

# VPLIV SUPERPLASTIFIKATORJEV NA HIDRATACIJSKE PROCESSE RAZLIČNIH VRST PORTLANDSKIH CEMENTOV Z NMR SPEKTROSKOPIJO

## THE INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZER ON THE HYDRATION PROCESSES OF DIFFERENT TYPES OF PORTLAND CEMENTS BY MEANS OF NMR SPECTROSCOPY

Jerneja Šuput<sup>1</sup>, Damijana Dimic<sup>1</sup>, Tomaž Apih<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ZAG Ljubljana, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>IJS Ljubljana, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 1999-11-02; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20*

Superplastifikatorji se pogosto uporabljajo pri pripravi betonov. Aktivne substance superplastifikatorjev, ki so sedaj na trgu, so zelo raznovrstne. Te snovi lahko tudi različno vplivajo na hidrationske procese posameznih vrst portlandskih cementov, zato smo preučevali vpliv superplastifikatorjev različnih vrst na kinetiko hidrationske portlandskih cementov. V tem prispevku so predstavljene raziskave vpliva treh različnih superplastifikatorjev na portlandske cimente. Spremljanje procesov hidrationske smo opravili z nedestruktivno NMR metodo. Rezultati potrjujejo, da imajo različne osnovne sestavine superplastifikatorja velik vpliv na preskušane portlandske cimente, zato mora biti kompatibilnost izbranega superplastifikatorja s portlandskim cementom za pripravo betona potrjena s predhodnimi preiskavami.

Ključne besede: portlandski cement, superplastifikatorji, hidrationska, NMR-spektroskopija

The use of superplasticizers for the production of concrete is a well-established practice. Since it is known that these active ingredients of superplasticizers can, sometimes, in varying degrees, influence the portland cement hydration process, it is important that these effects on the kinetics of portland cement hydration be determined. Here the results of an investigation into the influence of three different types of superplasticizers on the hydration processes of different portland cements are presented. The non-destructive NMR spectroscopy method was used to monitor the hydration processes. The results showed that the different active ingredients of superplasticizers had great influence on particular portland cements. Therefore the compatibility of the portland cement with the selected superplasticizer for the production of concrete should always first be verified with preliminary tests.

Key words: portland cement, superplasticizers, hydration, NMR spectroscopy

## 1 UVOD

V zadnjih desetletjih se uporaba superplastifikatorjev za pripravo betona povečuje. Razlog za to je njihova lastnost, da omogočajo znižanje vodo-cementnega razmerja. S tem se izboljšajo osnovne lastnosti betona in posledično odpornost na škodljive dejavnike. Superplastifikatorji so sintetične snovi z visoko molekularno maso in vsebujejo vodotopne polimere. Glede na aktivne substance jih razvrščamo v eno od naslednjih glavnih skupin:

- sulfonirani melamin-formaldehidni kondenzati
- sulfonirani naftalen-formaldehidni kondenzati
- modificirani lignin-sulfonati in
- nove vrste superplastifikatorjev na osnovi polikarboksilatov.

Dobro je poznano dejstvo, da superplastifikatorji bolje učinkujejo v kombinaciji z nekaterimi cementi kot z drugimi<sup>1,2</sup>, vendar razloge oziroma mehanizme, ki so razlog za te razlike, še zelo slabo poznamo.

Namen naše raziskave je zato preiskati učinke raznih superplastifikatorjev na procese hidrationske različnih

cementov. Hidrationsko smo spremljali z NMR-spektroskopijo, ki je zaradi nedestruktivnosti najbolj ustrežna za te namene.

## 2 MATERIALI IN METODE

### 2.1 Materiali

#### Cementi

Uporabili smo naslednje portlandske cimente:

- portlandski mešani cement z dodatkom granulirane plavžne žindre do največ 35 odstotkov z oznako CEM II/B-S 32,5 po ENV 197-1
- čisti portlandski cement z oznako CEM I 42,5 po ENV 197-1 in
- čisti portlandski cement CEM I 42,5(g.a.), pripravljen z istim klinkerjem kot prejšnji cement, le da mu je dodan dodatek za mletje v količini od 0.02% do 0.1%.

#### Superplastifikatorji

Preučevali smo vpliv treh superplastifikatorjev:

- PCA na osnovi natrijevega polikarboksi-polisulfonata
- PCE na osnovi polimera z dodatkom PEG estra in
- SNFC na osnovi sulfoniranega naftalen-formaldehidnega polikondenzata.

**Voda**

Za pripravo cementnih past smo uporabili prekuhano destilirano vodo.

*1.2 Metoda*

Raziskave so potekale na cementnih pastah, pripravljenih brez dodatka superplastifikatorja (referenčna pasta) in z njim v količini 0,2% aktivne snovi superplastifikatorja na maso cementa. Vodo-cementno razmerje preiskovanih past je bilo 0,25. Paste smo vgradili v steklene epruvete, jih hermetično zaprli in posneli NMR-krivulje v različnih časih hidratacije, do 28 dni. Meritve smo izvedli na prenosnem spektrometru, ki so ga razvili na Institutu Jožef Stefan. Larmorjeva frekvenca protonov v statičnem magnetnem polju permanentnega magneta je bila 20 MHz. Spin-mrežni relaksacijski čas izmenljive vode v cementni pasti je bil izmerjen kot funkcija hidratacijskega časa  $t$ . Določen je bil s  $[90^\circ-\tau-90^\circ-\tau_\infty-180^\circ-\tau_\infty\text{-echo}]$  pulzno sekvenco. Amplituda odmeva  $M$  je bila izmerjena kot funkcija relaksacijskega časa  $\tau$ . Tako dobljene relaksacijske krivulje  $M(\tau)$  so bile analizirane s formulo  $M(\tau) = M_0 (1 - e^{-(\tau/T_1)^\alpha})$ , kjer  $T_1$  pomeni izmerjeni spin-mrežni relaksacijski čas.

Z izbiro časa spinskega odmeva 100  $\mu$ s je bilo doseženo, da zajeti signal ni vključeval protonov s kratkim spin-spinskim relaksacijskim časom  $T_2$  (t.j. protonov kemično vezane vode), temveč le protone iz izmenljive vode.

Pulzna nuklearna magnetna resonanca omogoča merjenje spin relaksacijskega časa ( $T_1$ ) protonov absorbirane vode v hidratizirani pasti v odvisnosti od

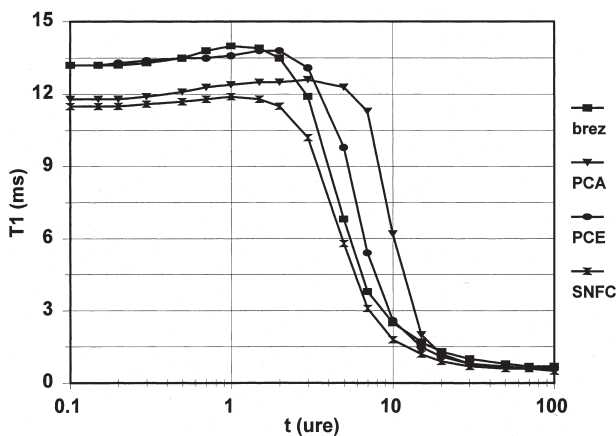
časa hidratacije. Recipročna vrednost izmerjenega relaksacijskega časa je sorazmerna številu absorbiranih molekul vode na površini hidratacijskih produktov, kar posredno pomeni stopnjo hidratacije<sup>3,4,5</sup>.

**3 REZULTATI IN RAZPRAVA**

NMR-hidratacijske krivulje za vsak cement brez dodatka superplastifikatorja in z njim so prikazane na slikah 1 do 3.

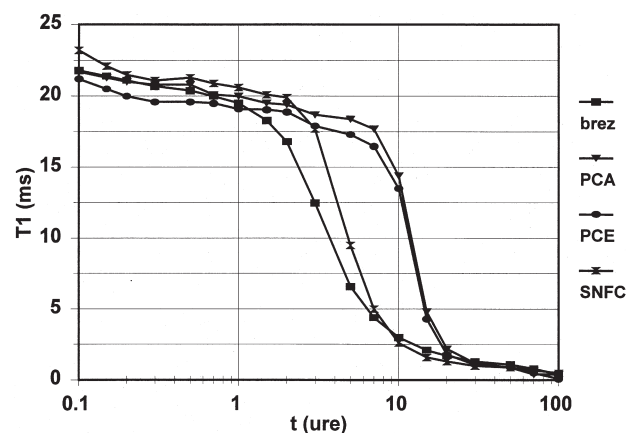
Iz poteka hidratacijskih krivulj je razvidno, da superplastifikator PCA pri vseh preiskanih cementih signifikantno podaljša (2- do 4- krat) začetno oziroma spečo fazo hidratacije (položni del krivulje), kar je razvidno tudi iz vrednosti časov začetka pospešene faze hidratacije ( $t_i$ ), podanih v **razpredelnici 1**. Čas  $t_i$  določimo s presekom ekstrapoliranega ravnega in strmega dela hidratacijske krivulje. Glede na naklon strmega dela NMR-hidratacijskih krivulj, ki ponazarja hitrost poteka hidratacijskih procesov, je razvidno, da superplastifikator PCA pospeši potek pospešene faze hidratacije preiskovanih cementov glede na referenčne hidratacijske krivulje. V **razpredelnici 1** so podani tudi časi končane pospešene hidratacije ( $t_f$ ), dobljeni s sečiščem tangente na srednji strmi del in končni položni del.

Prav tako je učinek zavlačevanja začetne faze hidratacije preiskovanih past signifikanten pri dodatku superplastifikatorja PCE, vendar ne v tolikšni meri kot pri dodatku PCA. Praktično ima PCE enak učinek kot PCA le pri cementu CEM I 42,5 brez dodatka za mletje, medtem ko tak učinek ni opazen pri cementu enake vrste z dodatkom za mletje. Sklepamo, da je prišlo do interakcij med superplastifikatorjem in dodatkom za mletje, vendar mehanizem ni poznan. Kljub temu pa lahko izključimo ionske interakcije med cementom in PCE, saj je PCE praktično neioniziran. V fazi pospešene hidratacije je bila tako kot pri PCA tudi pri PCE



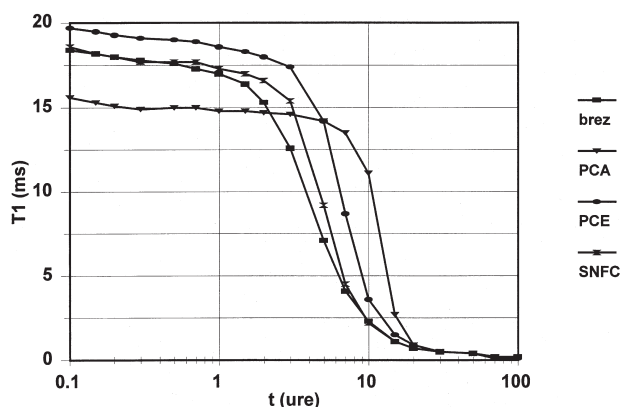
Slika 1: NMR-hidratacijske krivulje portlandskega mešanega cementa CEM II/B-S 32,5

Figure 1: NMR hydration curves of Portland-composite cement CEM II/B-S 32,5

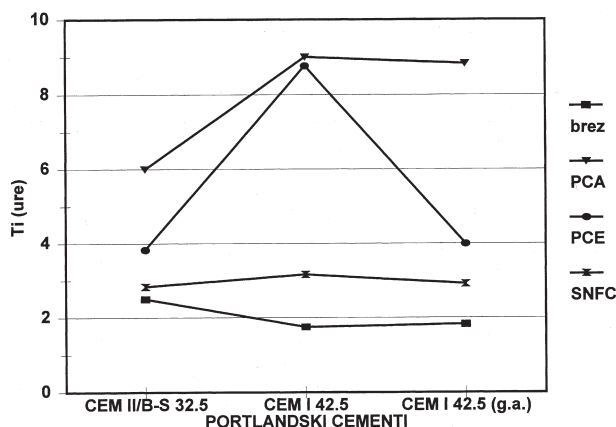


Slika 2: NMR-hidratacijske krivulje čistega portlandskega cementa CEM I 42,5

Figure 2: NMR hydration curves of Portland cement CEM I 42,5



Slika 3: NMR-hidratacijske krivulje čistega portlandskega cementa CEM I 42,5 z dodatkom za mletje  
 Figure 3: NMR hydration curves of Portland cement CEM I 42,5 with grinding agent



Slika 4: Vpliv superplastifikatorjev na preiskovane cemente  
 Figure 4: Effects of superplasticizers on tested cements

intenziteta procesov glede na procese hidratacije cementov brez dodatkov superplastifikatorjev povečana.

Superplastifikator na osnovi sulfoniranega naftalen-formaldehidnega polikondezata SNFC ni imel vpliva na potek hidratacije cementa z dodatkom granulirane plavžne žilindre. Pri hidrataciji čistega portlandskega cementa CEM I 42,5 pa je tako pri cementu brez dodatka za mletje kot tudi z njim nekoliko zavlekel začetno fazo hidratacije (za 60% do 80% - **razpredelnica 1**) in pospešil procese pospešene faze hidratacije, vendar ne v tolikšni meri kot dodatka PCA in PCE.

Iz rezultatov študije je razvidno, da je vpliv uporabljenih superplastifikatorjev na potek hidratacije odvisen od vrste cementa in interakcij z njegovimi komponentami, kar je najbolj razvidno pri PCE, in njegovi interakciji s CEM I 42,5, kjer vsebnost dodatka za mletje bistveno zmanjša učinek PCE (slika 4). Največji vpliv na potek hidratacije vseh uporabljenih cementov je imel PCA, predvsem na potek hidratacije cementa CEM I 42,5. Vpliv superplastifikatorja PCE je precej manjši, razen pri hidrataciji cementa CEM I 42,5

brez dodatka za mletje, kjer ima enak vpliv kot PCA. Superplastifikator SNFC ni kazal izrazitejšega vpliva na potek hidratacije preiskovanih cementov.

Mehanizem interakcij preiskovanih superplastifikatorjev z različnimi komponentami cementov, ki so različno učinkovite, ostaja nepoznan. Ne glede na to pa je možno z NMR-spektroskopijo na nedestruktiven način spremljati potek hidratacije cementov ter zaznati interakcije med dodatki in cementom tudi v primeru, ko je sestava cementa le malo spremenjena. Metoda je primerna za karakterizacijo kemijskih dodatkov za betone na sploh in bi lahko imela velik pomen za enostavnejše in hitrejše projektiranje v betonski tehnologiji, predvsem pri izbiri optimalne vrste veziva in kemijskega dodatka, kar se ponavadi izvaja z obsežnimi preiskavami na svežih in otrdelih betonskih mešanica.

#### 4 SKLEP

Protonska jedrska magnetna resonanca omogoča:

**Razpredelnica 1:** Številčne vrednosti  $t_i$  in  $t_f$ , dobljene iz NMR hidratacijskih krivulj

**Table 1:** Numerical values  $t_i$  and  $t_f$  as determined from the NMR hydration curves

Vrsta cementa	Superpl., % akt.s./maso cementa			Čas			
	PCA	PCE	SNFC	$t_i$ , min	$t_i$ , %	$t_f$ , min	$t_f$ , %
CEM II/B-S 32,5	-	-	-	150	100	500	100
	0,2	-	-	420	280	786	157
	-	0,2	-	230	153	600	120
	-	-	0,2	170	113	510	102
CEM I 42,5	-	-	-	105	100	480	100
	0,2	-	-	540	514	1150	240
	-	0,2	-	526	501	1135	236
	-	-	0,2	190	181	408	85
CEM I 42,5 (g.a.)	-	-	-	110	100	590	100
	0,2	-	-	530	482	1080	183
	-	0,2	-	240	218	670	114
	-	-	0,2	175	159	520	88

- zvezno, nedestruktivno opazovanje kinetike hidratacijskih procesov na razmeroma majhnih vzorcih - cementnih pastah
- hitro zaznavanje vpliva različnih dodatkov na procese hidratacije ter
- razvrstitev cementov glede na njihovo kompatibilnost s kemijskimi dodatki.

## 5 LITERATURA

<sup>1</sup> P.C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; 15 (1998) 837-896

<sup>2</sup> Basile F., Biagini S., Ferrari G., Collepardi M., Effect of gypsum state in industrial cements and the action of superplasticisers. *Cement and Concrete Research*, 17 (1978) 715-722

<sup>3</sup> G. Lahajnar, R. Blinc, V. Rutar, V. Smole, I. Zupančič, I. Kocuvan, and J. Uršič, "On the Use of Pulse NMR technique for the study of Cement Hydration", *Cement and Concrete Research*, 7 (1977) 385-94

<sup>4</sup> R. Blinc, J. Dolinšek, G. Lahajnar, A. Sepe, I. Zupančič, S. Žumer, F. Milia, M. Pintar, "Spin Lattice Relaxation of Water in Cement Gels", *Z. Naturforsch.* 43a (1988) 1026-1038

<sup>5</sup> L. Barbič, I. Kocuvan, J. Uršič, G. Lahajnar, R. Blinc, I. Zupančič, and M. Rožmarin, *Ciments, Betons, Platers, Chaux* 718 (1979) 172