

ŠTUDIJA VPLIVA ADITIVOV IN DODATKOV NA HIDRATACIJO CEMENTA S PULZNO USWR-METODO

A STUDY OF THE INFLUENCE OF ADDITIVES AND ADMIXTURES ON THE HYDRATION OF CEMENT WITH THE PULSED USWR METHOD

Marko I. Valič¹, Tomaž Vuk²

¹Fakulteta za pomorstvo in promet, Univerza v Ljubljani, Pot pomorščakov 4, 6320 Portorož, Slovenija

²Center razvoja kakovosti in ekologije, Salonit Anhovo, d.d., Vojkova 1, 5210 Anhovo, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 2000-02-25; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-06-15

V prispevku so prikazani rezultati študija vpliva dodajanja izbranih aditivov in manjših količin standardnih dodatkov na začetno hidracijo portland cementa, dobljeni s pulzno metodo odboja ultrazvočnih strižnih valov (USWR-metoda). Metoda omogoča pridobitev informacij o rasti fizične trdnosti zelo krhkega cementnega gela v zgodnji fazi hidratacije kontinuirano, neporušno in brez zunanje mehanske strižne obremenitve vzorcev. Prikazani rezultati zelo razvidno kažejo na zavlačevalno/pospeševalne vplive aditivov in vplive dodatkov na časovni potek rasti trdnosti cementnih pasti in istočasno tudi na primernost metode in na delovanje uporabljene aparata za karakterizacijo teh materialov. Podani so tudi poskusi korelacije med spremembo odbojnega koeficienta strižnih valov zaradi hidratacije po enem dnevu in tlačno ter upogibno trdnostjo in količino hidratizirane snovi z uporabo termogravimetrije.

Ključne besede: cement, hidracija cementa, ultrazvočno valovanje, cementni aditivi, ultrazvočno preskušanje cementa

In this contribution the results of a study of the influence of the addition of selective additives and of small admixtures on the early hydration of Portland cement with the pulsed-ultrasonic-shear-wave reflection (USWR) method, are presented. With these measurements the information on the growth of the physical strength of the fragile cement gel in the early hydration stage are obtained in a continuous, nondestructive way with no external shear applied. The retarding/accelerating effects of additives and admixtures on the time development of the shear rigidity are very pronounced as is evident from the results obtained. They also demonstrate the suitability of the method and the performance of the apparatus used. An attempt to correlate the change in the reflection coefficient of the shear waves due to hydration after one day with the compressive and bending strength and with the amount of the hydrated material using thermogravimetry is also reported.

Key words: cement, hydration, ultrasonic shear wave reflection, cement additives, cement ultrasonic testing

1 UVOD

Za razumevanje kemije reakcij med cementom in vodo med zgodnjo hidracijo je bilo narejenih veliko raziskav z uporabo sodobnih metod elektronske mikroskopije, rentgenografije, termogravimetrije, kalorimetrije in jedrske magnetne resonance. S temi raziskavami se je poglobilo znanje o kemijskih procesih, s katerimi hidratizirajo cementna zrna. Opravljenih pa je bilo zelo malo raziskav, ki bi omogočile kvantitativno povezavo med nastankom različnih kemijskih tvorb in trdnostjo oz. togostjo cementnega gela. Problem je vezan na nujnost uporabe izredno majhnih lateralnih ali strižnih pomikov, da ne bi prišlo do trganja delikatnih struktur, ki nastajajo z napredovanjem reakcij hidratacije. Zelo zanimiv način, kako bi do teh informacij prišli, ponuja metoda odboja strižnega ultrazvočnega valovanja, po kateri se meri koeficient odboja ultrazvoka r na vmesni plasti kremen/cementna pasta¹. Ker se s procesom hidratacije spreminja r , ponuja metoda možnost pridobitve specifičnih informacij tudi o njegovi kinetiki. Sprememba odbojnega koeficienta Δr je na preprost način povezana z dinamičnim strižnim modulom G cementne paste:

$$G = \frac{Z_1^2}{4\rho} \left(\frac{\Delta r}{1 - \Delta r / 2} \right)^2 \quad (1)$$

kjer je Z_1 znana akustična strižna impedanca kremenca in ρ gostota cementne paste². Na osnovi modificirane metode odboja ultrazvoka je bil konstruiran preskusni aparat USWR-2, ki omogoča enostavno, natančno, zvezno in neporušno merjenje koeficienta r oziroma njegovega spreminjanja Δr med hidracijo³. Z namenom razširitve aplikacij pulzne USWR-metode in aparata so v prispevku prikazani rezultati uvodnega študija vpliva izbranih domačih, komercialnih aditivov in manjših količin standardnih dodatkov na začetno hidracijo PC-cementa.

Za betoniranje se cementno-betonske mešanice rutinsko pripravljajo za številne aplikacije v različnih razmerah. Zato se cementu dodajajo najrazličnejši aditivi, na katerih odziv močno vplivajo njegove kemične in fizikalne lastnosti in je zato število vplivnih parametrov veliko⁴. Za karakterizacijo teh materialov je zato potrebna hitra, za ravnanje enostavna merska metoda. Primernost uporabljene USWR-metode in aparata je razvidna iz prikazanih meritev.

Ena od važnejših karakteristik, ki označujejo kvaliteto cementa, je njegova tlačna trdnost σ . Za homogeno, izotropno elastično snov velja, da je $\sigma \propto E^{1/2}$. Po drugi strani pa je elastični modul $E \propto G$ po Poissonovi relaciji. Medtem ko se za svežo cementno pasto lahko privzame,

da je homogena in izotropna, evidence za relacijo, podobno Poissonovi, v primeru cementne paste ni. Vendar se z nastajanjem in porastom fizikalnih in kemijskih povezav med zrni cementa zaradi tvorbe CSH-gela lahko predpostavi, da cementna pasta s tem pridobiva elemente elastično-plastičnega vedenja. S tem oba modula, E in G , postopoma naraščata, in merjenje strižnega modula daje indikacijo o hitrosti naraščanja strukturne trdnosti cementne paste v zgodnji fazi po kontaktu cementa z vodo. Ker sta Δr in G povezana z enačbo (1), spremembe Δr izražajo tako tudi porast strižne in tlačne (ter upogibne) trdnosti. Po tem modelu je pričakovana zveza med Δr in tlačno trdnostjo:

$$\sigma = P_1 \left(\frac{\Delta r}{1 - \Delta r / 2} \right) \quad (2)$$

kjer je P_1 parameter. V prispevku so opisani prvi poskusi korelacije med Δr in tlačno σ (ter upogibno σ_u) trdnostjo pri izbranih vzorcih po enodnevni hidrataciji.

Znano je, da je tlačna trdnost $\sigma(t)$ direktno povezana s stopnjo hidratacije $\alpha(t)$, ki je sigmoidne forme. Prav tako obliko imata tudi časovni odvisnosti $\Delta r(t)$ in $\{G(t)\}^{1/2}$, kar posredno potrjuje gornje predpostavke³. V prispevku so podane tudi uvodne meritve deležev hidratizirane snovi (Ca(OH)_2 in neizparljive vode) z uporabo termogravimetrije s ciljem, da bi se eksperimentalno ugotovilo obstoj zveze med Δr in α .

2 EKSPERIMENTALNI PODATKI

Materiali: Vsi uporabljeni materiali so komercialno dobavljivi izdelki, in sicer: cement CEM I 52,5R s specifično površino po Blainu $S_B = 480 \text{ m}^2/\text{kg}$ izdeluje cementarna Salonit Anhovo, gradbeni materiali, d.d., aditive (dva zavlačevalca cementol retard M in cementol retard R2 ter dva pospeševalca cementol alfa in tiksokret P) pa TKK, d.d., Srpenica. Prvi trije imenovani aditivi so tekočine, tiksokret pa je prah. Apnenec (98% CaCO_3 ; $S_B = 500 \text{ m}^2/\text{kg}$) in plavžna žindra ($S_B = 340 \text{ m}^2/\text{kg}$) so laboratorijsko pripravljene dodatki.

Priprava preskušancev: Cementne paste so bile pripravljene z intenzivnim ročnim mešanjem cementnega prahu, ki mu je bila dodana ustrezna količina destilirane vode. Vsi, v tem delu prikazani rezultati, se nanašajo na en sam tip PC-cementa, tj., CEM I 52,5R. Paste z aditivi so bile zamešane tako, da se je predhodno vodi dodalo ustrezno količino aditiva. Uporabljene koncentracije, v diagramih nakazane v % po masi cementa, so v okviru vrednosti, ki jih priporoča proizvajalec. Čeprav je potrebna količina paste za eno meritev majhna, se je v večini primerov zamešalo 15-20 g cementa za dosego boljše homogenosti paste. Po opravljenem mešanju (čas mešanja 3 minute) smo pasto nanесли v teflonski kalup. Po vsakem nanosu smo kalup zatesnili z laboratorijsko termoplastično folijo, da bi preprečili izparevanje z vrha vzorca.

Oprema: Vse meritve so bile izvedene v cementarni Salonit Anhovo. Ultrazvočne meritve so bile opravljene s preskusnim prototipom instrumenta USWR-2⁵. Termogravimetrične analize (TG/DTG) so bile narejene na aparaturi SDT 2960 družbe TA Instruments (hitrost segrevanja $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, v N_2 atmosferi s pretokom $100 \text{ ml}/\text{min}$). Meritve tlačne in upogibne trdnosti so bile izvedene v skladu s standardom (SIST EN 196-1) z opremo laboratorija za kontrolo fizikalnih in mehanskih lastnosti hidravličnih veziv.

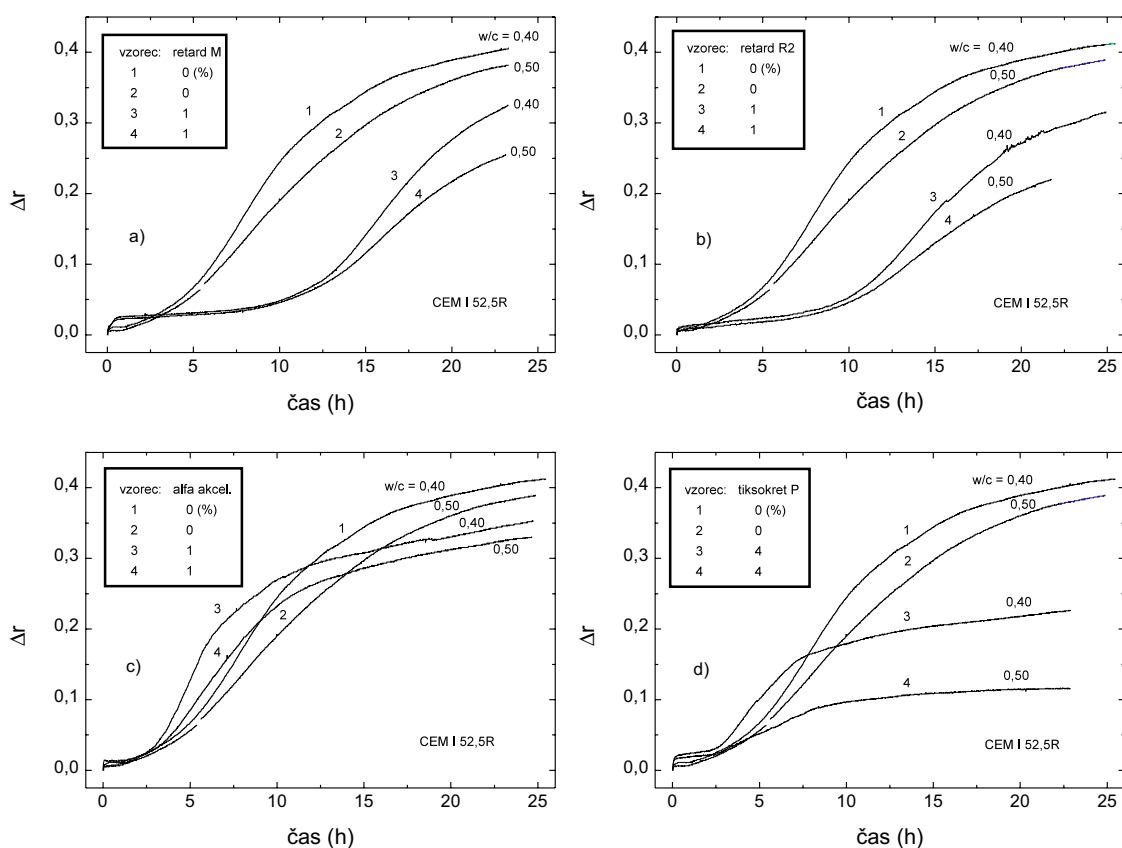
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na **sliki 1** je prikazan vpliv vode in štirih aditivov, dveh zavlačevalcev cementol retard M (1a), cementol retard R2 (1b) in dveh pospeševalcev cementol alfa (1c) in tiksokret P (1d) na časovno odvisnost Δr dveh cementnih past z istim cementom in dvema v/c -razmerjema (0,40 in 0,50). Ustrezni Δr -USWR diagrami za paste brez aditivov rabijo kot etaloni (reference).

Cementol retard R2 je zavlačevalec vezanja betona in plastifikator. Proizvajalec ga priporoča za izdelavo transportnih betonov in za betoniranje v vročih klimatskih razmerah, kjer sicer obstaja nevarnost prehitrega vezanja zaradi visokih temperatur. Beton z dodatkom zavlačevalca ima tudi boljšo plastičnost in obdelavnost. Cementol retard M je deklariran kot zavlačilo za malte z dolgim časom obdelavnosti ter z učinkom plastifikatorja in aeranta.

S **slike 1** je razvidno, da sta USWR-metoda in aparat zelo občutljiva za vplive aditivov na začetno hidratacijo PC-cementa CEM I 52,5R. Aditiva retard R2 (**slika 1a**) in retard M (**slika 1b**) s koncentracijo 1 % pri sobni temperaturi precej podaljšata (≈ 3 -krat) čas vezanja v primerjavi z etalonom (cementno pasto brez dodatka). Oba aditiva sta zelo učinkovita, nekoliko večji vpliv ima retard M. Nadalje, zakasnitev vezanja ni odvisna od razmerja v/c v začetni fazi hidratacije do 10 in 13 h, ustrezno za retard R2 in retard M. Vpliv razmerja v/c je izrazitejši po preteku navedenih časov in je po enem dnevu tudi večji kot pri etalonskih vzorcih. V obeh primerih vrednost Δr po enem dnevu (Δr_{1dan}) za paste z aditivi ne doseže vrednosti, ki jih ima čisti vzorec, pri čemer so vrednosti Δr_{1dan} za paste retard M malenkostno višje. To nakazuje, da v obeh primerih trdnosti po enem dnevu ne dosežeta vrednosti čiste paste. Neodvisnih podatkov o trdnostih σ_{1dan} in $\sigma_{u,1dan}$ pri maltah s tem cementom in s tema aditivoma sedaj niso na razpolago. So pa v skladu z internimi preskusi proizvajalca aditivov na maltah z drugimi cementi. Večje vrednosti Δr v primeru past retard M v začetnem neaktivnem delu (do 10 h) v primerjavi z etalonom in pasto retard R2 ustrezajo večji plastičnosti te paste.

Cementol alfa akcelerator je pospeševalec vezanja in strjevanja ter dodatek za zimsko betoniranje. Zaradi te lastnosti se uporablja pri izdelavi prefabriciranih beton-

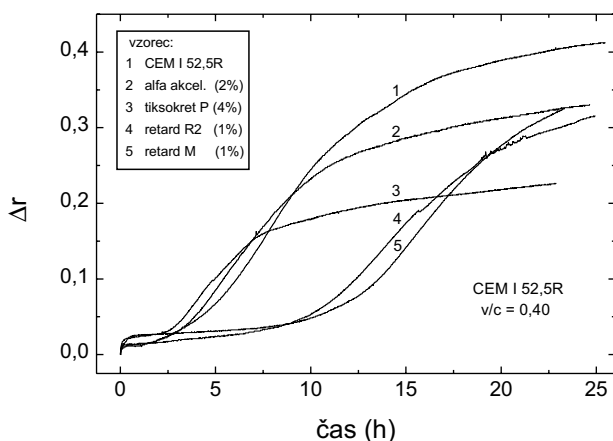


Slika 1: Vpliv štirih različnih aditivov na časovno odvisnost Δr dveh cementnih past z enakim cementom in z dvema razmerjema w/c
Figure 1: Influence of four different additives on the time dependence Δr of two cement pastes made with the same cement and two w/c ratios

skih elementov, pri zimskem betoniranju do $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, in kadar se želi pospešiti prirastek trdnosti betona. Tiksokret P je praškasti dodatek, ki močno pospeši vezanje in strjevanje cementa in je zato primeren za izdelavo hitro vezujočih malt in betonov. Uporablja se ga zlasti pri izdelavi brizgalnih betonov in malt, ker s skrajšanjem časa vezanja preprečuje odpadanje že nabrizganega betona. Povečuje tudi sprijemljivost betona ali malte na mokro podlago.

Aditiva alfa akcelerator (**slika 1c**) in tiksokret P (**slika 1d**) pri koncentracijah 1 % (alfa) in 4 % (tiksokret) pri enaki (sobni) temperaturi skrajšata čas vezanja v primerjavi z etalonom. Učinek obeh ni enako izrazit kot v primeru zavlačevalcev retard R2 in M, kar je pri tej temperaturi razumljivo, ker le-ta sama po sebi deluje kot pospeševalec. V pogledu hidratacije se cementni pasti s pospeševalcema vedeta precej drugače glede na etalon. Višje vrednosti Δr v začetku do 2 h kažejo, da je pasta tiksokret bolj plastična od alfa in etalona. Po izteku tega časa sledi hiter porast vezanja, ki je precej večji v primeru pospeševalca alfa. Vezanje in strjevanje paste tiksokret se po približno 7,5 h precej upočasni v primerjavi s pasto alfa. Vidno se razlikuje tudi nadaljnji potek hidratacije. Medtem ko se Δr vrednosti past alfa približujejo vrednostim past etalona, so v primeru

tiksokreta občutno nižje. Vidno se razlikujeta tudi doseženi vrednosti Δr_{1dan} . Vrednosti Δr_{1dan} za alfo so nekoliko nižje, za tiksokret pa občutno manjše. Efekt pospeševanja vezanja je odvisen od razmerja w/c . Pri alfi pasta je vpliv w/c podoben kot pri pasti etalona, v primeru tiksokreta pa je precej bolj izrazit. Velikost efekta izraža tudi veliko razmerje ($\Delta r_{1dan,etalon}/\Delta r_{1dan,tiksokret}$), ki je 1,8 in 3,3, ustrezno za 0,40 in 0,50. To nakazuje, da se enodnevne trdnosti alfa paste približujejo vrednostim etalona, tiksokret paste pa po 24 h ostajajo precej krhke. Pri tem je zanimivo, da je stopnja hidratacije, ocenjena iz TG/DTG-meritve CH_{1dan} po enem dnevu v pasti s tiksokretom primerljiva s stopnjo v čisti pasti. To nakazuje velik pomen mikrostrukture strjene paste za doseganje ustrezne mehanske trdnosti. Tudi za te paste neodvisno merjenih vrednosti σ_{1dan} in $\sigma_{u,1dan}$ ni. Na razpolago je interni preskus proizvajalca za primer malte tiksokret P (ista koncentracija) in drugim cementom (CEM II/A-S 42,5R), ki kaže, da so vrednosti σ_{1dan} in $\sigma_{u,1dan}$ skoraj enake vrednostim ustreznega etalona. Ta rezultat ni v skladu z USWR-meritvami. Razlaga je lahko v načinu priprave vzorca, ker tiksokret zelo hitro deluje. Znano je, da se pri uporabi vlažnega peska tiksokret P dozira v stroj za brizganje neposredno pred uporabo mešanice, sicer se ne doseže želene učinka.



Slika 2: Primerjava vpliva štirih aditivov na potek zgodnje hidratacije v/c = 0,40 paste CEM I 52,5R

Figure 2: A comparison of the influence of four additives on the early hydration of w/c = 0,40 CEM I 52,5R paste

Na **sliki 2** je prikazana primerjava vpliva štirih uporabljenih aditivov na potek zgodnje hidratacije (prvih 24 h) cementne paste z v/c = 0,40. Slika je zbirna, dobljena iz diagramov na **sliki 1**. Izdelan je bil tudi ustrezeni diagram za primer v/c = 0,50, ki pa ni prikazan, ker je potek odvisnosti sličen tistemu na **sliki 2** in ne daje novih informacij.

Z merjenimi vrednostmi Δr (**slika 2**) je po enačbi (1) izračunan dinamični strižni modul G za cementne paste. Rezultat, časovna odvisnost modula G, je prikazan na **sliki 4a**, iz katerega se jasno kaže občutljivost pulzne USWR-metode na rast fizične trdnosti v zgodnji fazi hidratacije. V neaktivnem obdobju je rast modula G za vse paste izredno počasna, kar je razvidno s **slike 4b** (**slika 4a** z drugačno skalo). Ob koncu tega obdobja so dosežene vrednosti modula G zelo majhne, vse pod 20 MPa. Temu sledi obdobje izredno hitre rasti modula G, ki v relativno kratkem časovnem intervalu doseže vrednost do 100-krat večjo (≈ 150 MPa/h). Ta oster preskok lahko rabi pri kontrolnih meritvah za definiranje trajanja neaktivne dobe, bodisi s specificiranjem določenega praga vrednosti G ali s presečiščem tangente na ustrezne krivulje s časovno osjo, kot je nakazano na **sliki 4b**. Po tej sliki so USWR-časi vezanja pri sobni temperaturi in danih koncentracijah aditiva in vode (3,2; 4,1; 4,8; 10,9 in 12,4 h) ustrezno prikazani za tiksokret, alfa, etalon, retard R2 in retard M.

Na **sliki 3** je prikazan vpliv dodajanja manjših količin dodatkov, apnenca in žlindre na razvoj Δr pri v/c = 0,30. Diagram za pasto brez dodatkov se uporablja kot etalon. Razmerje v/c je podano glede na suho maso materiala. Opravljena je bila tudi meritev za primer v/c = 0,40. Potek časovne odvisnosti Δr je podoben tistemu na **sliki 3** z manjšimi razlikami med posameznimi krivuljami in s krivuljo za vzorec 3, ki leži vedno nad krivuljo za vzorec 4.

Rezultati na **sliki 3** prikazujejo, da se da s pulzno USWR-metodo slediti lastnostim mešanic cementa s standardnimi mineralnimi dodatki. Občutljivost je v tem primeru bolj izrazita po približno 8 h od kontakta cementa z vodo. Očividno je, da manjši dodatki apnenca in žlindre nekoliko upočasnijo razvoj Δr prvih 24 h v primerjavi s čisto pasto, pri čemer je žindra učinkovitejša v skladu s pričakovanji⁶.

V **tabeli 1** so zbrani rezultati meritev enodnevne tlačne (σ_{1dan}) in upogibne ($\sigma_{u,1dan}$) trdnosti, merjene pri petih vzorcih malt (etalon in štiri mešanice), pripravljenih po standardu z enakimi hidravličnimi vezivi kot cementne paste na **sliki 3**. V kolonah 5 in 6 so podani tudi rezultati meritev TG/DTG deležev (CH_{1dan}) nastalega $Ca(OH)_2$ in neizparljive vode (H_{1dan}) po enem dnevu hidratacije v cementnih pastah iste sestave in v/c = 0,50. Deleža CH_{1dan} in H_{1dan} sta podana glede na maso vzorca, prežarjenega na 950 °C. V zadnji koloni so vnesene Blaine-ove specifične površine. Merjeni σ_{28dni} in σ_{90dni} za malte s čistim cementom sta 55 in 64 MPa, ustrezeni vrednosti $\sigma_{u,28dni}$ in $\sigma_{u,90dni}$ pa 7,7 in 8,3 MPa.

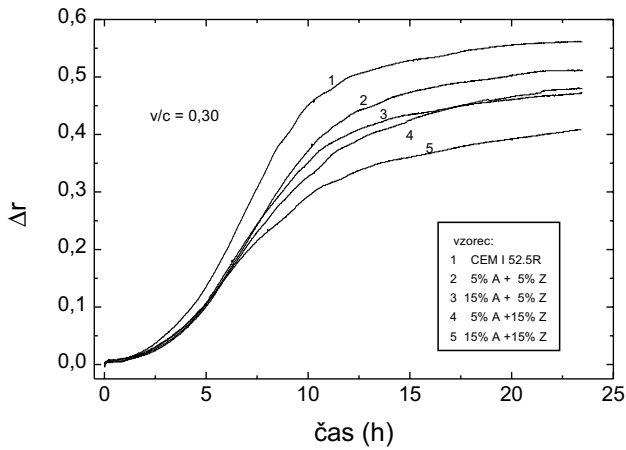
Tabela 1: Vpliv dodatkov apnenca (A) in plavžne žlindre (Z) na vrednost σ_{1dan} in $\sigma_{u,1dan}$ ter na deleža CH_{1dan} in H_{1dan}

Table 1: Influence of mineral admixtures, calcite (A) and blast furnace slag (Z), on the values σ_{1day} and $\sigma_{u,1day}$ and on the amounts of CH_{1day} in H_{1day}

Št. vzorca	Sestava (%)	σ_{1dan} (MPa)	$\sigma_{u,1dan}$ (MPa)	CH_{1dan} (%)	H_{1dan} (%)	Blaine (m^2/kg)
1	Čisti cement	26,5	5,5	16,0	14,1	480
2	5 A+ 5 Z	23,5	5,0	15,6	12,9	470
3	15 A+ 5 Z	19,6	4,5	14,8	10,4	480
4	5 A+15 Z	18,9	4,4	13,2	10,3	410
5	15 A+15 Z	14,2	3,6	12,7	10,7	460

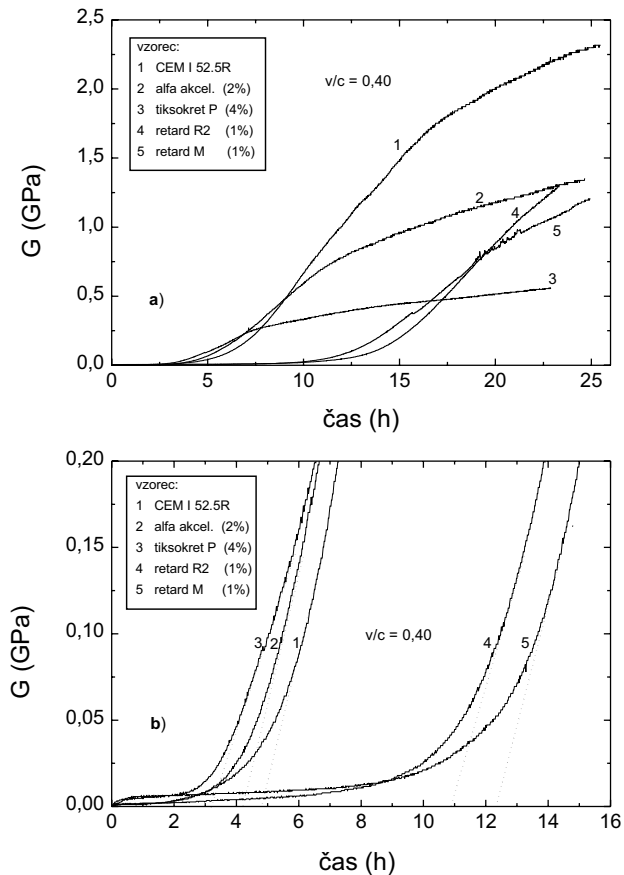
Rezultati meritev trdnosti σ_{1dan} in $\sigma_{u,1dan}$ (**tabela 1**) so v skladu z USWR-meritvami sprememb odbojnega koeficienta Δr_{1dan} na **sliki 3** v tem, da višjim vrednostim Δr_{1dan} ustrezajo večje trdnosti. Izjema sta vzorca 3 in 4, pri katerih je navidezna težnja obratna (krivulji se križata pri $t = 17$ h). Vzrok za to je lahko omejena natančnosti merjenih vrednosti predvsem zaradi priprave vzorca. Temu v prid gre tudi že v rezultatih omenjeno dejstvo, da v ponovljenih meritvah z v/c = 0,40 krivulja za vzorec 3 leži vedno nad krivuljo za vzorec 4. Manj verjetna možnost je večji vpliv finoče cementa. Specifična površina vzorca 4 je v primerjavi z drugimi vidno manjša. Natančnejše, sistematske meritve, da bi se ta odvisnost pojasnila, so v teku.

Na **sliki 5a** in **5b** sta prikazana diagrama tlačne σ_{1dan} in upogibne $\sigma_{u,1dan}$ trdnosti v odvisnosti od spremembe odbojnega koeficienta Δr_{1dan} . Točke (krogci) so eksperimentalne vrednosti iz **tabele 1**, štiri krivulje pa potekajo skozi eksperimentalne točke; kvadratno s tremi parametri, linearno in eksponencialno z dvema parametroma in zveza po enačbi (2) z enim samim parametrom. Čeprav je število eksperimentalnih točk majhno, se iz teh

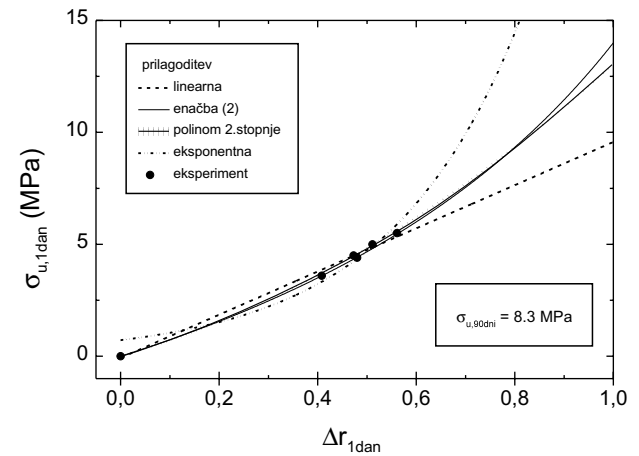
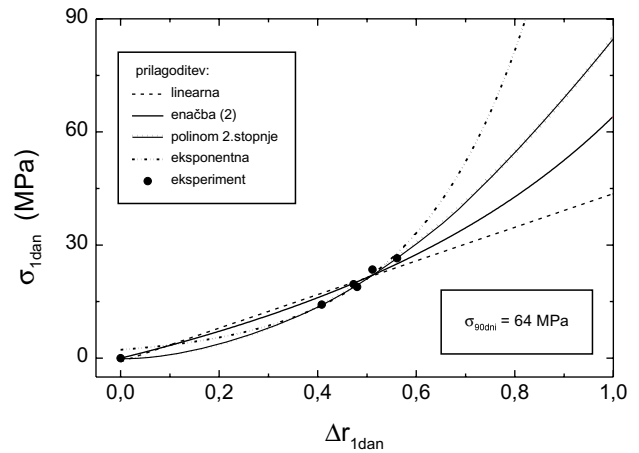


Slika 3: Vpliv dodajanja apnenca in žilindre na razvoj Δr
Figure 3: Influence of addition of mineral admixtures of calcite and of blast furnace slag on the Δr growth

diagramov lahko sklepa, da eksponencialna povezava, ki se uporablja pri eksperimentalnih meritvah longitudinalne hitrosti zvoka v cementnih pastah in betonih ⁷, ne ustreza. Poleg tega prognozira veliko previsoke vrednosti za σ (≈ 200 MPa) in σ_u (≈ 30 MPa) trdnosti za



Slika 4: Vpliv aditivov na časovno odvisnost strižnega modula: a) med hidratacijo 24 h, b) v neaktivnem obdobju
Figure 4: Influence of additives on the time growth of the dynamic shear modulus: a) during the 24 h hydration, b) in the dormant period



Slika 5: Zveza med spremembo Δr_{1dan} in: a) tlačno σ_{1dan} , b) upogibno $\sigma_{u,1dan}$ trdnostjo

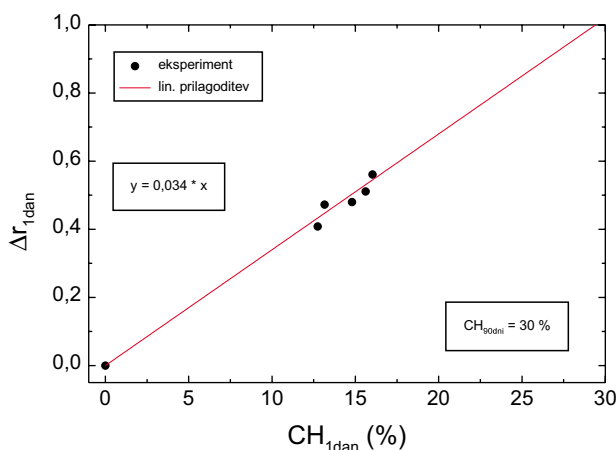
Figure 5: Relation between Δr_{1day} change and; a) compressive σ_{1day} , b) bending $\sigma_{u,1day}$ strength

otrdele ($\Delta r \rightarrow 1$) cementne paste. Merjeni trdnosti σ_{90dni} in $\sigma_{u,90dni}$ za malte s tem cementom sta 64 in 8,3 MPa. Linearna zveza za σ tudi ne ustreza. Po pričakovanju (enačba 2) se linearno zvezo lahko pričakuje le za majhne vrednosti Δr ($\leq 0,20$). Preseneča pa dobra linearna zveza za σ_u in prognozirana vrednost za otrdele paste (≈ 9 MPa). Urejanje (prilagoditev) po enačbi (2) z enim samim parametrom je presenetljivo dobra pri obeh, σ in σ_u , primerih. Poleg tega za tlačno trdnost popolnoma trdne paste prognozira vrednost 65 MPa skoraj enako vrednosti σ_{90dni} , prognozirana vrednost za σ_u pa je nekoliko višja. Prilagoditev polinoma 2. stopnje je sicer nekoliko boljša kot v primeru σ , kar je razumljivo, ker tu nastopajo trije parametri, prognozirane vrednosti za otrdele paste pa so previsoke (85 MPa). Vzrok za različno vedenje v primeru σ_u je lahko vpliv velikega volumskega deleža krhkih CH-kristalov, katerih prisotnost znatno zmanjša natezno trdnost cementne paste.

Namen TG/DTG-meritev v tem prispevku je ugotavljanje obstoja povezave med Δr in stopnjo hidratacije

(količino hidratiziranega cementa). Prikazani so zgolj uvodni rezultati obsežnejše raziskave, ki je v teku. Značilen TG/DTG diagram hidratiziranega PC-cementa vključuje več ločenih reakcij; dehidracije, hidroksidni razpad (dehidroksilacija) in dekarbonatizacijo. TG-kričulja ima značilen izrazit skok med (425 in 550) °C zaradi razpada CH-hidroksida, ki se ga lahko uporabi za njegovo kvantitativno določitev v hidratiziranem cementu⁸. Kadar je v vzorcu večja količina karbonata, ga je treba upoštevati ter rezultat ustrezno korigirati. S TG-analizo se lahko določi tudi neizparljivo vodo v cementni pasti, to je tisto, ki zapusti vzorec hidratizirane paste potem, ko jo segrejemo nad 105 °C. Navadno jo merimo kot razliko (izgubo) med maso vzorca na koncu TG-analize (950 °C) ter maso pri 105 °C. Tudi na podlagi podatka o neizparljivi vodi se stopnja hidratacije cementa lahko samo oceni⁹. V **tabeli 1** podane vrednosti H_{1dan} za pet cementnih past kažejo na precejšen vpliv dodatkov na nastalo količino H_{1dan} . V primerjavi z etalonom so te vrednosti nižje. Velikost znižanja ni linearna s koncentracijo dodatka, ampak kaže težnjo nasičenosti pri večjem % dodatkov. Rezultat je skladen z dejstvom, da dodatek žlindre zavlačuje, dodajanje apnenca pa pospešuje začetno hidratacijo cementa⁶. Pri primerjavi rezultatov iz literature je treba biti pozoren na način podajanja koncentracije dodatka; na maso cementa ali na maso suhe snovi. V objavljeni študiji vpliva dodajanja apnenca na količino H v PC pastah v različnih obdobjih (6 h, 24 h, 7 dni in 28 dni) je ugotovljeno, da je le-ta odvisna od koncentracije in časa hidratacije¹⁰. Tako npr. dodajanje apnenca do 10 % zmanjšuje, nadaljnje večanje dodatka pa povečuje vrednosti H_{1dan} , s čimer se rezultat v **tabeli 1** lahko pojasni. Vendar v navedenem delu je koncentracija A izražena z maso cementa. Če bi bila ta izražena z maso suhe snovi, bi bila ta odvisnost padajoča funkcija koncentracije A. Za boljše razumevanje tega vedenja so potrebne dodatne meritve pri vzorcih z enim samim dodatkom.

K trdnosti cementne paste prispeva predvsem CSH-gel. Za čisti cement, kot je npr. CEM I 52,5R, se količina nastalega gela (in hidratiziranega cementa) da oceniti iz količine nastalega CH-ja. Ker je ustrezna izguba mase zaradi razpada CH-ja v značilnem TG/DTG diagramu lepo ločena, je merjenje količine CH precej natančno. Po pričakovanju se rezultati TG/DTG meritev deleža CH_{1dan} ujemajo z meritvami σ_{1dan} in $\sigma_{u,1dan}$ (**tabela 1**) v tem, da višjim vrednostim CH_{1dan} ustrezajo večje trdnosti. Razlike vrednosti CH_{1dan} med posameznimi vzorci niso tako izrazite kot za vrednosti H_{1dan} , ker dodajanje apnenca skoraj ne vpliva na vrednost CH_{1dan} ¹⁰. Večji vpliv žlindre na zavlačevanje začetne hidratacije cementa je opazen. Rezultati CH_{1dan} so v skladu tudi z USWR-meritvami spremembe odbojnega koeficienta Δr_{1dan} s **slike 3**. Na **sliki 6** je prikazan diagram Δr_{1dan} v odvisnosti od deleža CH_{1dan} . Točke (krogci) so eksperimentalne vrednosti, premica pa je linearna prilagoditev. Z diagrama je razvidno, da je v okviru razpoložljivih



Slika 6: Zveza med spremembo Δr_{1dan} in deležem CH_{1dan}

Figure 6: Relation between Δr_{1day} change and CH_{1day} content

podatkov zveza med Δr_{1dan} in deležem CH_{1dan} proporcionalna, kar se tudi pričakuje. Namreč, sprememba Δr v odvisnosti od časa t je sigmoidne forme, kot je tudi stopnja hidratacije $\alpha(t)$ ³. Če je v obeh primerih vzrok za spremembe isti, tj., tvorba gela, mora biti $\Delta r(t) \propto \alpha(t)$ in s tem tudi $\Delta r(t = 1 \text{ dan}) \propto CH(t = 1 \text{ dan})$. Z mineraloško sestavo uporabljenega cementa 70 % C_3S , 10 % C_2S in 20 % ($C_3A + C_4AF$) je izračunani CH-delež popolnoma hidratiziranega cementa 29 %. Ta vrednost se ujema s prognoziranim CH-deležem za popolnoma hidratizirano ($\Delta r \rightarrow 1$) cementno pasto v diagramu na **sliki 6**.

4 SKLEP

V prispevku je prikazano, da je USWR-metoda primerna za študij vpliva dodajanja aditivov in manjših količin standardnih dodatkov na začetno hidratacijo portland cementa CEM I 52.5R.

Aditiva cementol retard M in R2 podaljšata čas vezanja za približno 3-krat v primerjavi s cementno pasto brez dodatka, pri čemer je retard M nekoliko vplivnejši. Vpliv razmerja v/c na zakasnitev vezanja je izrazitejši po preteku približno 10 h. Stopnja hidratacije po enem dnevu za paste z aditivi ne doseže vrednosti, ki jo ima ustrezni etalonski vzorec. Cementne paste s pospeševalcema cementol alfa in tiksokret P se vedeta precej drugače glede na etalon. Oba aditiva skrajšata čas vezanja, pri čemer je drugi vplivnejši v prvih urah. Vpliv je močno odvisen od razmerja v/c , še posebej pri tiksokretu. Pri akceleratorju alfa se Δr_{1dan} vrednost približa vrednosti etalona, za tiksokret pa je le-ta precej nižja. To nakazuje velik pomen mikrostrukture strjene paste za doseganje ustrezne mehanske trdnosti.

Z merjenjem Δr se da dobiti časovna odvisnost dinamičnega strižnega modula G za cementne paste. V neaktivnem obdobju je rast modula G za vse paste izredno počasna z zelo majhnimi doseženimi vrednostmi

ob koncu tega obdobja. Temu sledi obdobje izredno hitre rasti. Oster prehod med obdobjema lahko rabi v kontrolnih meritvah za določanje trajanja neaktivne dobe.

Manjši dodatki apnenca in žlindre nekoliko upočasnijo razvoj Δr v času prvih 24 h v primerjavi s čisto pasto, pri čemer je žlindra vplivnejša. Zvezo med tlačno σ_{1dan} ali upogibno $\sigma_{u,1dan}$ trdnostjo malt, narejenih z istimi cementnimi mešanici, in spremembo odbojnega koeficienta Δr_{1dan} dobro opiše poenostavljen model, ki cementno pasto predpostavlja kot homogeno izotropno snov. V okviru razpoložljivih podatkov je zveza med Δr_{1dan} in deležem CH_{1dan} , ki je merilo za količino nastalega CSH-gela, proporcionalna, kar se intuitivno tudi pričakuje.

Zahvala

Avtor se zahvaljuje Ministrstvu za znanost in tehnologijo RS, ki je sofinanciralo to raziskavo.

5 LITERATURA

- ¹J. Stepišnik, M. Lukač, I. Kocuvan, Measurement of cement hydration by ultrasonics, *Cer. Bull.* 60 (1981), 481-483
- ²M. I. Valič, and J. Stepišnik, A study of cement pastes by reflection of ultrasonic shear waves, *KZLTET*, 32 (1988) 6, 551-560
- ³M. I. Valič, An ultrasonic shear wave apparatus and its applications to rheology of hydraulic materials, *Applied Mechanics and Engineering*, 4 (1999), 63-68
- ⁴E. B. Nelson, J. F. Baret, M. Michaux, Cement additives and mechanisms of action, in: *Well cementing*, E. B. Nelson (Ed.), Schlumberger ES (1990) 3/1-37
- ⁵M. I. Valič and J. Stepišnik: Applications of pulsed USWR method for materials studies, *KZLTET*, 33 (1999) 5, 341-344
- ⁶Progress in cement and concrete, Mineral admixtures in cement and concrete, Vol. 4, 1993, Chief Ed. S. N. Ghosh, ABI Books Private Limited, New Delhi, India
- ⁷S. Pessiki, M. R. Johnson, Nondestructive evaluation of early-age concrete strength in plate structures by the impact-echo method, *ACI Materials Journal* 93 (1996) 3, 260-271
- ⁸H. F. W. Taylor, Cement chemistry, 2nd edition, Thomas Telford Ltd., London, 1997, 199-200
- ⁹J. I. Bhatti, Application of thermal analysis to problems in cement chemistry, Thermal Methods, Ed. J. D. Winefordner, John Wiley & Sons, Inc., 1993
- ¹⁰S. Tsivilis, G. Kakali, E. Chaniotakis, A. Souvaridou, A study of the hydration of Portland limestone cement by means of TG, *J. Thermal Analyses* 52 (1998), 863-870