

*Stanisław Klin, Wojciech Kilian, Robert Świerżko*

## **WPŁYW OBNIŻONYCH TEMPERATUR NA KINETYKĘ WIĄZANIA CEMENTÓW HUTNICZYCH**

### ***EFFECT OF TEMPERATURE DECREASE ON HYDRATION KINETICS OF SLAG CEMENT***

#### **Streszczenie**

W pracy podano wyniki laboratoryjnych badań wpływu obniżenia temperatury na parametry charakteryzujące szybkość wiązania zaczynów z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 NA, to jest na: czas początku wiązania i końca wiązania. Badaniom poddano zaczyny o wskaźniku wodno-cementowym W/C = 0,25–0,29; 0,35; 0,45 i 0,55. W badaniach stosowano następujące poziomy obniżonych temperatur dojrzewania zaczynów: +20°C, +10°C, +5°C i 0°C. Stwierdzono dużą wrażliwość kinetyki wiązania badanego cementu hutniczego na obniżanie temperatury, objawiającą się sukcesywnym wydłużaniem czasu początku i końca wiązania. Ustalono empiryczne zależności między czasem wiązania zaczynów a temperaturą dojrzewania i wskaźnikiem wodno-cementowym.

**Słowa kluczowe:** cement hutniczy, kinetyka wiązania, budowle hydrotechniczne

#### ***Summary***

*The paper presents results of laboratory investigations of temperature change influence on CEM III/A 32,5 NW/NA portland cement paste setting start and end time. Experiments were performed on pastes of water-cement ratio equal 0,25 – 0,29; 0,35; 0,45; 0,55 at temperature equal 0°C, +5°C, +10°C, +20°C. Strong thermosensitivity of the tested cement pastes was clearly found, that was evidenced by increase of both setting start and setting end time. The empirical relations between the cement paste setting time and curing temperature and water-cement ratio were established.*

**Key words:** slag cement, hydration kinetics, hydraulic engineering structures

## WSTĘP

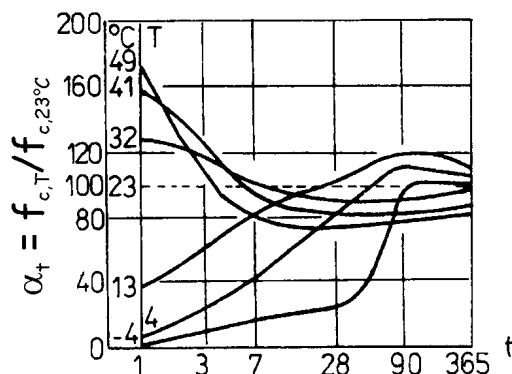
Do budowy masywnych obiektów hydrotechnicznych i obiektów oczyszczalni ścieków, a także do realizacji obiektów infrastruktury wodno-inżynierskiej stosowane są powszechnie cementy hutnicze [Weber i in. 1991; Lohmeyer 1991; Giergiczny, Sokołowski 2001]. Za ich stosowaniem przemawiają następujące walory: niskie ciepło hydratacji [Wischers 1984; Kurdowski 1981], zmniejszona szybkość wydzielania ciepła w funkcji czasu [Wischers 1984; Neville 2000; Peukert 2000], co wpływa na zmniejszenie naprężeń skurczowych i termicznych w betonie [Vinkeloe, Weber 1987]. Ponadto większa odporność dojrzałych betonów z cementami hutniczymi na agresję wód siarczanych [Giergiczny i in. 2002; Chłodziński 2000], chlorkowych [Kurdowski 2002] oraz kwaśnych [Shi, Stegemann 2000] predysponuje je do zastosowań w przypadkach wymaganej odporności korozyjnej betonów. Ważne jest też ekologiczne zagospodarowanie odpadów żużli i produkowanie spoiw mniej energochłonnych, co podnosi walory cementów hutniczych w aspekcie ochrony środowiska.

Polski przemysł cementowy od dawna produkował cementy hutnicze z dodatkami granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołów lotnych [Kurdowski 1981]. Norma cementowa PN-B-19701 [PN-B-19701 1997] umożliwiła stosowanie w szerszym zakresie granulowanego żużla wielkopiecowego w cementach mieszanych, w ilości 36–65% w przypadku cementów CEM III/A i w ilości 66–80% w przypadku cementów CEM III/B. W 1995 r. w Cementowni „Strzelce Opolskie” uruchomiono produkcję cementu hutniczego CEM III/A 32,5 NA. Autorzy prowadzili w latach 1995–1998 badania właściwości reologicznych [Klin i in. 1995] oraz badania wpływu zmian temperatury na kinetykę wiązania tego cementu [Klin i in. 1998], dla potrzeb optymalizacji technologii zastosowań wysokożużlowego cementu hutniczego w budownictwie hydrotechnicznym. Niniejsza publikacja zawiera fragment wykonanych w tym zakresie prac badawczych.

## WPLYW TEMPERATURY NA WIĄZANIE SPOIW CEMENTOWYCH

Obniżanie temperatur powoduje spowolnienie procesów wiązania cementów i wydłużenie umownych czasów początku i końca wiązania [Sereda i in. 1980; Sellerold, Bager 1980]. Równocześnie stwierdzono, że powolniejszy przebieg hydrolizy i hydratacji w niższych temperaturach umożliwia wytworzenie się drobniejszych kryształów hydratów w kamieniu cementowym, o silniejszych powiązaniach strukturalnych, co prowadzi do wyższych przyrostów wytrzymałości opóźnionych [Klieger 1958; Scanlon, Carino 1985].

Typową charakterystykę zmian wytrzymałości betonów cementowych w zależności od zmian temperatur podano na rysunku 1, dla przedziału temperatur od  $-4^{\circ}\text{C}$  do  $+49^{\circ}\text{C}$  [Klieger 1958].



**Rysunek 1.** Wpływ temperatury dojrzewania  $T$  na wytrzymałości betonów [Klieger 1958]:  $t$  – czas pielęgnacji w dobach,  $f_{c,T}$  – wytrzymałość na ściskanie w temperaturze  $T$ ,  $f_{c,23^{\circ}\text{C}}$  – wytrzymałość w temperaturze  $+23^{\circ}\text{C}$

**Figure 1.** Effect of hardening temperature on compressive strength of concrete [Klieger 1958]:  $t$  – curing time in days,  $f_{c,T}$  – compressive strength at the temperature  $T$ ,  $f_{c,23^{\circ}\text{C}}$  – compressive strength at  $23^{\circ}\text{C}$

W nawiązaniu do wyników badań Kliegera opracowano ekwiwalentny model matematyczny, pozwalający na obliczenie wytrzymałości na ściskanie typowego betonu cementowego w funkcji temperatury dojrzewania, w postaci zależności typu  $f_{c,28} = f(T)$  [Seong-Tae i in. 2005]. Nie ma natomiast w literaturze opisu relacji między czasem początku i końca wiązania cementu a temperaturą jego dojrzewania. Rozstrzygnięcie tego problemu dla hutniczego cementu wysokożuźlowego CEM III/A 32,5 NA jest celem niniejszej pracy.

#### PROGRAM I METODYKA BADAŃ

Do porównawczych badań czasu początku wiązania  $t_{pw}$  i końca wiązania  $t_{kw}$  użyto cementu portlandzkiego CEM I 32,5 R oraz cementu hutniczego CEM III/A 32,5 NA. Właściwości badanych cementów podano w tabeli 1.

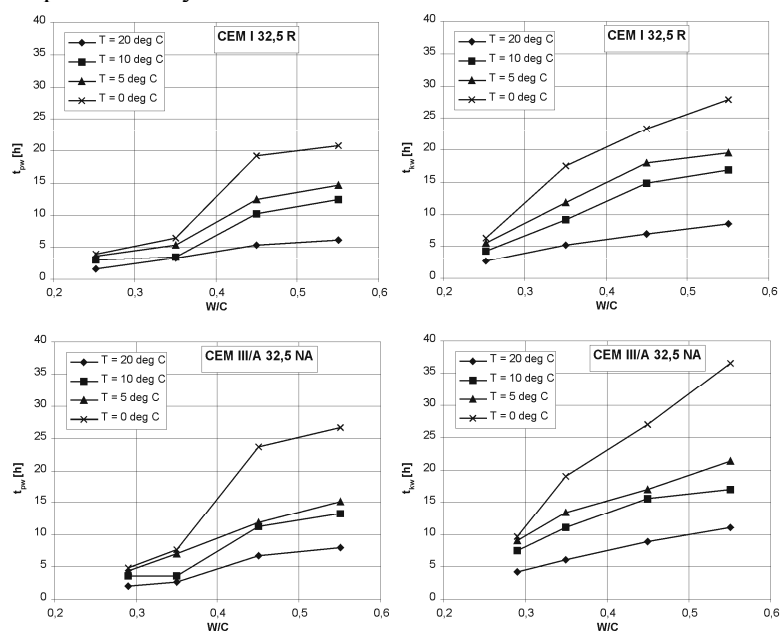
Przedmiotem badań były świeże zaczyny cementowe o zróżnicowanym wskaźniku wodno-cementowym  $W/C$ , wynoszącym w kolejnych seriach:  $\omega^n = 0,25-0,29$  (odpowiadający właściwej ilości wody według PN-B-04300 [PN-B-04300 1988]) oraz 0,35; 0,45 i 0,55. Temperatury dojrzewania zaczynów, przechowywanych w komorach klimatycznych,  $T = \text{const.}$  przyjęto na poziomach:  $+20^{\circ}\text{C}$ ,  $+10^{\circ}\text{C}$ ,  $+5^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ , przy zachowaniu wilgotności względnej powietrza 95%.

**Tabela 1.** Właściwości badanych cementów  
**Table 1.** Technical characteristics of the investigated cements

| Cecha cementu<br><i>Cement characteristic</i> | Jednostka<br><i>Unit</i> | Wyniki badań<br><i>Results</i> |                   |
|---|--------------------------|--------------------------------|-------------------|
|   |                          | CEM I 32,5 R                   | CEM III/A 32,5 NA |
| Wytrzymałość na ściskanie $f_{c,28}$          | MPa                      | 50,0                           | 49,9              |
| Czas wiązania                                 | początek $t_{pw}$        | 136                            | 170               |
|   | koniec $t_{kw}$          | 200                            | 250               |
| Powierzchnia właściwa wg Blaine'a             | cm <sup>2</sup> /g       | 3150                           | 3650              |
| Zmiana objętości wg Le Chateliera             | mm                       | 0,4                            | 0                 |
| Straty prażenia                               | % masy                   | 1,4                            | 0,6               |

**WPLYW WSKAŹNIKA W/C NA CZAS POCZĄTKU I KOŃCA WIĄZANIA  
 BADANYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH**

Wyniki oznaczeń czasów początku i końca wiązania badanych zaczynów cementowych o zmiennym wskaźniku W/C, przechowywanych w temperaturze  $T = \text{const.}$  podano na rysunku 2.



**Rysunek 2.** Zestawienie wyników pomiarów czasów początku ( $t_{pw}$ ) i końca ( $t_{kw}$ ) wiązania badanych cementów w zależności od wskaźnika wodno-cementowego W/C, dla różnych temperatur dojrzewania  $T = \text{const.}$

**Figure 2.** Setting start ( $t_{pw}$ ) and end ( $t_{kw}$ ) time of the tested cements in relation to the water-cement ratio, at various temperature  $T$

Występuje duży wpływ wskaźnika wodno-cementowego W/C na czas początku i końca wiązania badanych zaczynów. Wpływ ten rośnie wraz z obniżaniem się temperatury pielęgnacji. Uzyskane doświadczalnie relacje między tymi parametrami, dla rozpatrywanego przedziału zmian wskaźnika  $\omega = W/C = 0,252 - 0,55$ , można w przybliżeniu opisać zależnościami liniowymi typu:

$$t_{pw} = t_{p0} + \alpha_p \omega \quad (\text{dla } T = \text{const.}) \quad (1)$$

$$t_{kw} = t_{k0} + \alpha_k \omega \quad (\text{dla } T = \text{const.}) \quad (2)$$

gdzie:

$t_{p0}, t_{k0}$  – wartości funkcji dla  $\omega = 0$ ,

$\alpha_p, \alpha_k$  – tangensy nachylenia prostych w przyjętym układzie współrzędnych  $t_{pw} - \omega, t_{kw} - \omega$ .

Wartości parametrów funkcji aproksymujących (1) i (2) zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wartości parametrów funkcji aproksymujących (1) i (2)  
**Table 2.** Slope and intercept values of the linear approximating function (1), (2)

| Rodzaj cementu<br>Cement type | T<br>[°C] | Czas początku wiązania<br>Setting start<br>$t_{pw}$ [h] |            |       | Czas końca wiązania<br>Setting end<br>$t_{kw}$ [h] |            |       |
|-------------------------------|-----------|---|------------|-------|--|------------|-------|
|                               |           | $t_{p0}$  | $\alpha_p$ | $R^2$ | $t_{k0}$   | $\alpha_k$ | $R^2$ |
|                               |           | CEM I 32,5  | 20         | -2,33 | 16,03  | 0,97       | -1,89 |
| 10                            | -6,96     |   | 35,58      | 0,90  | -6,17  | 43,59      | 0,97  |
| 5                             | -6,99     |   | 39,99      | 0,94  | -5,81  | 48,74      | 0,95  |
| 0                             | -12,95    |   | 63,77      | 0,89  | -9,80  | 71,19      | 0,95  |
| CEM III/A 32,5                | 20        | -5,48   | 25,16      | 0,95  | -3,37  | 26,79      | 0,99  |
|                               | 10        | -9,47   | 42,51      | 0,92  | -2,19  | 36,65      | 0,93  |
|                               | 5         | -7,66   | 42,26      | 0,99  | -3,60  | 45,94      | 0,98  |
|                               | 0         | -22,26  | 92,55      | 0,92  | -17,55   | 99,14      | 0,98  |

### WYNIKI BADAŃ WPŁYWU TEMPERATURY DOJRZEWANIA NA CZAS POCZĄTKU I KOŃCA WIĄZANIA ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Zestawienie wyników badań czasu początku wiązania  $t_{pw}$  i końca wiązania  $t_{kw}$ , w zależności od temperatury dojrzewania zaczynów, dla poszczególnych serii  $W/C = \text{const.}$  podano na rysunku 3. Wyniki te ilustrują duży wpływ obniżenia temperatur dojrzewania T na wzrost czasu początku i końca wiązania badanych cementów. Podane na rysunku 3 krzywe można w przybliżeniu opisać funkcjami wykładniczymi typu:

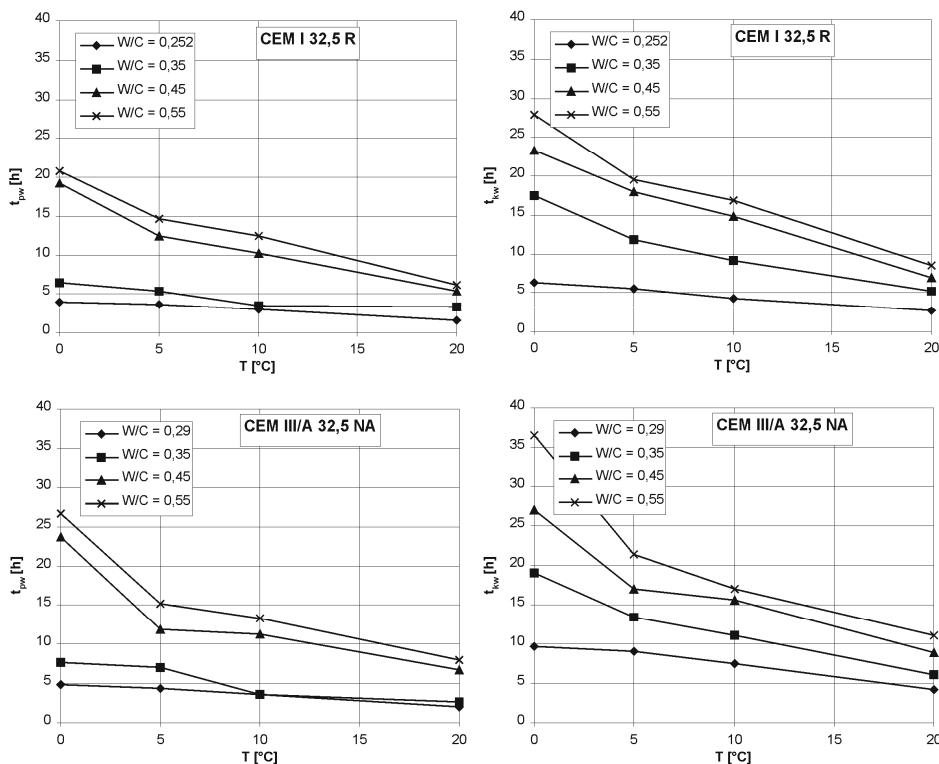
$$t_{pw} = a e^{-bT} \quad (3)$$

$$t_{kw} = a_1 e^{-b_1 T} \quad (4)$$

gdzie: a, b,  $a_1, b_1$ , – parametry funkcji aproksymujących (tab. 3).

**Tabela 3.** Wartości parametrów wykładniczych funkcji aproksymujących (3) i (4)  
**Table 3.** Values of parameters of the exponential approximating function (3), (4)

| Rodzaj cementu<br>Cement type | W/C   | Czas początku wiązania<br>Setting start<br>$t_{pw}$ [h] |       |       | Czas końca wiązania<br>Setting end<br>$t_{kw}$ [h] |       |       |
|-------------------------------|-------|---|-------|-------|--|-------|-------|
|                               |       | a   | b     | $R^2$ | $a_1$  | $b_1$ | $R^2$ |
|                               |       | CEM I 32,5  | 0,252 | 4,39  | 0,050  | 0,94  | 6,55  |
| 0,35                          | 6,03  |   | 0,035 | 0,79  | 16,64  | 0,059 | 0,99  |
| 0,45                          | 18,40 |   | 0,062 | 0,99  | 24,45  | 0,061 | 0,98  |
| 0,55                          | 20,78 |   | 0,060 | 0,99  | 27,80  | 0,058 | 0,98  |
| CEM III/A 32,5                | 0,29  | 5,30  | 0,046 | 0,97  | 10,62  | 0,044 | 0,95  |
|                               | 0,35  | 7,92  | 0,057 | 0,91  | 18,66  | 0,055 | 0,99  |
|                               | 0,45  | 19,95   | 0,058 | 0,90  | 25,16  | 0,052 | 0,96  |
|                               | 0,55  | 23,62   | 0,056 | 0,94  | 32,14  | 0,056 | 0,94  |



**Rysunek 3.** Zestawienie wyników pomiarów czasów początku ( $t_{pw}$ ) i końca ( $t_{kw}$ ) wiązania badanych zaczynów cementowych w zależności od temperatury dojrzewania  $T$ , dla różnych poziomów wskaźnika wodno-cementowego W/C

**Figure 3.** Setting start ( $t_{pw}$ ) and end ( $t_{kw}$ ) time of the tested cements in relation to temperature  $T$ , for various water-cement ratio W/C

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono bardzo duży wpływ wzrostu wartości wskaźnika wodno-cementowego W/C, czyli zmniejszenia się koncentracji zaczynu cementowego na wzrost czasów początku i końca wiązania, dla poszczególnych serii badań  $T = \text{const.} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  i  $0^{\circ}\text{C}$  (rys. 2). Uzyskane empirycznie zależności  $t_{pw} = f(W/C, T = \text{const.})$  oraz  $t_{kw} = f(W/C, T = \text{const.})$  można w przybliżeniu uznać za relacje liniowe (1, 2).

Stwierdzono także duży wpływ obniżenia temperatury dojrzewania  $T$  na przyrost wartości czasów początku i końca wiązania zaczynów cementowych. Ustalone zależności  $t_{pw} = f(T, W/C = \text{const.})$  i  $t_{kw} = f(T, W/C = \text{const.})$  mają charakter funkcji wykładniczych (3, 4).

Otrzymane charakterystyki czasów początku i końca wiązania dla hutniczych cementów wysokożużlowych mogą być przydatne w wykonawstwie robót betonowych w hydrotechnice, przykładowo do określenia rezerwy czasu w urabialności świeżych betonów ( $t_{pw}$ ) w okresie letnim lub określenia wydłużonego czasu pielęgnowania betonów w okresie obniżonych temperatur.

## BIBLIOGRAFIA

- Chładziński S. *Ocena odporności na agresję siarczanową nowych rodzajów cementów w świetle nowelizacji polskich norm cementowych PN-EN*. Cement-Wapno-Beton nr 6, 2000, s. 244–254.
- Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J. *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Wydawnictwo Góraźdze Cement, Opole 2002.
- Giergiczny Z., Sokołowski M. *Cement hutniczy CEM III/A 32,5 NA składnikiem trwałego betonu*. Materiały budowlane nr 3, 2001, s. 26–29.
- Klieger P. *Effect of mixing and curing temperature on concrete strength*. Journal of American Concrete Institute, 54, 1958, s. 1063–1081.
- Klin S., Kilian W., Świerzko R. *Badania właściwości reologicznych zaczynów i zapraw na bazie cementu HOZ 35 i porównawczo innych wybranych cementów*. Prace naukowe Instytutu Inżynierii Środowiska Akademii Rolniczej we Wrocławiu, maszynopis s. 105, Wrocław 1995.
- Klin S., Kilian W., Świerzko R. *Badania wpływu temperatur i warunków pielęgnacji na kinetykę wiązania cementów hutniczych oraz na wzrost wytrzymałości i nasiąkliwości zapraw i betonów wykonanych z użyciem cementów wysokożużlowych*. Prace Instytutu Inżynierii Środowiska Akademii Rolniczej we Wrocławiu, maszynopis s. 57, Wrocław 1998.
- Kurdowski W. *Chemia cementu*. PWN, Warszawa 1981.
- Kurdowski W. *Korozja chlorkowa betonu*. Cement-Wapno-Beton nr 2, 2002, s. 56–60.
- Lohmeyer G. *Weisse Wannen einfach und sicher*. Beton Verlag, Dusseldorf 1991.
- Neville A. M. *Właściwości betonu*. Wydanie IV. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000.
- Peukert S. *Cementy powszechnego użytku i specjalne*. Polski cement Sp. z o.o., Kraków 2000.
- PN-B-19701:1997. *Cement. Cement powszechnego użytku. Skład, wymagania i ocena zgodności..* PN-B-04300:1988, *Cement. Metody badań. Oznaczenie cech fizycznych*.
- Scanlon J. M., Carino N. J., *Cold-weather concreting in the USA*. Third International RILEM Symposium on Winter Concreting. Espoo, s. 123–137, Finland 1985.
- Sellerold E. J., Bager D. H. *Low temperature calorimetry as a pore structure probe*. 7<sup>th</sup> ICCS Paris, vol. IV, VIII, 394, 1980.

- Seong-Tae, Young-Ho Moon, Jin-Ken Kim., *Long-term strength prediction of concrete with curing temperature*. Cement and Concrete Research 35, 2005, s. 1961–1969.
- Sereda P.J., Feldman R.F., Ramaschadran V.S., *Structure formation and development in hardened cement pastes*. 7<sup>th</sup> ICCI Paris, vol. I, VI 1/3. 1980.
- Shi C., Stegemann J. A. *Acid corrosion resistance of different cementing materials*. Cement and Concrete Research 30, 2000, s 803–808.
- Weber R., Bilgeri P., Kollo H., Vissmann H. *Hochofenzement. Eigenschaften und Anwendungen im Beton*. Beton Verlag, Krefeld 1991.
- Wischers G. *Bautechnische Eigenschaften des Zements*. Zement Taschenbuch, 48 Ausgabe. Bauverlag, Wiesbaden 1984, s. 89–118.
- Vinkeloe R., Weber R. *Ermittlung der Temperatur des frischen und des erhärtenden Betons*. Beton – Informationen 26, h.5, 1987, s. 47–52.

Dr hab. inż. Stanisław Klin  
Dr inż. Wojciech Kilian  
Mgr inż. Robert Świerzko  
Instytut Inżynierii Środowiska  
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu  
50-363 Wrocław  
Pl. Grunwaldzki 24  
tel.: (071) 320-55-06, (071)320-55-70  
e-mail: klin@iis.ar.wroc.pl

Recenzent: *Prof. dr hab. inż. Tadeusz Bednarczyk*