszek tego rodzaju powoduje równocześnie korzystną zmianę najważniejszych właściwości użytkowych mieszanki betonowej oraz trwałość kompozytu.

Plastyfikatory i superplastyfikatory wpływają na procesy zachodzące pomiędzy hydratyzującym spoiwem i obecnym w zaczynie, zaprawie czy mieszance betonowej roztworem w początkowym okresie hydratacji. Po zarobieniu cementu wodą ma miejsce adsorpcja cząsteczek wody na powierzchni ziaren spoiwa, poprzedzająca hydrolizę i hydratację faz klinkierowych. W ciągu kilku

1. Introduction

Application of chemical admixtures is the „conditio sine qua non” in the production of the high quality structural concrete. The classification, specifications, effects on the properties of concrete mixture and properties of hardened concrete have been the subject of numerous studies and reports (1 - 5). The classification of admixtures to concrete is given in the PN-EN 934: 2002 standard. The water reducers and high range water reducers (plasticizers and superplasticizers) are of special importance among the admixtures used in concrete technology (1, 2, 6). They create the possibility to control the time in which the mixture reveals plasticity with simultaneous lowered water to cement ratio. In practice the workability of the mixture is improved and prolonged to at least 90 min. The significant improvement of the concrete strength and durability is the direct consequence of the minimized w/c (w/s) ratio in the presence of plasticizers and superplasticizers.

Plasticizers and superplasticizers have a great impact on the processes occurring in the liquid phase of hydrated pastes, mortars and concrete mixtures at early age. After mixing with water the adsorption of water molecules on the surfaces of hydrating cement grains takes place, followed by the hydrolysis and hydration of clinker phases. As a result, a nearly amorphous layer, built of cement gel (primary product) appears within a few minutes. The

minut od zmieszania cementu z wodą tworzy się na powierzchni ziaren warstewka żelu cementowego, zwana często hydratami pierwotnym.

Otoczki hydratacyjne wokół ziaren spoiwa wykazują obecność ładunków powierzchniowych, czego następstwem jest adsorpcja jonów z fazy ciekłej. Wokół hydratyzujących ziaren tworzą się elektryczne warstwy podwójne, wywołujące elektrostatyczne odpychanie (dyspersję) lub częściej przyciąganie wielkich naładowanych mikrocząstek – ziaren cementu z otoczką produktów hydratacji – w związku z czym następuje ich flokulacja – łączenie w większe zespoły, co prowadzi do utraty plastyczności zaczynu. Zjawiska te przez długi czas kontrolowano skutecznie za pomocą takich domieszek chemicznych, których działanie polega generalnie na adsorpcji na hydratyzujących ziarnach cementu, co jest równoznaczne z utworzeniem ładunków jednoimiennych, powodujących odpychanie elektrostatyczne cząstek. Kolejne generacje domieszek wpływają na reologię mieszanki betonowej wywierając ponadto działanie dyspersyjne – przestrzenne (tak zwany efekt steryczny). Ich struktura składa się z łańcuchów podstawowych różnej długości, od których odgałęziają się zawierające różne grupy funkcyjne łańcuchy boczne, przeciwdziałające aglomeracji hydratyzujących ziaren cementu. W ostatnich czasach dużo uwagi poświęca się projektowaniu i „architekturze” domieszek najnowszego rodzaju, w celu zapewnienia pełnego efektu upłynnienia mieszanek betonowych (4, 6, 7).

Domieszki opóźniają hydratację faz klinkierowych w początkowym okresie, niemniej jednak stopień przemiany w hydraty osiąga mniej więcej taki sam poziom po kilku dniach. Wzrostowi ilości hydratów towarzyszy wzmożone wydzielanie ciepła oraz formowanie sztywnej matrycy zaczynowej, zapewniającej wzrost wytrzymałości i innych właściwości stwardniałego betonu (1, 2).

We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że superplastyfikatory spowalniają wydzielanie ciepła twardnienia, a więc również hydratację cementu w tym większym stopniu, im wyższy jest ich udział w zaczynie. Wpływ ten jest najsilniej zaznaczony w przypadku cementów z dodatkami mineralnymi CEM II i CEM III (9, 10). Równocześnie w zawiesinach cementowych, zwłaszcza w przypadku cementu z dodatkiem popiołu lotnego, następuje zmniejszenie przewodnictwa w porównaniu z zaczynami z cementów bez domieszek. Prawdopodobnie adsorpcja domieszki na warstwie hydratu pierwotnego utrudnia dyfuzję cząsteczek wody i jonów do fazy ciekłej. W badaniach hydratacji cementu z dodatkiem pyłu krzemionkowego stwierdzono przyspieszenie wydzielania ciepła, jednak po dodaniu domieszki wydłuża się okres indukcji (10). Łączne działanie domieszki i pyłu krzemionkowego powoduje zmniejszenie całkowitej ilości wydzielonego ciepła w porównaniu do zaczynu z cementu z pyłem krzemionkowym. Prawdopodobnie ma tu miejsce nie tylko opóźnienie hydratacji cementu, ale również spowolnienie reakcji pucolanowej.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu domieszek znacznie zmniejszających zawartość wody w zaczynie na szybkość hydratacji ocenianą za pomocą pomiarów kalorymetrycznych

hydrates surrounding the initial cement grains are electrically charged and can attract the ions from the liquid phase; therefore the electrical double layer is formed. Subsequently, the electrical repulsion (dispersion) or more often the attraction of big, charged particles (cement grains with a layer of hydration products formed and deposited on the surface) takes place resulting in their flocculation. Therefore the plastic paste transforms into the hardened, rigid matter. These phenomena have been controlled for a long time by use of such admixtures which generally are adsorbed on the hydrating cement grains and form a barrier strongly charged and repulsed the other charged particles. The last generations of admixtures affect the rheology of concrete mixtures first of all through the dispersion – steric repulsion due to the structure of their molecules. The long basic chains (back bone) with side chains composed of different functional groups counteract the agglomeration of hydrated cement grains. There is a growing number of reports dealing with the “architecture” of superplasticizers and the role of molecular features as a concrete mixture fluidification controlling agents (4, 6, 7).

The hydration process of clinker phases is disturbed at early age in the presence of admixtures. However, the hydration degree is approximately the same after a few days. The growth of hydration products is accompanied by intensive heat evolution, and the rigid structure of cement matrix is formed resulting in strength development and some other properties being the consequence of hardening (1, 2).

It has been found during our earlier studies (9, 10) that at the presence of superplasticizers the heat evolution, as well as the hydration of different cement and the formation of hydration products are hampered and this effect is well visible at higher admixture dosage. The hindering effect is more pronounced in case of cements CEM II and CEM III. In hydrated suspensions (particularly in those with fly ash) the conductivity falls down markedly from the values observed soon after mixing with water. The adsorption of admixture particles on the primary hydrate gives presumably the stabilization of diffusion barrier on cement grains and hinders the nucleation and growth of hydration products. In the studies relating to the hydration of cement with silica fume the acceleration of heat evolution was found, however in the presence of water reducing admixtures the elongation of induction period was observed (10). The action of silica fume and admixture resulted in lowered heat effect as compared to those for cement and silica fume only. Undoubtedly, not only cement hydration but also the pozzolanic reaction was retarded.

In this work the data relating to the action of high range water reducers in cement paste and their effect on the heat evolution and liquid phase conductance vs. time are reported. Some results dealing with the observations of microstructure are also shown.

2. Materials and methods

The Portland cements CEM I 42.5R and CEM I 32.5R were produced in the laboratory using the commercial Portland cement

i konduktometrycznych. Przeprowadzono także obserwacje mikrostruktury zaczynów pod elektronowym mikroskopem skaningowym.

2. Materiały i metody badań

W pracy zastosowano dwie klasy cementu portlandzkiego bez dodatków mineralnych: CEM I 42,5R i CEM I 32,5R, otrzymane w laboratorium z jednego klinkieru przemysłowego. Domieszki chemiczne stanowiły związki organiczne, które są składnikami bazowymi superplastyfikatorów komercyjnych. Tak więc w badaniach zastosowano: sulfonowany polikondensat naftalenu z formaldehydem (NSF) o masie cząsteczkowej około 2000, polikondensat melaminy z formaldehydem (MSF) o masie cząsteczkowej około 20000 oraz polikarboxylany o zróżnicowanej strukturze (PCE1, PCE2, PCE3), dodawane w ilości 0,3; 0,5 i 1% masy cementu. Podane w nawiasach oznaczenia domieszek posłużyły do opisu wykresów. Schemat budowy cząsteczki superplastyfikatora PCE pokazano na rysunku 1; a w tabelicy 1 zamieszczono dane odnoszące się do struktury zastosowanych w pracy domieszek PCE. PCE 1 ma najmniej złożoną budowę, to znaczy łańcuchy główne są krótkie, a liczba długich łańcuchów bocznych mała. Domieszka PCE 2, przy podobnej geometrii i rozmiarach cząsteczek, zawiera bardziej zróżnicowane grupy funkcyjne. Cząsteczki PCE 3 są większe i mają dłuższe łańcuchy główne.

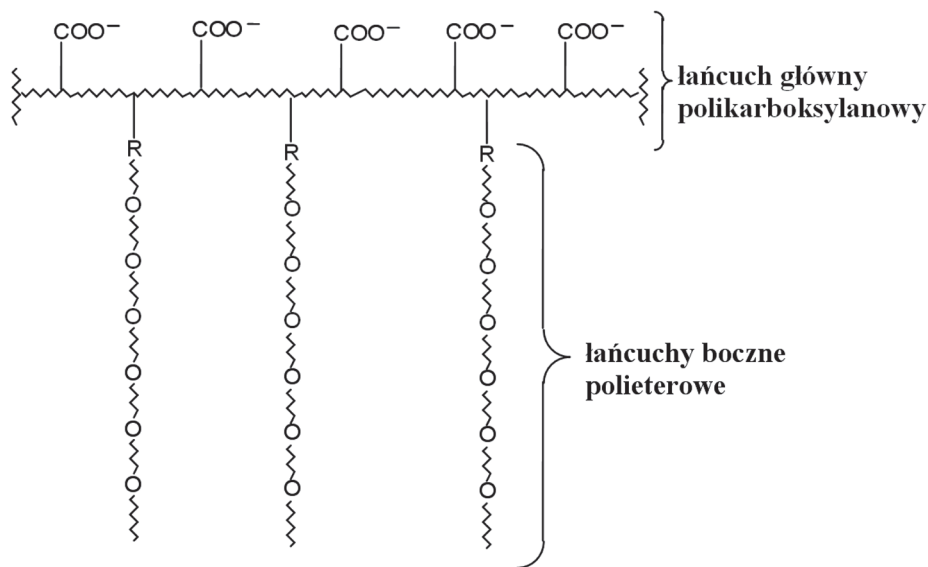
Pomiary ciepła hydratacji przeprowadzono w mikrokalorymetrze różnicowym (skonstruowanym w Instytucie Chemii Fizycznej PAN). Próbkę do badań kalorymetrycznych przygotowano w postaci zaczynów o współczynniku w/c = 0,5 lub 0,3. W badaniach konduktometrycznych posłużono się zestawem złożonym z czujnika, przyrządu pomiarowego i mieszałki magnetycznej. Pomiarom poddawano zawiesiny z dziesięciokrotnym nadmiarem wody w stosunku do masy cementu. Niektóre próbki zaczynów badano pod elektronowym mikroskopem skaningowym (FEI - nanonova) wyposażonym w mikroanalizator pozwalający na identyfikację składu chemicznego.

Tablica 1 / Table 1

CHARAKTERYSTYKA CZĄSTECZEK PCE

CHARACTERISTICS OF PCE TYPE SUPERPLASTICIZER

Rodzaj domieszki Admixture	Łańcuch główny Backbone length	Liczba grup Number of groups	Łańcuchy boczne Side chains	Liczba łańcuchów bocznych Number of side chains
PCE-1	Krótki / Short	Duża / High	Długie / Long	Mała / Low
PCE-2	Krótki / Short	Bardzo duża / Very high	Długie / Long	Mała / Low
PCE-3	Średni / Mean	Średnia / Mean	Długie / Long	Mała / Low



Rys. 1. Struktura cząsteczek domieszek polikarboxylanowych

Fig. 1. Structure of polycarboxylate molecule

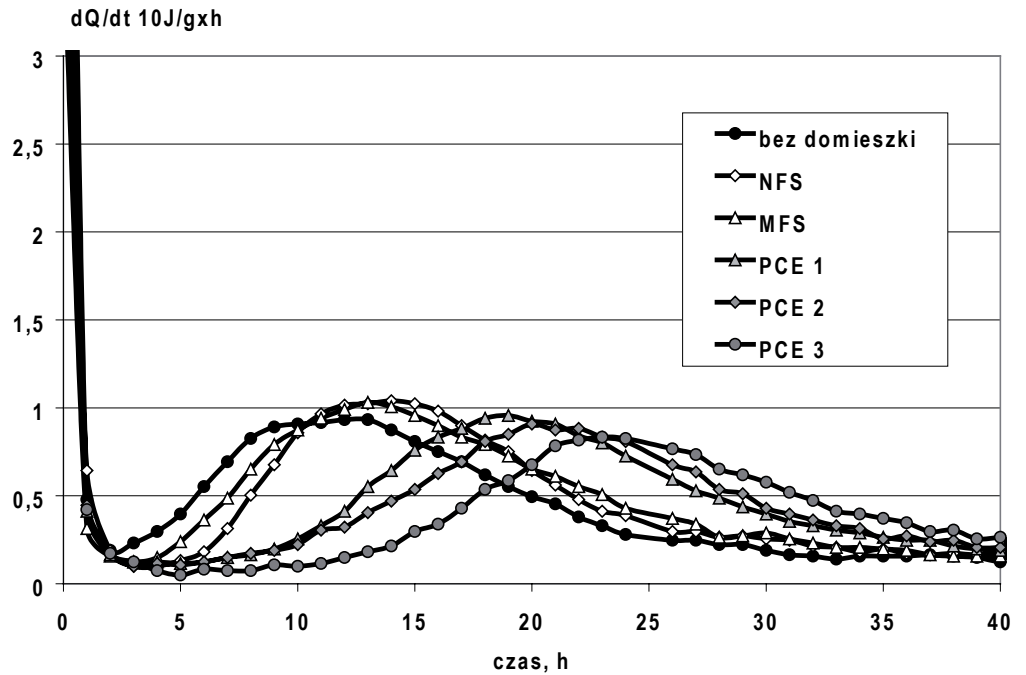
clinker and gypsum. The “pure” basic components of high range water reducing agents and ready admixtures used in this study were added as 0.3; 0.5 and 1% by mass of cement respectively. The following substances were taken into account: polynaphtalene sulfonates (NSF) (molecular mass ca. 2000), polymelamine sulfonates (MFS) (molecular mass ca. 20000), polycarboxylates of different composition and structure (PCE1, PCE2, PCE3). The abbreviation in parentheses are used in descriptions of plots and Figures. The scheme of polycarboxylate superplasticizer molecule is given in Fig. 1; in table 1 there are some data relating to the PCE structure characteristics. PCE 1 has the lowest molecular weight and the structure with short backbone and low number of side chains. The PCE 2 admixture is built of more differentiated groups but its geometry is similar to that for PCE 1. The molecular weight of PCE 3 is relatively high and the backbone chains are longer.

The rate of heat evolution was followed by means of differential microcalorimeter type BMR (constructed in the Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, in Warsaw) on the pastes at water to cement ratio 0.5 or 0.3. The conductometric measurements were carried out on the continuously stirred water - cement suspensions at w/c=10, with help of equipment with sensor and measuring device. Some samples were observed under SEM (FEI – nanonova) with EDS microanalyzer, to identify the phases.

3. Wyniki badań

Wyniki badań kalorymetrycznych zebrano w Tablicach 2 i 3 oraz na rysunkach 2 do 5 pokazano przykładowe krzywe $dQ/dt=f(t)$. W tablicy 4 zestawiono niektóre parametry charakteryzujące krzywe kalorymetryczne, obejmujące okres indukcji oraz położenia głównego maksimum wydzielania ciepła, względem osi czasu. Na rysunku 6 pokazano zmiany przewodnictwa zawiesin cementowych z domieszkami, obejmujące wybrane próbki.

Jak pokazują wyniki zebrane w tablicach 2 i 3 ciepło twardnienia cementów z domieszkami nie wykazuje większych zmian po 41h hydratacji. Nieznacznie mniejsze ciepło twardnienia wykazuje cement 42,5R z superplastyfikatorem PCE 3 i to przy dużym jego dodatku wynoszącym 1%. W przypadku cementu klasy 32,5R domieszka PCE 1 wywołuje wręcz niewielki wzrost ciepła twardnienia w porównaniu z próbką kontrolną. Także zwiększenie ciepła twardnienia zanotowano w przypadku domieszki MSF, której mały dodatek 0,3% do cementu 42,5R daje największy wynik. Wskazuje to w tych przypadkach na nieco większy stopień hydratacji cementu z domieszką. Może to wiązać się z dobrą dyspersją cząstek cementu w zaczynie, a więc z łatwiejszym dostępem



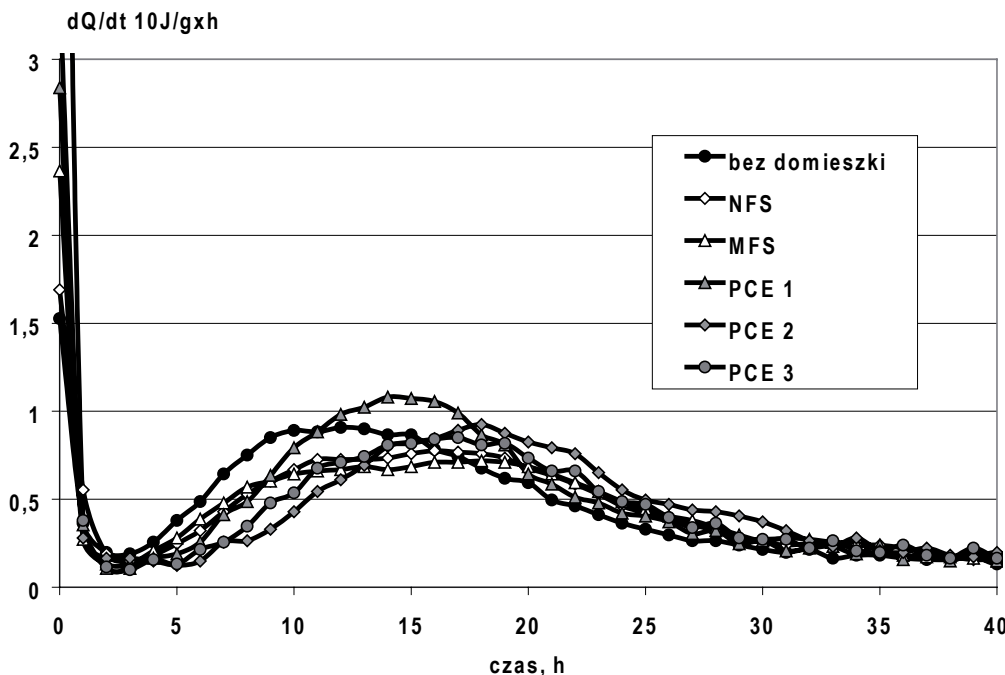
Rys. 2. Krzywe kalorymetryczne cementu: portlandzkiego CEMI 42,5R z 1% dodatkiem domieszek; w/c = 0,5

Fig. 2. Calorimetric curves of Portland cement CEMI 42.5R, hydrated in the presence of admixtures; w/c = 0.5

3. Results

The results of calorimetric measurements are shown in Tables 2 and 3; the examples of heat evolution curves $dQ/dt = f(t)$ in Figs 2 – 5. In Table 4 some parameters relating to the heat evolution curves characteristics are listed: time of dormant period duration, as well as the dQ/dt maximum value and position vs. time t_{max} . The changes of conductivity vs time for cement – water suspensions with admixtures are plotted in Fig. 6. The SEM/EDS examinations are illustrated in Fig. 7.

As one can see in Tables 2 and 3 the heat evolved values for cement pastes produced with admixtures are not significantly changed as calculated after 41h hydration. The heat effect for cement CEM I 42.5R with PCE 3 superplasticizer is somewhat lower at high dosage equal to 1% by mass of cement. In case of cement CEM I 32.5R with PCE 1 the heat evolved value is even higher than for the control sample. The rise of heat was observed also for MSF admixed CEM I 42.5R sample; the highest value was that for 0.3%. It means the higher hydration degree and could be attributed to the better dispersion of cement grains in the paste and



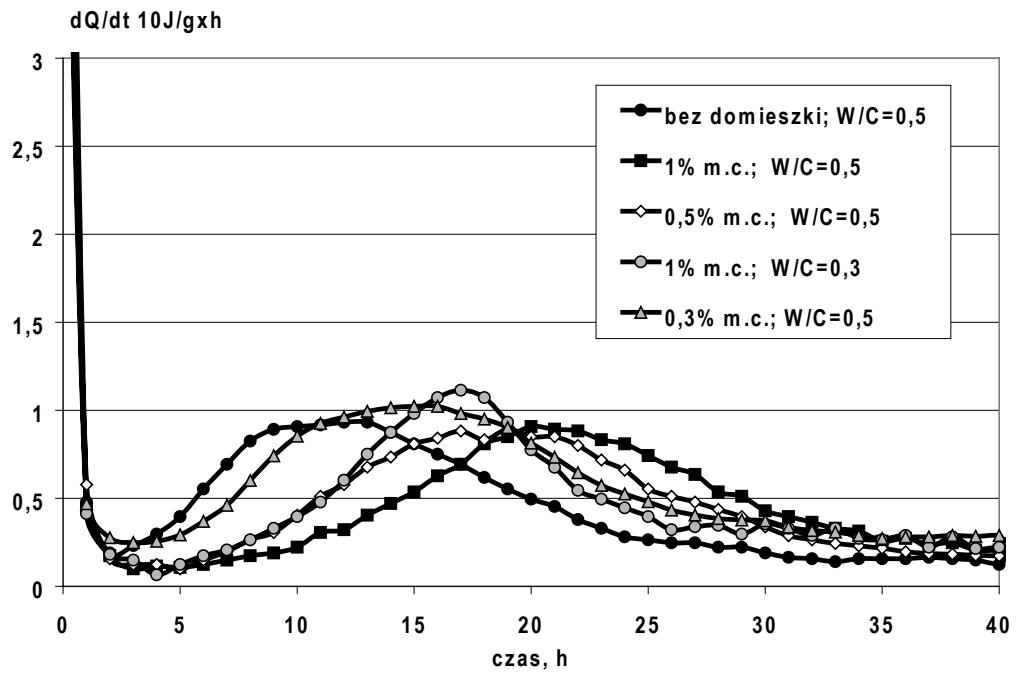
Rys. 3. Krzywe kalorymetryczne cementu: portlandzkiego CEMI 32,5R z 0,5% dodatkiem domieszek; w/c = 0,5

Fig. 3. Calorimetric curves of Portland cement CEMI 32.5R, hydrated in the presence of admixtures; w/c = 0.5

cząstek wody do powierzchni spoiwa.

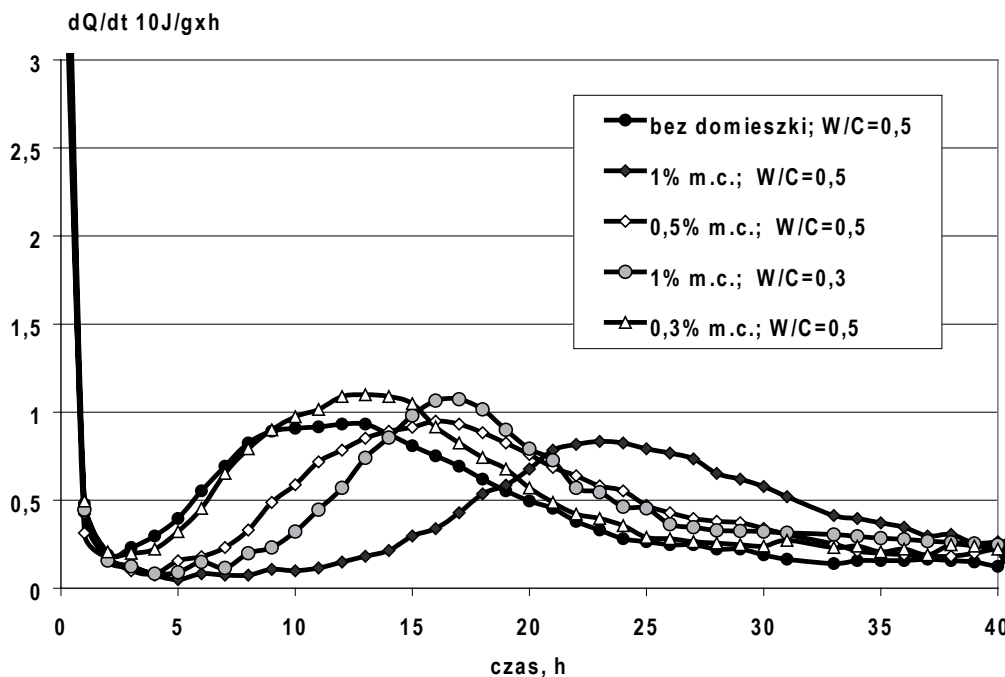
Pewne niewielkie, jednak wyraźnie zaznaczone zwiększenie ciepła twardnienia w przypadku superplastifikatorów polikarboksylianowych przy wzroście dodatku domieszki z 0,3 do 0,5% m.c. (tablica 2) nie jest jasne i wymaga dalszych badań. Jest to zjawisko odwrotne w stosunku do polikondensatu melaminy z formaldehydem, w przypadku której wzrost dodatku opóźnia hydratację cementu. Zjawisko takie zanotował Singh (11) w przypadku opóźniacza w postaci kwasu cytrynowego, którego bardzo mały dodatek powodował przyspieszenie hydratacji.

Natomiast wszystkie domieszki wydłużają okres indukcji; przy czym największy wpływ mają karboksylany (tablica 3).



Rys.4. Krzywe kalorymetryczne cementu: portlandzkiego CEMI 42,5R z dodatkiem domieszki PCE 2

Fig. 4. Calorimetric curves of Portland cement CEMI 42.5R, hydrated in the presence of polycarboxylate PCE 2 admixture; w/c = 0.5



Rys. 5. Krzywe kalorymetryczne cementu: portlandzkiego CEMI 42,5R z dodatkiem domieszki PCE 3

Fig. 5. Calorimetric curves of Portland cement CEMI 42.5R, hydrated in the presence of polycarboxylate PCE 3 admixture; w/c = 0.5

4. Podsumowanie

Jak wykazały pomiary, różne rodzaje domieszek wykazują w początkowym okresie wpływ na proces hydratacji o zróżnicowanej intensywności. Sulfonowane polikondensaty NSF i MSF w małym stopniu zmieniają okres indukcji w porównaniu z działaniem su-

consequently, with easier access of water molecules to the hydrating surface.

Some increase of heat value with reduced percentage of admixture from 0.3 to 0.5% by mass of cement (Table 2) is not clear and should be further investigated. Quite another effect is observed in case of polymelamine supfonate type superplasticizer; at increasing percentage of superplasticizer the hydration is retarded. Similar phenomenon was reported by Singh (11) in case of citric acid retarder, when small admixture content resulted in acceleration of cement hydration.

All admixtures used give the elongation of induction period.

4. Summary

As it has been found in calorimetric measurements, different types of admixtures give varying effects on cement hydration at early age. The polymelamine sulfonates (MFS) and polynaphtalene sulfonates (NSF) have no special impact on the length of induction period during the heat evolution, as compared to the polycarboxylate superplasticizers, which introduced in the same quantity show clearly

Tablica 2 / Table 2

CIEPŁA HYDRATACJI CEMENU 42,5R Z DOMIESZKAMI
HYDRATION HEAT OF CEMENT 42.5R WITH ADMIXTURES

Cement	Domieszka Admixture	% m.c.	w/c	Q 41h w kJ/kg
CEM I 42,5R	Próbka kontrolna Reference sample		0,5	294
			0,3	319
	NSF	0,3	0,5	302
		0,5	0,5	324
		1	0,3	314
		1	0,5	325
	MSF	0,3	0,5	340
		0,5	0,5	332
		1	0,3	329
		1	0,5	303
	PCE 1	0,3	0,5	249
		0,5	0,5	313
		1	0,3	310
		1	0,5	292
	PCE 2	0,3	0,5	243
		0,5	0,5	311
		1	0,3	301
		1	0,5	293
	PCE 3	0,3	0,5	319
		0,5	0,5	284
1		0,3	297	
1		0,5	260	

perplastyfikatorów polikarboksylianowych, które dodane w identycznych ilościach wykazują w badaniach kalorymetrycznych wyraźne działanie opóźniające. Polega ono na wydłużeniu okresu indukcji i przesunięciu głównego maksimum w kierunku dłuższych czasów. Natomiast ciepło twardnienia po 41h ulega niewielkim zmianom. Najbardziej widoczny jest wpływ superplastyfikatora PCE 3, przy dodatku 1%. Cząsteczka tej domieszki wyróżnia się większą długością łańcucha głównego i większą liczbą łańcuchów bocznych. Wydłużenie okresu indukcji jest równoznaczne z zahamowaniem hydratacji w początkowych godzinach po zarobieniu cementu wodą. Efekt ten jest powiązany z opóźnieniem wiązania. Zmniejszenie dodatku domieszki zmniejsza opóźniający wpływ, w tym także skrócenie okresu indukcji.

Domieszki pozwalające na znaczne zmniejszenie w/c mogą zwiększać szybkość wydzielanie ciepła, a więc przyspieszać hydratację, w okresie następującym po okresie indukcji, to jest 5 do 7 godzin po zarobieniu cementu wodą, zwłaszcza przy małym współczynniku w/c. Widać to bardzo wyraźnie w przypadku domieszki PCE 3, która w porównaniu z pozostałymi domieszkami karboksylanowymi działa jako bardzo skuteczny opóźniacz przy w/c=0,5 i 1% udziale w stosunku do masy spoiwa. Niewątpliwie oddziaływanie fizykochemiczne zastosowanych domieszek zapobiegające flokulacji (adsorpcja, elektrostatyczne odpychanie, efekt steryczny) może w zaczynach o małym współczynniku w/c

Tablica 3 / Table 3

CIEPŁA HYDRATACJI CEMENU 32,5R Z DOMIESZKAMI
HYDRATION HEAT OF CEMENT 32.5R WITH ADMIXTURES

Cement	Domieszka Admixture.	% m.c	w/c	Q 41h w kJ/kg
CEM I 32,5R	Próbka kontrolna Reference sample		0,5	289
			0,3	274
	NSF	0,3	0,5	288
		0,5	0,5	294
		1	0,3	248
		1	0,5	273
	MSF	0,3	0,5	298
		0,5	0,5	264
		1	0,3	280
		1	0,5	300
	PCE 1	0,3	0,5	303
		0,5	0,5	310
		1	0,3	309
		1	0,5	288
	PCE 2	0,3	0,5	283
		0,5	0,5	278
		1	0,3	295
		1	0,5	278
	PCE 3	0,3	0,5	285
		0,5	0,5	274
1		0,3	268	
1		0,5	288	

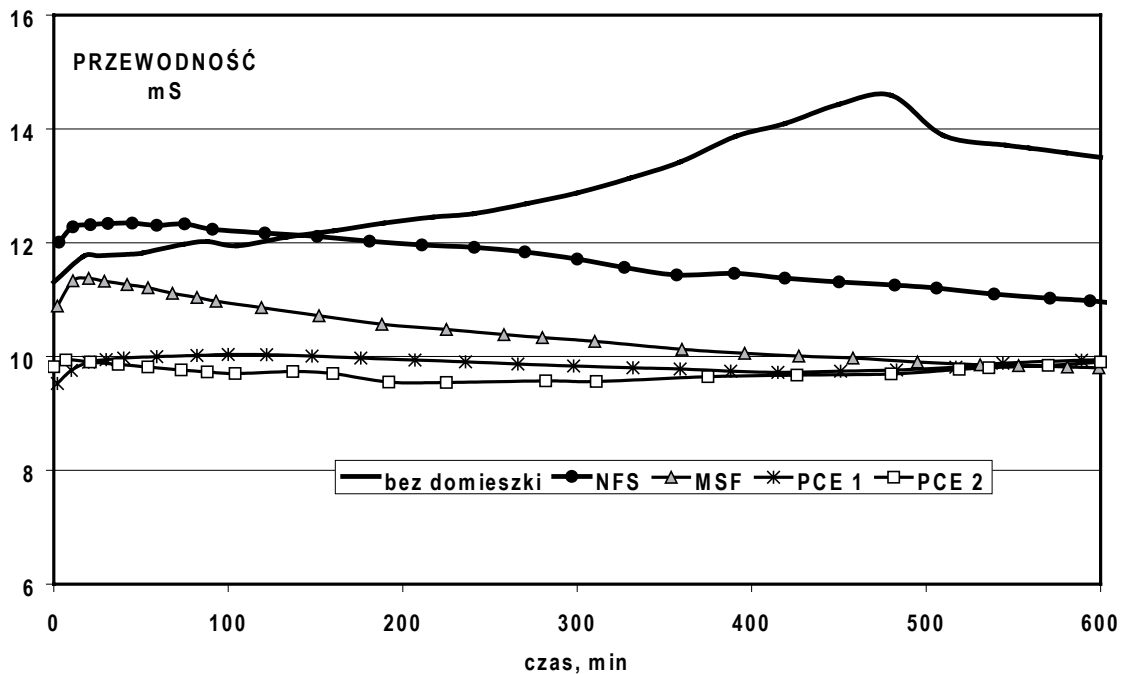
strong, hindering action. The length of induction period increases, however the total heat evolved during the standard 41h change only slightly (Figs 2 - 3, Table 2). The most evident is the effect of PCE3, that is the admixture characterized by the relatively longest backbone structural element and highest number of side chains (Figs 2 – 5, Table 4). The longer induction period is equivalent to the hampering of hydration process itself. The deceleration of heat evolution means also the retarded setting. The reduction of superplasticizer dosage results in the expected reduction of delaying effect – the shortening of the induction period as well.

The high range water reducing admixtures can intensify the heat evolution. It means that they accelerate the hydration in the post-induction stage that is 5 to 7 hours after processing with water, particularly at low w/c ratio. This is clearly visible in the case of PCE 3, the strongest retarder at 1% dosage and w/c=0.5 among the polycarboxylate admixtures used in these experiments. Undoubtedly, the physical and chemical action of superplasticizers, resulted in preventing of flocculation (adsorption, electric repulsion, steric repulsion) can, in the pastes produced at low w/c ratio, facilitate the access of water to the surface of hydrating cement grains. Therefore the dissolution of cement is accelerated, as well as further precipitation of hydrates. One can easily imagine the gigantic molecules of comb-like structure keeping the hydrating cement grains well dispersed and effectively counteract the formation of clusters adjacent by the

Tablica 4 / Table 4

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH KRZYWYCH KALORYMETRYCZNYCH DLA SERII „CEM I 42,5R” Z DOMIESZKAMI
 CHARACTERISTIC OF SOME SELECTED HEAT EVOLUTION CURVES FOR CEM I 42.5R WITH ADMIXTURES

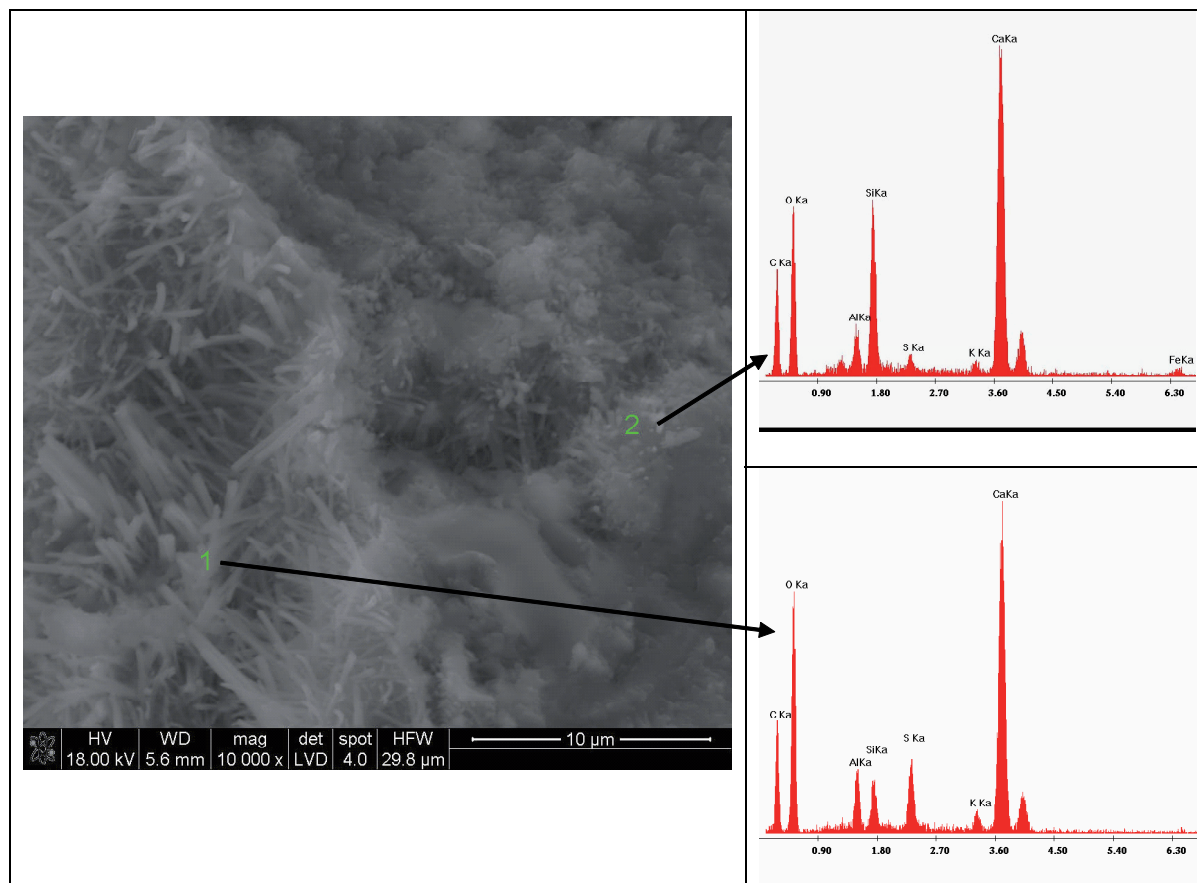
Charakterystyka próbki Sample		Maksymalna szybkość wydzielania ciepła Maximum rate of heat evolution J/g·h	Maksimum pikę dQ/dt po czasie h Maximum dQ/dt position vs. time dQ/dt (h)	Długość okresu indukcji Length of induction period h
Domieszka Admixture	% m.c./ w/c			
Bez domieszki	0/0,5	9,2	12	2,5
	0/0,3	9,6	10	2
MFS	1/0,5	9,8	13	3,5
	0,5/0,5	10,6	13	2,5
	1/0,3	11,1	12,5	2,5
	0,3/0,5	10,3	13	3
PCE 1	1/0,5	10,1	17,5	6
	0,5/0,5	11,1	17,5	6
	1/0,3	12,4	14	6
	0,3/0,5	11,5	14	4
PCE 2	1/0,5	9,1	20	7,5
	0,5/0,5	9,1	17	7
	1/0,3	11,3	17	7
	0,3/0,5	10,6	16	5
PCE 3	1/0,5	8,3	23	11
	0,5/0,5	9,5	16	8
	1/0,3	10,9	17	6,5
	0,3/0,5	11,3	13	3



Rys 6. Krzywe zmian przewodnictwa właściwego zawiesin sporządzonych z cementu CEMI 32,5R z 1% dodatkiem superplastyfikatorów; w/c = 10
 Fig. 6. The conductivity of cement CEMI 32.5R suspensions (w/c=10) with some superplasticizers (1% by weight of cement), plotted vs. time

ułatwiać dostęp wody do powierzchni ziaren cementu i przyspieszać proces hydratacji. Tak więc obecność pewnej, niewielkiej ilości superplastyfikatora w zaczynie o małej zawartości wody może stwarzać dogodne warunki do przebiegu hydratacji. Można sobie

surface layers of hydration products. One can expect that in the case of these admixtures the best effectiveness is achieved in practice at low dosage and low, precisely determined w/c ratio.



Rys.7. Mikrostruktura zaczynu cementowego z superplastyfikatorem PCE 3, 1% m.c.; w/c=0,3, po 3 dniach hydratacji. C-S-H mikroobszar 2 i skupienia włókien ettringitu mikroobszar 1

Fig. 7. Microstructure of cement paste after 3 day hydration (PCE 3, 1% by weight of cement, w/c=0.3). C-S-H and ettringite needles identified by EDS (see the plots)

wyobrazić, że wielkie molekuly domieszki o architekturze grzebieni, poprzez utrzymywanie doskonałego rozproszenia hydratyzujących ziaren cementu, skutecznie zapobiegają powstawaniu klasterów związanych otoczkami hydratów. Można się też spodziewać, że w przypadku tych domieszek oczekiwane efekty praktyczne uzyskają się przy ich niewielkim udziale i eksperymentalnie ustalonej ściśle określonej zawartości wody w mieszance.

Pomimo stwierdzonego w prezentowanych badaniach modelowych opóźnienia hydratacji w początkowych godzinach po zarobieniu cementu wodą, po 41 godzinach stopień hydratacji jest znaczny, co potwierdza wielkość ciepła twardnienia zmierzona w tym okresie. Jest jednak pewien związek długości okresu indukcji z wielkością ciepła twardnienia po 41 godzinach, jeżeli zastosujemy większy stosunek w/c, równy 0,5. Na przykład 1% dodatku PCE 3 do cementu 42,5R przy tym wyższym w/c daje najdłuższy okres indukcji i odpowiada jednemu z najniższych ciepł twardnienia po 41 h. Dodatek 0,3% przy tym samym w/c daje krótki okres indukcji (3 h) i o 59 kJ/g wyższe ciepło twardnienia po 41 godzinach. Inne karboksylany nie dają takich spektakularnych zależności, gdyż wywołują mniejsze różnice w długości okresu indukcji, przy zmiennych dodatkach.

Krzywa zmian przewodnictwa próbki kontrolnej zawiesiny cementu w wodzie ma klasyczny przebieg, z wyraźnym maksimum poprze-

In spite of the delaying effect of admixtures on the heat evolution at early hours after mixing with water, the hydration degree after 41h is high; this is proved; this is documented by the heat evolved values relating to this time range. However there is a relation between the length of induction period and the total heat evolved value when the higher w/c ratio, equal to 0.5 is taken into account. For example 1% PCE3 admixture to cement 42.5R at higher w/c results in the longest induction period and very low heat after 41h. At 0.3% admixture a short induction period is observed (3h) together with heat value higher of 59 kJ/kg after 41h measurement. The action of the other carboxylate type admixtures is not so evident because they give smaller effects at varying dosage, as the induction period is concerned

The conductivity vs. time plot for the reference cement sample hydrated without admixtures is typical, with sharp maximum followed by an intensive drop due to the precipitation of hydrates from the supersaturated solution. The superplasticizers reduce generally the conductivity which initially increases sharply soon after mixing with water and attains some stable level but after this slightly, steadily reduces (for NFS and MFS) or increases (polycarboxylates). Further rise of conductivity seems, in the light of previous data (9, 10), very retarded as compared to the reference sample. The relation between the effects of particular admixtures is analogous

dzającym intensywne wytrącanie hydratów z roztworu przesyconego i spadkiem stężenia jonów. Superplastyfikatory zmniejszają bardzo znacznie przewodnictwo, które początkowo nieco wzrasta, lecz bardzo szybko osiąga stan stacjonarny i nieznacznie spada (NFS i MSF), lub wzrasta, w przypadku karboksylanów. Dalszy wzrost przewodnictwa wydaje się w świetle wyników otrzymanych wcześniej (9, 10) bardzo opóźniony w stosunku do zawiesiny bez domieszek. W eksperymentach tych zmiany mają analogiczny charakter jak w pomiarach kalorymetrycznych, to znaczy że karboksylany dają znacznie silniejszy efekt.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że, podobnie jak w badaniach wcześniejszych (10), mikrostruktura zaczynu nie ulega dostrzegalnym zmianom pod wpływem domieszek. Pozostaje ona typowa, przy czym dominujący składnik jakim jest faza C-S-H tworzy często formy zwarte; które można zaliczyć do IV rodzaju według Diamonda (zbity żel). Spotyka się także formy włókniste (rys. 7).

5. Wnioski

1. Domieszki polikarboksylanów znacznie zwiększają okres indukcji; zmiany te są tym wyraźniejsze im większa jest ich zawartość w zaczynie i wyższy stosunek w/c. Równocześnie polikarboksylany mają większy wpływ na wydzielanie ciepła niż pochodne sulfonowanych polikondensatów naftalenu czy melaminy z formaldehydem.
2. Superplastyfikatory dodawane w ilości nie większej niż 1% masy cementu nie zmieniają w znaczący sposób ciepła wydzielonego w ciągu 41h twardnienia, natomiast przedłużają znacznie okres indukcji. Oznacza to, że stopień przereagowania spoiwa, po początkowym jego zmniejszeniu pod wpływem domieszek, ulega po tym okresie wyrównaniu do wartości zbliżonej do zaczynu kontrolnego.
3. Domieszki obniżają radykalnie przewodnictwo zawiesiny cementowej w okresie 600 minut, co świadczy o znacznym zmniejszeniu stężenia jonów w fazy ciekłej tej zawiesiny.
4. Domieszki superplastyfikatorów nie wywierają widocznego wpływu na mikrostrukturę zaczynu, jednak wydają się sprzyjać tworzeniu się zbitego żelu C-S-H.

6. Literatura / References

1. V. S. Ramachanran, V. M. Malhotra, C. Jolicoeur, N. Spiratos Superplasticizers: Properties and Application in Concrete, Ministry of Public Works and Government Services, Kanada 1998.
2. N. Spiratos, M. Pagé, N. Mailvaganam, V. M. Malhotra, C. Jolicoeur Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice, Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Ottawa 2003.
3. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Proc. of 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ed. V. M. Malhotra, ACI SP-217, Berlin 2003.
4. S. Hanehara, K. Yamada, Cem. Concr. Res. 38, 175, 2008.

as in case of calorimetric measurements – the carboxylate superplasticizers give largely stronger impact.

The SEM observations prove that, like in our previous studies (10), the microstructure in the presence of water reducing admixtures is not specially affected. The microstructure is typical with dominating C-S-H built of fine, dense particles classified as C-S-H type IV by Diamond (compact gel). The fibrous form are also observed fibers (Fig. 7).

5. Conclusions

1. In the presence of high range water reducing admixtures the induction period on the heat evolution curve becomes significantly longer. The changes are more clear with increasing dosage and w/c ratio. The polycarboxylates superplasticizers are more effective than the polynaphtalene sulfonates (NSF) or polymelamine sulfonates (MFS).
2. The superplasticizers in amount not exceeding 1% by weight of cement do not affect markedly the heat evolved value during the first 41 h even though the induction period is prolonged at early age. It means that the hydration degree, after initial reduction in the presence of admixtures, is subsequently raised to the value as for the reference sample.
3. The conductivity of cement suspension is significantly reduced during the first 600 minutes of hydration with admixtures; it means that the lowering of concentration of ions in the liquid phase is substantially lowered in the presence of water reducing admixtures.
4. In the presence of high range water reducing admixtures the microstructure of cement paste is not specially affected, however, the formation of compact C-S-H gel seems to be favored.

5. P. Łukowski, Domieszki do zapraw i betonów, Polski Cement, Kraków 2003.
6. Y. F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche i inni, Cem. Concr. Res. 38, 1197, 2008.
7. A. Plank, K. Pöllmann, N. Zouaoui, P.R. Andres, C. Schaeffer, Cem. Concr. Res. 38, 1210, 2008.
8. L. Kucharska, Cement-Wapno-Beton, VI/LXVIII, 2, 46, 2000.
9. W. Nocuń-Wczelik, Przyczynek do badań kinetyki i mechanizmu oddziaływania domieszek do betonu, Konferencja: Dni betonu – Tradycja i nowoczesność, 335, Wisła 2004.
10. W. Nocuń-Wczelik, B. Trybalska, Cement-Wapno-Beton, XII/XXIV, 6, 284, 2007.
11. N. B. Singh, A. K. Singh, P. S. Singh, 8th ICCR Rio de Janeiro, t. III, s. 101, Rio de Janeiro 1986.