

*Calorimetric and conductometric studies of the effect of selected sodium salts on hydration of calcium aluminate cement***Kalorymetryczne i konduktometryczne badania wpływu wybranych soli sodu na hydratację cementu glinowo-wapniowego**

DOI: 10.15199/62.2025.6.7

Na nitrate, sulfate and citrate were added (1% by mass) to a Ca aluminate cement to study its setting and hardening during early hydration process (up to 72 h) at 25°C and 40°C and H₂O/cement ratio of 0.5 by calorimetric and conductometric methods. The X-ray diffraction was used to recognize the structure of the samples. The studied Na salts acted as regulators of the setting time of Ca aluminate cement, and their effect depended mainly on the anion. Regardless of the process temp., the 1% content of Na sulfate acted as an accelerator, and the same amount of Na nitrate and Na citrate acted as retarders of the setting and hardening of the cement. Na citrate was stronger retarder than Na nitrate. The addn. of all salts resulted in decreasing the heat released in comparison to the ref. original cement sample. No new cryst. hydrates derived from the studied salts were formed, and the highest difference in the hydration products formed (as compared to the ref. sample) was noted for the Na citrate-contg. cement hydrated at 40°C.

Keywords: calcium aluminate cement, chemical admixtures, hydration, calorimetry, conductometry

Przeprowadzono badania wpływu 3 soli sodu na proces wczesnej hydratacji (maksymalnie do 72 h) cementu glinowo-wapniowego, prowadzony w temp. 25°C i 40°C przy współczynniku w/c = 0,5. Domieszki stosowano w ilości 1% mas. cementu. Kinetykę procesu określono metodami kalorymetryczną i konduktometryczną, a skład fazowy powstałej po pierwszej dobie procesu struktury zbadano za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Badane sole sodu pełniły funkcję regulatorów czasu wiązania cementu glinowego, przy czym ich działanie zależało głównie od anionu. Bez względu na temperaturę procesu 1-proc. zawartość domieszki S2 działała tu jako przyspieszacz, a taka sama ilość S1 i S3 jako opóźniacz wiązania i twardnienia cementu glinowego, przy czym S3 opóźniało znacznie bardziej niż S1. Zmiany te realizowano poprzez czas trwania etapu indukcji. Każda z analizowanych soli powodowała obniżenie ciepła wydzielonego w porównaniu z próbką referencyjną, dla S2 ten wpływ był najmniejszy, a dla S3 największy. Nie stwierdzono powstawania nowego hydratu krystalicznego pochodzącego od badanych soli, a największą różnicę powstających produktów hydratacji w porównaniu z próbką kontrolną odnotowano dla zaczynu zawierającego domieszkę S3 hydratyzowanego w 40°C.

Słowa kluczowe: cement glinowo-wapniowy, domieszka chemiczna, hydratacja, kalorymetria, konduktometria

Stosowanie domieszek do cementów jest powszechne, masowe i tak stare jak historia zapraw i betonów. Już w czasach starożytnych stosowano domieszkowe ilości produktów naturalnych, takich jak np. krew bydlęca, soki owocowe lub produkty mleczne, w tych samych celach co dzisiejsze

domieszki, czyli dla modyfikacji takich właściwości, jak wiązanie, reologia, wytrzymałość i adhezja¹⁾. Domieszki chemiczne wprowadzane do układu cementowego w ilości poniżej 5% mas. cementu, w odróżnieniu od dodatków wprowadzanych powyżej 5% mas. cementu, stanowią w ostatnich latach przedmiot zainteresowania wielu ośrodków naukowo-badawczych, ponieważ uważa się, że ich zastosowanie jest warunkiem koniecznym do uzyskania betonu wysokiej jakości oraz częste jest stosowanie kombinacji różnych domieszek, np. w gotowych zaprawach. Domieszki dzieli się głównie na rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Te rozpuszczalne są znacznie bardziej pospolite; należą do nich przyspieszacze i opóźniacze wiązania i twardnienia, plastyfikatory i superplastyfikatory, środki napowietrzające, zmniejszające przepuszczalność betonu (uszczelniające) oraz zmniejszające skurcz^{2, 3)}.

Prace w zakresie działania domieszek chemicznych dotyczą głównie powszechnie stosowanych cementów portlandzkich¹⁻⁴⁾



Dr inż. Mariola NOWACKA (ORCID: 0000-0002-9766-7367) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. W 2016 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jest adiunktem w Instytucie Chemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Specjalność – technologia chemiczna.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Chemii, Politechnika Warszawska Filia w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, tel./fax: (24) 262-36-91, e-mail: mariola.nowacka@pw.edu.pl

i obejmują także substancje pochodzenia naturalnego, takie jak np. pochodne skrobi⁴⁾. Działanie domieszek chemicznych z cementem glinowym, który ma inny skład i chemizm hydratacji może być odmienne i dlatego wymaga badań^{5, 6)}.

Cement glinowo-wapniowy (cement glinowy) stosowany jest m.in. do produkcji betonów ogniotrwałych oraz w różnych mieszankach specjalnych. Cement ten jest spoiwem szybko twardniejącym, nawet w niskich temperaturach, które cechuje się przede wszystkim szybkim przyrostem wysokiej wczesnej wytrzymałości i odpornością na agresję siarczanową. Wyróżnia się odmiany o małej (ok. 40%), średniej (ok. 50%) i wysokiej (70–80%) zawartości Al_2O_3 . Ponadto w jego składzie zawsze występuje CaO (maksymalnie do 40%), a w odmianach tzw. zwykłych również Fe_2O_3 (do 20%) oraz SiO_2 (maksymalnie ok. 8%)⁷⁾. Bez względu na rodzaj cementu główną fazą hydrauliczną pozostaje monoglinian wapnia CA (zgodnie z nomenklaturą stosowaną w chemii cementu^{1, 4)}: A = Al_2O_3 , C = CaO , S = SiO_2 , F = Fe_2O_3 , H = H_2O), który w reakcji z wodą tworzy różne, zależne głównie od temperatury, produkty hydratacji. Poniżej 15°C powstaje CAH_{10} , w zakresie 15–25°C tworzy się mieszanina C_2AH_8 i CAH_{10} , ze wzrostem udziału C_2AH_8 przy zwiększaniu temperatury. W temperaturze powyżej 25°C (do co najmniej 40°C) C_2AH_8 jest głównym produktem hydratacji obok rosnącego udziału AH_3 , początkowo w formie żelu, który z czasem przechodzi w gibbsyt. Powyżej 40°C tworzy się hydrogranat C_3AH_6 , z rosnącym udziałem wodorotlenku glinu^{7, 8)}. Należy zauważyć, że zakresy temperatury powstawania określonych hydratów spotykane w literaturze bywają różne, ponieważ inne czynniki, jak np. parametry mieszania czy jakość i ilość wody, również mają znaczenie. Z uwagi na fakt, że jedyną trwałą termodynamicznie fazą jest C_3AH_6 , to metastabilne hydraty heksagonalne CAH_{10} i C_2AH_8 ulegają procesowi konwersji, który prowadzi do zwiększenia porowatości i przepuszczalności z jednoczesnym spadkiem wytrzymałości i trwałości wyrobu^{1, 5–9)}.

W przypadku cementu glinowego jako regulatory czasu wiązania można stosować różne proste związki chemiczne. Generalnie substancje, które podnoszą wartość pH w roztworze mają tendencję do przyspieszania wiązania i *vice versa*. Przyspieszacze wiązania zwykle zwiększają wczesną wytrzymałość, podczas gdy opóźniacze obniżają normalne szybkie twardnienie cementu glinowego. Jakkolwiek w długich okresach wytrzymałość zapraw czy betonów z przyspieszaczami może być mniejsza niż bez, to przy zastosowaniu opóźniaczy uzyskuje się wyższą końcową wytrzymałość. Bardzo istotny jest wpływ nie tylko rodzaju domieszki, ale także jej stężenia. Substancje, które przy małym stężeniu opóźniają wiązanie, mogą działać przyspieszająco w większych ilościach, np. chlorek magnezu, chlorek wapnia, azotan(V) baru, kwas octowy czy siarczan(VI) wapnia. Małe ilości siarczanu wapnia (0,25%) opóźniają wiązanie, ale 1-proc. dodatek może zmniejszać czas końca wiązania do poniżej 30 min. Jako przyspieszacze działają związki litu, wodorotlenek potasu, węglan sodu i siarczan(VI) sodu, a jako

opóźniacze chlorek sodu, azotan(V) sodu, glukonian sodu, cytrynian sodu, glicerol i kwas solny⁶⁾. W literaturze można spotkać różne, często rozbieżne informacje na temat działania określonych domieszek, w tym regulatorów czasu wiązania na cement glinowy, stąd zrozumiałe i w pełni uzasadnione jest prowadzenie badań w tym zakresie.

Jedynym pewnikiem jest to, że wszystkie sole litu są zawsze przyspieszaczami i to bardzo efektywnymi, tak że czas wiązania może wynosić tylko kilka minut przy względnie małym ich dodatku (ok. 0,1%)^{6, 9, 10)}. Taki wpływ soli litu przypisuje się działaniu kationów litu Li^+ , które w układzie hydratuującego cementu glinowego strącają $\text{LiAl}(\text{OH})_4$ (hydraty glinianów litu), które stają się zarodkami nukleacji i obniżają energię krystalizacji hydratów glinianów wapnia, co powoduje skrócenie czasu indukcji i przyspieszenie procesu hydratacji. Wprowadzenie soli litu powoduje ponadto uzyskanie wyższych wartości wytrzymałości początkowej oraz faworyzuje tworzenie C_2AH_8 i AH_3 już w pierwszych etapach procesu^{9, 10)}. W pracy⁹⁾ stwierdzono dodatkowo, że zastosowana przez badaczy ilość 0,012% Li_2SO_4 prowadzi także do zwiększenia zawartości nieprzereagowanego CA oraz przyspiesza aktywność fazy C_2AS w kierunku utworzenia C_2ASH_8 . W czystym cemencie reaktywność fazy C_2AS tradycyjnie uznaje się za znikomą i późną, stąd bardzo często zostaje ona pominięta w charakterystyce hydratacji cementu glinowego.

Jony sodu Na^+ także skracają okres indukcji i prawdopodobnie również mogą tworzyć się $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, ale ich działanie uzależnione jest bardziej od obecnego obok anionu^{6, 10, 11)}. Wodorotlenek sodu powoduje wiązanie błyskawiczne, a np. krzemian sodu opóźnia hydratację cementu glinowego tym bardziej, im większą ilość soli się wprowadza¹¹⁾.

Kwasy hydroksykarboksylowe (cytrynowy, winowy, glukonowy) i ich sole są silnymi opóźniaczami dla cementu glinowego. Sole sodu tych kwasów są często stosowane łącznie z przyspieszaczami (głównie solami litu) do otrzymania opatentowanych zapraw i betonów o kontrolowanym wiązaniu⁶⁾. Jony typu RCOO^- i RO^- wiążą jony Ca^{2+} , wzrasta pH i strącają się rozpuszczalne hydraty (AH_3), a z drugiej strony nierozpuszczalne sole osadzają się na ziarnach cementu i stanowią barierę do dalszego rozpuszczania, opóźniając nasycenie^{10, 12)}. Dodatkowo trzeba zawsze uwzględniać ilość domieszki. Przykładowo w pracy¹³⁾ w przypadku bardzo małych zawartości kwasu octowego wprowadzonego do cementu glinowego uzyskano efekt znacznie opóźniający (czas wiązania 52 h) i wtedy też stopień przereagowania CA był duży i od razu tworzyły się C_2AH_8 oraz AH_3 . Dla większych ilości kwasu czas wiązania był stały i skrócony do 2 h, a w strukturze nie stwierdzono hydratów glinianów wapnia, tylko zwiększoną ilość nieprzereagowanego CA oraz nowy produkt: $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Innym przykładem może być chlorek wapnia, który mocno przyspiesza wiązanie w cementach portlandzkich, ale jest silnym opóźniaczem dla cementu glinowego. Generalnie chlorki wykazują działanie opóźniające (z wyjątkiem chlorku litu), przy czym szerokie badania prezentowane w pracy¹⁴⁾

dowodzą, że działanie chlorków z cementem glinowym zależy znacznie od obecnego kationu, stężenia soli, ale także i temperatury procesu hydratacji. Podobnie dla chlorku sodu uznano, że jego działanie w cemencie glinowym zależy od jego ilości oraz temperatury hydratacji¹⁵). Ogólnie, użycie chlorków, w tym stosowanie wody morskiej z cementami glinowymi, jest dyskusyjne z uwagi na ich efekt opóźniający oraz ewentualny negatywny wpływ na zbrojenie^{5, 6}).

Celem pracy była ocena wpływu trzech różnych soli sodu stosowanych w charakterze domieszek chemicznych na przebieg wiązania i twardnienia cementu glinowego przebiegające w temp. 25 i 40°C metodą kalorymetryczną i konduktometryczną oraz analiza powstałych w trakcie początkowej hydratacji uwodnionych produktów.

Część doświadczalna

Materiały

Badania prowadzono z wykorzystaniem cementu glinowo-wapniowego produkowanego przez Górka Cement sp. z o.o., Polska, o nazwie handlowej Górka 40 (określany jako G40). Zgodnie z danymi producenta cementu¹⁶) G40 zawierał (w przeliczeniu na tlenki) co najmniej 41% Al_2O_3 i co najmniej 35,5% CaO oraz nie więcej niż 4% SiO_2 i nie więcej niż 16% Fe_2O_3 . Główną fazą był CA, zaś fazami towarzyszącymi: C_4AF , $C_{12}A_7$ i C_2AS . Jako domieszki chemiczne stosowano azotan(V) sodu cz.d.a. (określany jako S1), siarczan(VI) sodu cz.d.a. (określany jako S2) i cytrynian sodu cz.d.a. (określany jako S3).

Próbki do badań

Próbki do badań stanowiły zaczyny cementowe przygotowane z cementu G40 i wody destylowanej (G40 – próbka referencyjna) oraz z cementu G40 i wody destylowanej, w której uprzednio rozpuszczano właściwą domieszkę chemiczną (G40 + S1, G40 + S2, G40 + S3). Domieszki stosowano w ilości 1% mas. cementu. Zaczyny sporządzano ze współczynnikiem woda/cement (w/c) = 0,5. Proces hydratacji prowadzono w temp. 25 i 40°C.

Table 1. The analysis of calorimetric results of the effect of the studied chemical admixtures (S1, S2 and S3) on the G40 hydration process at 25°C and the $w/c = 0,5$

Tabela 1. Analiza danych kalorymetrycznych wpływu badanych domieszek chemicznych (S1, S2 i S3) na proces hydratacji G40 przebiegający w temp. 25°C i przy $w/c = 0,5$

Parametr		G40	G40 + S1	G40 + S2	G40 + S3
Pierwsze max dQ/dt	po czasie, h	0,03	0,10	0,07	0,13
	wartość, $J/(g \cdot h)$	8,47	5,13	16,10	18,18
Drugie max dQ/dt	po czasie, h	12,30	24,07	10,73	56,87
	wartość, $J/(g \cdot h)$	67,24	62,55	45,21	15,05
Ciepło wydzielone po 6 h, J/g		5,11	5,84	16,09	10,84
Ciepło wydzielone po 12 h, J/g		81,50	7,81	152,00	11,61
Ciepło wydzielone po 24 h, J/g		225,23	109,50	206,73	12,81

Metodyka badań i aparatura

Pomiary kalorymetryczne obejmujące charakterystykę wydzielania ciepła (Q , J/g) i szybkości wydzielania ciepła (dQ/dt , $J/(g \cdot h)$) zaczynów od pierwszych minut do maksymalnie 72 h po dodaniu wody wykonano za pomocą kalorymetru BMR skonstruowanego w Instytucie Chemii Fizycznej PAN.

Pomiary konduktometryczne polegające na ciągłej detekcji zmian przewodnictwa (G , mS) łącznie ze zmianą temperatury wewnętrznej próbki (t , °C) twardniejących zaczynów od pierwszych minut do maksymalnie 72 h po dodaniu wody prowadzono za pomocą aparatury opisanej w pracach¹⁷⁻¹⁹).

Analizę struktur krystalicznych zaczynów cementowych po 24 h (dodatkowo dla próbki z domieszką S3 hydratyzowanej w temp. 25°C również po 7 dniach procesu hydratacji) prowadzono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy użyciu dyfraktometru HZG-4 z lampą CuK_{α} ($I_{sr} = 1,54178$), filtru Ni i programu Dronek do zbier-

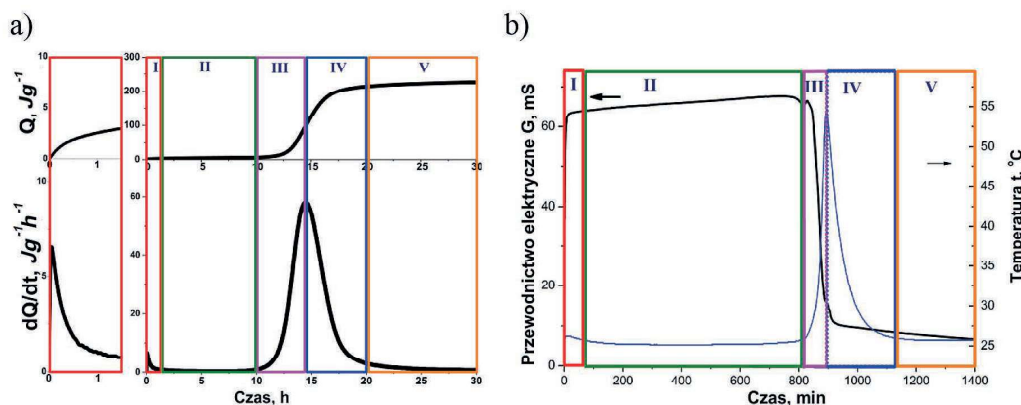


Fig. 1. Presentation of the method of interpretation: a) the calorimetric curves (the heat release and the heat release rate curves) and b) the conductometric curves (the electrical conductivity and internal temperature of sample) obtained during setting and hardening of calcium aluminate cement paste (explanations I-V in the text)¹⁷⁻¹⁹

Rys. 1. Prezentacja sposobu interpretacji: a) krzywych kalorymetrycznych (krzywych wydzielania i szybkości wydzielania ciepła) i b) krzywych konduktometrycznych (przewodnictwa elektrycznego i temperatury wewnętrznej próbki) w funkcji czasu w trakcie wiązania i twardnienia cementu glinowego (wyjaśnienia I-V w tekście)¹⁷⁻¹⁹

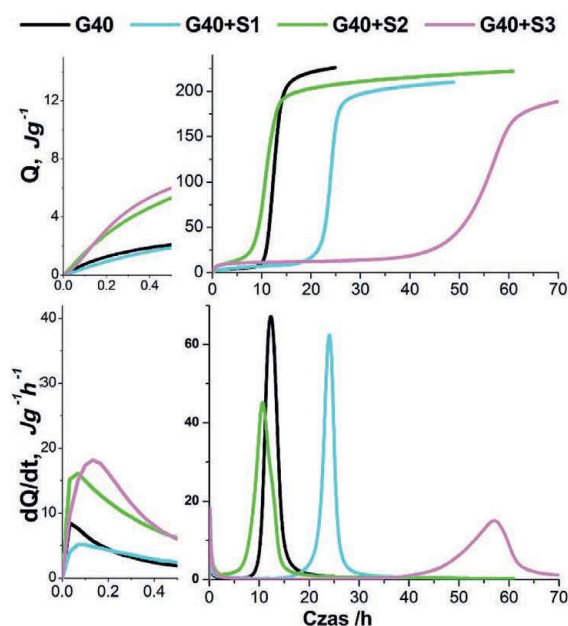


Fig. 2. The calorimetric curves for pastes made of G40 without or with 1% of S1, S2 or S3 and water/cement ratio equals 0.5 hydrated at 25°C

Rys. 2. Krzywe wydzielania i szybkości wydzielania ciepła w procesie hydratacji G40 bez oraz z 1% domieszki S1, S2 lub S3, prowadzonym w temp. 25°C przy $w/c = 0,5$

rania danych pomiarowych, przy 30 kV i 25 mA, w zakresie kąta 2θ 5–50° metodą krokową ze skokiem kątowym 0,04° i czasowym zliczania impulsów 4 s. Dla zaczynów, które poddawano analizie składu metodą XRD składniki po wymieszaniu z wodą umieszczano w szczelnie zamkniętych torebkach z folii polietylenowej i termostatowano w temp. 25 i 40°C, a następnie prowadzono pomiar po określonym czasie (24 h i 7 dni) i właściwym przygotowaniu próbki.

Wyniki badań i ich omówienie

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe krzywe kalorymetryczne (wydzielania ciepła i szybkości wydzielania ciepła) (rys. 1a) oraz krzywe konduktometryczne (przewodnictwa elektrycznego i temperatury wewnętrznej próbki) (rys. 1b) dla zaczynu cementu glinowego wraz z podziałem na poszczególne etapy procesu, które charakteryzują przebieg początkowej hydratacji cementu^{17–19}). Dla pomiarów kalorymetrycznych i konduktometrycznych czasy trwania poszczególnych etapów procesu nie mogły być bezpośrednio porównywane ze względu na odmienne warunki termostatowania, różną masę próbek oraz różny sposób dozowania wody (bez mieszania w przypadku kaloryme-

trii i z mieszaniem w przypadku konduktometrii). Wpływ 1-proc. zawartości badanych domieszek chemicznych (S1, S2 i S3) na ciepło wydzielone oraz szybkość wydzielania ciepła w trakcie hydratacji G40 prowadzonej w temp. 25°C przy $w/c = 0,5$ zaprezentowano na rys. 2 i w tabeli 1. Wyniki pomiarów konduktometrycznych uzyskane dla badanych zaczynów G40 bez oraz z domieszką S1, S2 lub S3 w trakcie hydratacji w temp. 25 i 40°C i $w/c = 0,5$ przedstawiono na rys. 3 i w tabeli 2. Analizy XRD utworzonych hydratów krystalicznych w badanych zaczynach po 1 dniu procesu prowadzonego w temp. 25 i 40°C zobrażowano na rys. 4 i 5. Dodatkowo dla próbki z domieszką S3 hydratyzowanej w temp. 25°C wykonano oznaczenie hydratów po 7 dniach procesu (rys. 4e).

Po zmieszaniu cementu z wodą następowało kilka złożonych procesów obejmujących fizyczne oddziaływanie klinkierowych faz cementu z wodą z jednoczesnymi reakcjami ich hydrolizy i rozpuszczania dostarczających jonów do wytrącenia, w dalszej kolejności różnych uwodnionych produktów. Można tu było wyróżnić 5 następujących po sobie etapów, charakteryzowanych właściwymi zmianami na krzywych kalorymetrycznych i konduktometrycznych (rys. 1). W etapie I (zwilżanie) bezpośrednio po dodaniu do cementu wody zachodziły procesy zwilżania i rozpuszczania ziaren cementu i do roztworu przechodziły w znacznych ilościach jony: Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ i OH^- oraz pewne ilości Al^{3+} , pochodzące z rozpuszczania głównie C_{12}A_7 i CA. Powodowało to zwiększanie wartości przewodnictwa elektrycznego oraz początkowy niewielki wzrost ilości wydzielanego ciepła, przy czym w prowadzonej metodzie konduktometrycznej pierwszy wynik przewodnictwa rejestrowano po 2 min po zmieszaniu cementu z wodą, więc początkowe efekty jego przyrostu nie były rejestrowane i te wyniki miały od razu wysokie wartości (rys. 1b). Etap II (indukcja, uśpienie) charakteryzował się brakiem efektów cieplnych i występowało tu postępujące rozpuszczanie bezwodnych glinianów wapnia oraz strącenie hydratów, przy czym stężenie jonów pozostało bliskie ich maksymalnej wartości, o czym świadczył brak zmian przewodnictwa, ponieważ procesy rozpuszczania i strącania pozostawały tu praktycznie w równowadze. Etap III (strącanie) następował w momencie uzyskania stopnia przesylenia i wzrostu zarodków krystalizacji do ich krytycznego rozmiaru, co powodowało masowe wytrącanie uwodnionych produktów, wskutek czego obserwowano znaczny przyrost wydzielania

Table 2. The analysis of conductometric results of the effect of the studied chemical admixtures (S1, S2 and S3) on the G40 hydration process at 25°C and 40°C and the $w/c = 0.5$

Tabela 2. Analiza danych konduktometrycznych wpływu badanych domieszek chemicznych (S1, S2 i S3) na proces hydratacji G40 przebiegający w temp. 25°C i 40°C przy $w/c = 0,5$

Temperatura procesu	25°C				40°C		
Rodzaj próbki	G40	G40 + S1	G40 + S2	G40 + S3	G40	G40 + S1	G40 + S2
Różnica przewodnictwa (wartość max-min), ΔG , mS	62,45	391,86	340,98	294,51	58,36	372,73	309,26
Maksimum temperatury wewnętrznej zaczynu: wartość t_{max} , °C/czas wystąpienia, min	54,8/652	63,3/1676	61,7/594	33,6/3714	108/214	103,9/251	99,3/92
Różnica temperatury wewnętrznej zaczynu (wartość max-min), Δt , °C	29,7	38,3	36,5	8,5	68,4	66,6	60,0

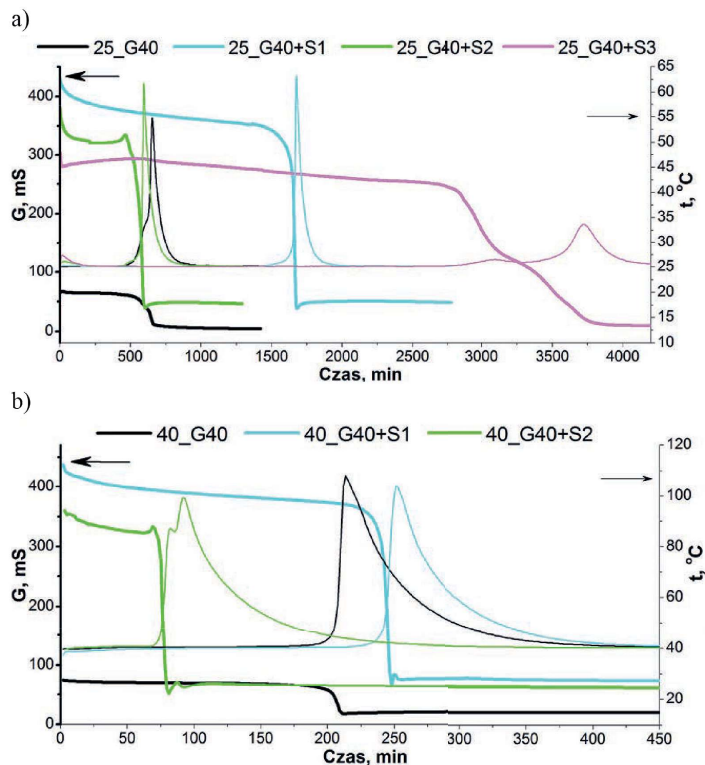
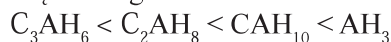


Fig. 3. The dependence of the electrical conductivity and temperature of the cement paste as a function of time in the hydration process of G40 at $w/c = 0.5$, a) without and with 1% of S1, S2 or S3 at 25°C, b) without and with 1% of S1 or S2 at 40°C

Rys. 3. Zależność przewodnictwa elektrycznego i temperatury zaczynu w funkcji czasu w procesie hydratacji cementu glinowego G40 przy $w/c = 0,5$, a) bez i z 1% domieszki S1, S2 lub S3, prowadzonym w temp. 25°C, b) bez i z 1% domieszki S1 lub S2, prowadzonym w temp. 40°C

nia ciepła, aż do uzyskania maksimum, z równoczesnym gwałtownym spadkiem przewodnictwa elektrycznego. Siłą napędową masowego wytrącania była mniejsza rozpuszczalność hydratów niż bezwodnych faz cementu, przy czym powstawanie hydratów w roztworze nasyconym w stosunku do CA odbywało się poprzez zarodkowanie homogeniczne. Same hydraty różniły się znacznie pod względem rozpuszczalności, tworząc szereg:



etapów, głównie etapu II (indukcji). Każda z analizowanych domieszek powodowała zmniejszenie wydzielonego ciepła w porównaniu z próbką kontrolną, przy czym zmiana ta zależała od rodzaju domieszki. Najmniejsza różnica dotyczyła próbki z S2, dla której ciepło wydzielone po 24 h było mniejsze o ok. 8%, podczas gdy dla próbek z S1 i S3 ciepło wydzielone po 24 h było mniejsze niż dla G40 o ok. odpowiednio 51% i 94% i to zmniejszenie utrzymywało się także w późniejszym czasie. Dla zaczynu G40 + S1 ciepło wydzielone po 48 h wynosiło 209,76 J/g, a dla G40 + S3 Q po 72 h wynosiło 190,81 J/g. Każda z badanych domieszek powodowała także zmniejszenie wartości drugiego maksimum na krzywej dQ/dt (rys. 2, tabela 1) oraz bardzo wyraźne zwiększenie wartości przewodnictwa elektrycznego w porównaniu z zaczynem samego cementu (rys. 3, tabela 2). Rozpatrywane domieszki to mocne elektrolity i bardzo wysokie wartości przewodnictwa były zrozumiałe, jakkolwiek przy takich ich wartościach charakterystyczne zmiany na krzywej przewodnictwo-czas pozostawały zachowane i to bez względu na temperaturę (rys. 3). Największa różnica przewodnictwa dotyczyła zaczynu z S1, gdzie ΔG była wyższa niż analogicznej próbki kontrolnej o ok. 527% i 539%, dla temperatury hydratacji odpowiednio 25 i 40°C, a najmniejsza różnica dotyczyła zaczynu z S3, gdzie ΔG była o 372% większa niż dla G40 (tabela 2). Zmiana przewodnictwa pozostawała większa w przypadku odpowiednich próbek hydratyzowanych w temp. 25°C niż w temp. 40°C i to bez względu na obecność soli sodu (rys. 3, tabela 2). Dodatkowo tylko dla próbki z S3 spadek przewodnictwa w etapie III miał charakter bardziej pochyły i bardziej rozpięty w czasie niż dla pozostałych domieszek, w przypadku których pozostawał on stromy i nagły analogicznie jak dla zaczynu samego cementu (rys. 3). Taki przebieg etapu strącania dla próbki z S3 wyraźnie obniżał wartość maksimum temperatury wewnętrznej zaczynu i drugiego maksimum na krzywej dQ/dt , o odpowiednio 39 i 78% (rys. 2 i 3, tabele 1 i 2). Dla S1 i S2 t_{\max} wzrastała o ok. odpowiednio 16 i 13% dla temperatury procesu 25°C i zmniejszała się o ok. odpowiednio 4 i 8% dla temperatury procesu 40°C (tabela 2). Wyjątkowo w przebiegu krzywej przewodnictwo-czas dla zaczynu z S2 obserwowano niewielki wzrost przewodnictwa tuż przed jego gwałtownym spadkiem w etapie III oraz wahania G po tym spadku, bardziej wyraźne w przypadku temp. 40°C, prowadzące także do wystąpienia niewielkiego przegięcia przed właściwym maksimum na krzywej temperatura-czas (rys. 3). Efekty te wymagają dalszych badań.

Największe różnice wynikające z zastosowania badanych domieszek dotyczyły czasu trwania etapu II (indukcji), co przekładało się na różnice w czasie wiązania i potwierdzało, że stosowane sole pełniły funkcje regulatorów czasu wiązania. Charakter tego wpływu dla poszczególnych badanych soli sodu był analogiczny w pomiarach i kalorymetrycznych, i konduktometrycznych, chociaż bezpośrednio wartości czasów z tych dwóch metod nie można było

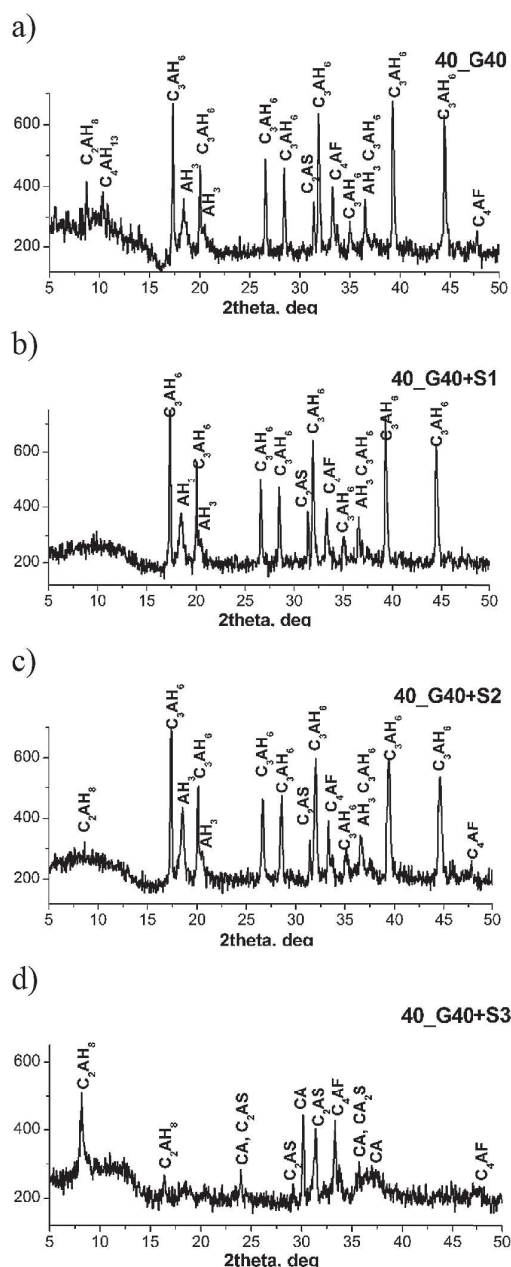


Fig. 5. The XRD patterns of pastes made of G40 without (a) and with 1% of S1 (b), S2 (c) or S3 (d) and w/c = 0.5 after 1 day of hydration process at 40°C

Rys. 5. Dyfraktogramy zaczynu G40 (a) oraz zawierającego 1% domieszki S1 (b), S2 (c) lub S3 (d), hydratyzowanych w temp. 40°C przy w/c = 0,5 po 1 dniu procesu

porównywać¹⁸⁾. Zawartość S2 równa 1% wykazała działanie przyspieszające wiązanie i twardnienie cementu glinowego, a taka sama ilość S1 i S3 działała jako opóźniacz, przy czym S3 wykazywało bardzo wyraźny efekt opóźniający wiązanie tego cementu. Dla próbki z S3 opóźnienie t_{\max} (rys. 3a, tabela 2) i dQ/dt (rys. 2, tabela 1) wynosiło odpowiednio 470 i 362% w porównaniu z G40. Dla zaczynu z S1 hydratyzowanego w temp. 25°C opóźnienie t_{\max} (rys. 3, tabela 2) i dQ/dt (rys. 2, tabela 1) w porównaniu z G40 wynosiło odpowiednio 157% i 96%, ale hydratyzowanego w temp. 40°C opóźnienie t_{\max} wynosiło 17%. Działanie przyspieszające wiązanie i twardnienie cementu dla domieszki S2 było większe dla temperatury procesu 40°C niż 25°C. Dla próbki

z S2 przyspieszenie t_{\max} (rys. 3, tabela 2) i dQ/dt (rys. 2, tabela 1) w porównaniu z G40 wynosiło odpowiednio 9 i 13% w temp. 25°C i 57% w temp. 40°C. Taki wpływ zastosowanych regulatorów czasu wiązania bezpośrednio przekładał się na powstałe w pierwszej dobie procesu produkty hydratacji (rys. 4 i 5). Żaden nowy krystaliczny produkt pochodzący od wprowadzonej soli nie wyróżniał się na dyfraktogramach badanych próbek, podczas gdy np. w badaniach wpływu soli sodu na reaktywność fazy C_3A wykazano, że nie tylko powodowały one zmianę kinetyki hydratacji, ale również prowadziły do powstawania nowych produktów krystalicznych⁽²¹⁾. Obecność wprowadzonych soli sodu powodowała w badanych zaczynach różnice intensywności refleksów faz klinkierowych cementu oraz hydratów charakterystycznych dla cementu glinowego w odniesieniu do próbki kontrolnej. W przypadku zaczynu z S3, który nadal po 24 h pozostał niestwardniały, analiza XRD odpowiadała właściwie analizie samego cementu^(16, 18) i dominowały tu nieprzereagowane fazy klinkierowe G40, łącznie z bardzo wysokimi refleksami fazy CA i jedynie słabo rozróżnialny był refleks fazy CAH_{10} (rys. 4d). Po upływie 7 dni hydratacji pojawiały się w analizie tej próbki wyraźne refleksy CAH_{10} i C_2AH_8 , analogicznie jak dla G40 po 1 dniu procesu, przy czym wyraźne było zmniejszenie piku fazy CA, wskazujące na jego wyższy stopień przereagowania (rys. 4e). Dla pozostałych zaczynów hydratyzowanych w temp. 25°C heksagonalne produkty hydratacji rozróżnialne w G40 znajdowały się także w analizie próbek z badanymi domieszkami, podobnie jak nadal identyfikowane były nieprzereagowane fazy klinkierowe cementu (CA, C_2AS , C_4AF). Dla próbki z S1 wyróżniono także dodatkowo refleks fazy C_4AH_{13} (rys. 4b). C_4AH_{13} mógł powstawać w małych ilościach w zaczynach cementu glinowego, wtedy gdy w matrycy cementowej występowały obszary o dużej zawartości wapna, przy czym było to wapno zawarte w matrycy, a nie oddzielny tlenek lub wodorotlenek⁽⁸⁾. Różnice w czasie trwania etapu indukcji wpływały na zmiany w rozkładzie stężeń jonów, co przekładało się na zmiany w powstających hydratach. Ze wzrostem temperatury zmniejszały się refleksy fazy CA, dowodząc jej większego przereagowania (rys. 4 i 5). Dla próbek hydratyzowanych w temp. 40°C zróżnicowanie powstających hydratów było większe. Dla próbki G40 oraz zawierającej S1 i S2 dominowały już bardzo wyraźne refleksy faz C_3AH_6 i AH_3 , a refleksy heksagonalnej C_2AH_8 zanikały, i to bardziej w zaczynach z tymi domieszkami (rys. 5a–c). W przypadku próbki z S3 dominujący był C_2AH_8 i nadal bardzo wyraźne były refleksy nieprzereagowanych faz klinkierowych cementu, łącznie z fazą CA (rys. 5d). Prawdopodobnie mogło być to związane z wyraźnym opóźniającym działaniem S3 na wiązanie cementu glinowego, ale także obniżeniem efektów cieplnych towarzyszących zachodzącym reakcjom, przez co faworyzowane było tworzenie nadal produktów charakterystycznych dla niższych temperatur hydratacji cementu glinowego.

Podsumowanie i wnioski

Prezentowane w pracy wyniki potwierdzają, że badane sole sodu pełnią funkcję regulatorów czasu wiązania cementu glinowego, przy czym ich działanie zależy głównie od anionu. Bez względu na temperaturę procesu 1-proc. zawartość domieszki S2 (siarczan sodu) działa tu jako przyspieszacz, a taka sama ilość S1 (azotan sodu) i S3 (cytrynian sodu) jako opóźniacz wiązania i twardnienia cementu glinowego, przy czym efekt S3 jest wyraźnie większy niż S1. Zmiany te realizowane są poprzez czas trwania etapu indukcji, a obecność badanych domieszek nadal pozwala wyróżnić poszczególne charakterystyczne dla cementu glinowego etapy przebiegu początkowej jego hydratacji. Zastosowana metoda konduktometryczna oraz pomiary kalorymetryczne stanowią użyteczne narzędzia śledzenia wpływu domieszek chemicznych na przebieg wiązania i twardnienia cementu glinowego. Każda z analizowanych soli powoduje obniżenie ciepła wydzielonego w porównaniu z próbką referencyjną, przy czym dla S2 ten wpływ jest najmniejszy, a dla S3 największy. Zmiany w kinetyce procesu hydratacji przekładają się na zmiany w powstałych w początkowym etapie procesu produktach, przy czym nie stwierdzono powstawania nowego hydratu krystalicznego pochodzącego od wprowadzonych domieszek chemicznych. Największą różnicę powstających produktów w porównaniu z próbką kontrolną odnotowano w przypadku zaczynu zawierającego domieszkę S3 hydratyzowanego w temp. 40°C. Planowana jest kontynuacja prezentowanych badań.

Praca została sfinansowana przez Politechnikę Warszawską w ramach projektu I-Chem.3 Rady Dyscypliny Nauki - Inżynieria Chemiczna.

Otrzymano: 13-06-2025 Zrecenzowano: 14-06-2025
Zaakceptowano: 14-06-2025 Opublikowano: 25-06-2025

LITERATURA

- [1] W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, PWN/Polski Cement, Warszawa 2010.
- [2] P. Łukowski, *Domieszki do zapraw i betonów*, Polski Cement, Kraków 2003.
- [3] S. Stryczek, R. Wiśniowski, A. Gonet, M. Rzychniak, A. Sapińska-Słiwa, *Przem. Chem.* 2018, **97**, nr 6, 903.
- [4] A. Smoczkiewicz-Wojciechowska, M. Sybis, E. Konował, *Przem. Chem.* 2021, **100**, nr 2, 158.
- [5] PN-EN 14647: 2007, *Cement glinowo-wapniowy. Skład, wymagania i kryteria zgodności*.
- [6] K.L. Scrivener, A. Capmas, [w:] *Lea's chemistry of cement and concrete*, P.C. Hewlett (ed.), John Wiley & Sons, New York 1998.
- [7] M. Nowacka, B. Pacewska, *Przem. Chem.* 2017, **96**, nr 4, 770.
- [8] J. Bensted, *Cement Wapno Beton* 2004, **3**, 109.
- [9] Ch. Gosselin, E. Gallucci, K. Scrivener, *Cement Concrete Res.* 2010, **40**, 1555.
- [10] I.R. Oliveira, F.S. Ortega, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 2009, **35**, 1545.
- [11] J. Ding, Y. Fu, J.J. Beaudoin, *Cement Concrete Res.* 1996, **26**, 799.
- [12] I.R. Oliveira, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 2009, **35**, 1453.
- [13] Y. Smith, E. Hafiane, J. P. Bonnet, *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, **88**, 2079.
- [14] M.R. Nilforoushan, J.H. Sharp, *Cement Concrete Res.* 1995, **25**, 1523.
- [15] Z. Wang, Y. Zhao, H. Yang, L. Zhou, G. Diao, G. Liu, L. Xu, *Adv. Cem. Res.* 2021, **33**, nr 2, 84.
- [16] <http://www.gorka.com.pl>, dostęp 9 czerwca 2025 r.
- [17] M. Nowacka, B. Pacewska, *Cement Wapno Beton* 2015, **4**, 225.
- [18] M. Nowacka, *Badania wpływu dodatku glinokrzemianowego na proces hydratacji cementu glinowego*, praca doktorska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2015.
- [19] M. Nowacka, B. Pacewska, *Constr. Build. Mater.* 2020, **235**, 117404.
- [20] B. Lothenbach, L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, *Cement Concrete Res.* 2012, **42**, 1621.
- [21] D. Axthammer, T. Lange, J. Dengler, T. Gädt, *Cement Concrete Res.* 2025, **190**, 107788.