

URČENÍ VHODNÉ DÁVKY SUPERPLASTIFIKÁTORU PRO SMĚSNÉ CEMENTY POMOCÍ REOLOGICKÝCH MĚŘENÍ

DETERMINATION OF OPTIMAL SUPERPLASTICIZER DOSAGE FOR COMPOSITE CEMENTS BY MEANS OF RHEOLOGICAL MEASUREMENT

Martin Boháč¹, Theodor Staněk²

Finding of optimal superplasticizer (SP) dosage and admixtures replacement level is a part of cementitious mixtures optimization. Rheological measurements are fast and economical solution. The influence of two PCE SP on workability was measured. Compatibility of SP and cement can be revealed by slump test. Blast-furnace slag, fly ash, microsilica, metakaoline, zeolite and ground limestone were chosen as admixtures. Rotation viscosimetry can measure viscosity and other rheological parameters and by that determine a optimal dosage of SP. Yield stress-time curves give us an image about setting of fresh paste and dynamics of formation of weak structural bonds during the setting. Hysteretic shear stress-shear rate curves allows us to describe tixotropy of SP mixtures and help us to find dose of SP for each mixture. Positive or negative role of admixtures on workability can be measured. In paper there is a description of methods of rotation viscosimetry along with recommendation of proper measuring geometries for each measurement.

Úvod

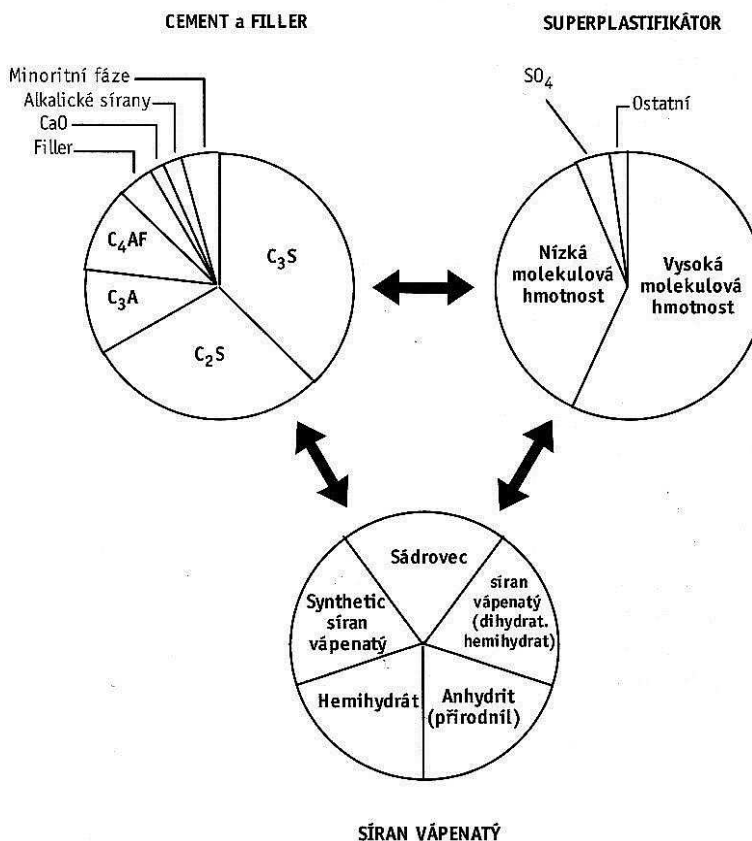
Protože fyzikálně-chemické zkoušky, nezbytné pro posouzení skutečné kvality komerčních superplastifikátorů (SP), jsou značně sofistikované a vyžadují vybavení, které nebývá k dispozici ani na univerzitách, natož v komerčních laboratořích, bývá neekonomičtější a rychlou cestou ke zhodnocení účinnosti SP zkouška prostřednictvím reologických metod, prováděných společně s cementem, který bude použit.

Když s dávkou SP klesá dávka vody, stává se situace z hlediska reologie komplexnější, poněvadž voda sama o sobě přestává hrát v reologii cementové pasty ústřední roli. Cementové a ostatní jemné částice spolu začínají fyzicky interagovat, což je ovlivněno jejich tvarem, křivkami zrnitosti a chemickou reaktivitou. SP, který byl přidán kvůli deflokulaci cementových zrn, interaguje s hydratujícím cementem. Nyní tedy reologii ovlivňuje komplexní soubor faktorů (viz. obr. 1). Zejména obsah síranů v cementu a jejich rozpustnost hrají v tomto ohledu klíčovou roli. Čím nižší je vodní součinitel, tím komplexnější situace nastává. V popisu konzistence směsi se setkáváme s termíny jako „tixotropní“ nebo „lepivá“ [1].

Poměr $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3^{2-}$ může značně ovlivnit ztrátu zpracovatelnosti systému s původně normálním průběhem ztráty zpracovatelnosti. Může dojít k falešnému tuhnutí, když je poměr velmi vysoký, nebo k rychlému (bleskovému) tuhnutí, když je tento poměr velmi nízký. Pro hodnoty mezi těmito extrémy se dá očekávat nepatrné falešné tuhnutí nebo nepatrné rychlejší tuhnutí [2].

¹BOHÁČ Martin, Mgr., Výzkumný ústav stavebních hmot a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, bohac@vustah.cz

²STANĚK Theodor, RNDr., Ph.D., Výzkumný ústav stavebních hmot a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, stanek@vustah.cz



Obr. 1: Komplex interakcí mezi portlandským cementem, síranem vápenatým a přísadami [3]

Vstupní suroviny, příprava vzorků a metodika

Pro zkoušky byly zvoleny vybrané směsi portlandského cementu CEM I Radotín 42,5R (R) s příměsemi (tab. 2). Příměsemi byly vysokopeční struska, elektrářenský popílek, mikrosilika, metakaolin, zeolit a mletý vápenec.

Tabulka 2: Vybrané směsi s optimálním složením

Označení	Složení cementových směsí
RS	CEM I 42,5 R Radotín + 25% strusky
RP	CEM I 42,5 R Radotín + 10% popílku
RMi	CEM I 42,5 R Radotín + 3% mikrosiliky
RMe	CEM I 42,5 R Radotín + 3% metakaolinu
RZ	CEM I 42,5 R Radotín + 5% zeolitu
RV	CEM I 42,5 R Radotín + 10% vápence

Použitými modifikačními přísadami byly tekutý SP Glenium ACE 40 a práškový SP Peramin conpac (viz. tab. 3). Oba SP jsou na bázi polykarboxylátů etheru.

Tabulka 3: Použité modifikační přísady

Druh SP	Popis	Použití
Glenium (SP1)	<ul style="list-style-type: none">• Tekutý superplastifikátor druhé generace polymerů polykarboxyetherů• Zvláště vyvinutý pro beton s vysokou teplotou• Rychlý vývoj hydratačních produktů a následně vyšší počáteční pevnost	<ul style="list-style-type: none">• Vhodný pro výrobu prefa výrobků• Využití pro betony s vysokou konzistencí, bez segregace s nízkým vodním součinitelem
Peramin (SP2)	<ul style="list-style-type: none">• Práškový superplastifikátor druhé generace polymerů polykarboxyetherů• Umožňuje výrazně snížit vodní součinitel• Vysoké počáteční a výsledné pevnosti	<ul style="list-style-type: none">• Využití pro různé typy samonivelačních hmot• Využití pro betony s vysokou konzistencí, bez segregace s nízkým vodním součinitelem

Směsi cementu s příměsemi byly naváženy a homogenizovány. Způsob přípravy cementových past a malt se odvíjel od navážky. Větší vzorky byly míchány v mixéru, menší ručně v misce.

Pro všechna měření byla použita destilovaná voda o teplotě 20°C. Tekutý SP1 byl do vzorků přidáván rozmíchaný společně se záměsovou vodou, zatímco práškový SP2 byl před přidáním vody promíchán v suché směsi. Pro směsi vláknocementu byl dodržen navržený výrobní postup. Směsi které se vzájemně porovnávaly byly připraveny stejným způsobem.

Pomocí metody rozlití se sledovala kompatibilita SP1 a SP2 se směsmi. Tato metoda je založena na měření rozlití malého množství malty.

Postup je následující:

- Příprava a navážení 1000g maltové směsi, která bude zkoušená.
- Navážení vhodného množství vody. Obvykle je zkouška prováděna při vodním součiniteli odpovídající normální konzistenci pasty + 30 % vody.
- Navážení zvoleného množství SP. Přidání tekutého SP se záměsovou vodou nebo v případě práškového SP rozmíchání v suché směsi.
- Míchání stejné jako při přípravě normové malty.
- Příprava v klimatizované místnosti při 20°C, kdy teplota záměsové vody je také 20°C.

Zkoušení

- Kužel se umístí na kruhovou podložku krytou sklem a naplní se po okraj maltou.
- Kužel se zvedne a malta se rozteče po podložce.

- Průměr rozlití se odečte ze stupnice ve čtyřech směrech, které mezi sebou svírají úhel 45°. Z těchto měření se vypočítá průměr.
- Malta se znovu vrátí do míchací nádoby (misky) a ručně se míchá po dobu několika vteřin. Pak se nádoba uzavře, aby nedocházelo k vysychání.
- Skleněný kryt podložky a kužel se umyjí vodou a vysuší a tím jsou připraveny pro další zkoušku

Rozlití se měří v čase 10, 30, 40, 60, 90 a 120 minut od přidání vody. Sleduje se ztráta zpracovatelnosti v čase. Tato metoda je obdobou metody minikužele popsané v knize Vysokohodnotný beton [1]. Rozdíl je v tom, že tato metoda popisuje kompatibilitu SP s cementem pomocí měření vzorků past při menších navážkách pomocí menšího kužele.

K vizualizaci deflokulace cementových zrn ve vodě a pro porovnání schopnosti SP deflokulovat cementové částice byl proveden následující pokus:

25 g portlandského cementu (CEM I 42,5R Radotín) bylo nasypáno do skleněného válce objemu 1l. První z nich obsahuje pouze cement a vodu. Druhý obsahuje 5g SP1 smíchaného s vodou a třetí 5g SP2. Dávky SP jsou asi 10x vyšší než jejich obvyklá dávka. Tři válce byly nejdříve 1 minutu protřepávány, aby bylo dosaženo homogenní suspenze, a pak ponechány 48 hodin v klidu. Měřeny byly výška sedliny usazeného cementu na dně odměrného válce a výška pěny na povrchu vodní suspenze.

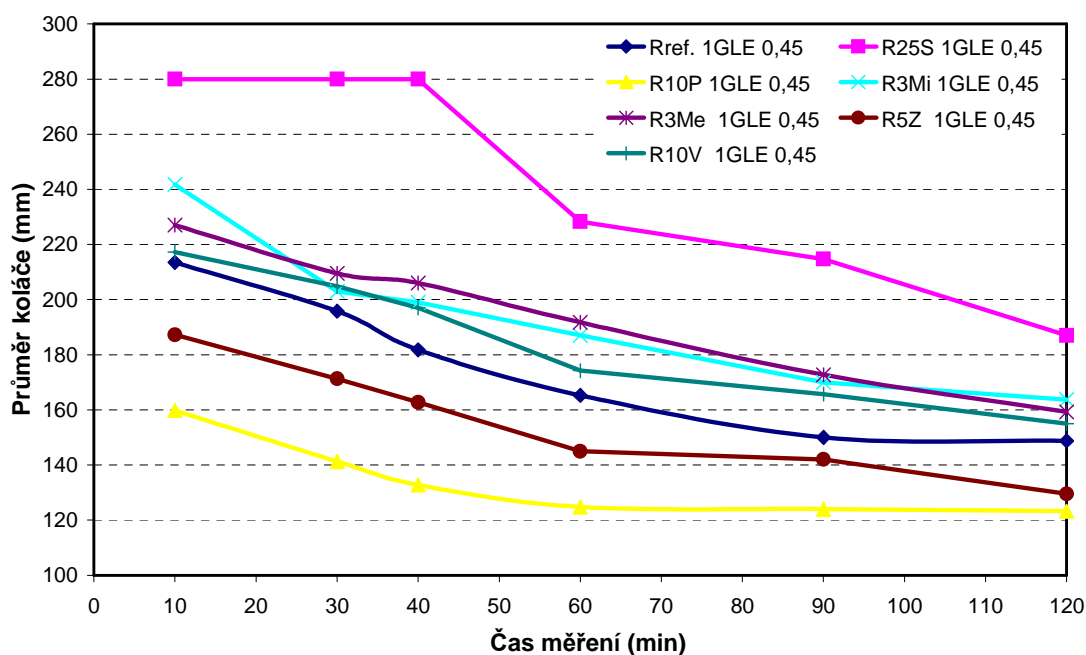
Hledání vhodné dávky SP se zjišťovalo pomocí rotačního viskozimetru. Měření probíhalo na čerstvých pastách (5 minut od přidání záměsové vody) od nízkých hodnot stříhového spádu až po nejvyšší a nazpět. Rozsah stříhového spádu je dán otáčkami, které mají rozsah $5/18 \text{ min}^{-1}$ až 243 min^{-1} . Pro všechny směsi byly použity stejné dávky SP1 (0,3% - 0,5% - 0,7%) a SP2 (0,1% - 0,2% - 0,3%). Sledoval se vliv rostoucí dávky SP na křivky závislosti smykové napětí/stříhový spád. Měřicím zařízením bylo z důvodu povahy měřeného materiálu lopatkové míchadlo. Lopatkové míchadlo oproti systému sousých válců výrazně eliminuje prokluzování, které způsobuje mikroskopická vrstva odloučené vody ze vzorku. Při zanořování lopatkového míchadla do vzorku nedochází k tak výraznému porušení smykově citlivé cementové pasty jako při použití válce. Reologické hodnoty získané tímto zařízením jsou pouze relativní a hodnoty lze porovnávat jen v rámci měření provedeného tímto zařízením.

Vliv SP1 a SP2 na směsi byl zjišťován mezí průtažnosti v čase. Mez průtažnosti byla měřena na rotačním viskozimetru systémem sousých válců. Přesněji pomocí sousých válců při nízkých hodnotách stříhového spádu (0,28 otáček/min). Měření bylo provedeno na vzorcích past.

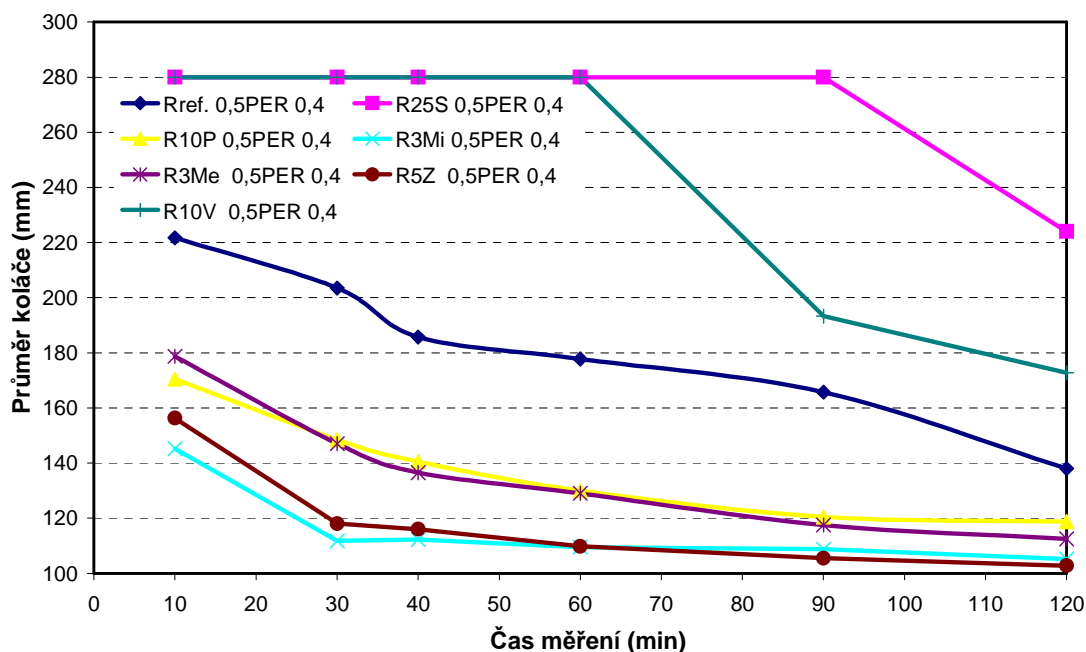
Výsledky

Kompatibilita směsí s SP

Směsi byly modifikovány SP1 (1%) a SP2 (0,5%). Byla zvolena přibližná ekvivalentní dávka, která by měla odpovídat stejnému množství účinné dávky v SP1 a SP2. Výsledky měření jsou shrnuty na obr. 2 a 3. Při modifikaci 1% SP1 se oproti ref. vzorku zlepšila zpracovatelnost u směsí se struskou, mikrosilikou, metakaolinem a vápencem. Při modifikaci 0,5% SP2 se oproti ref. vzorku zlepšila zpracovatelnost pouze směsí se struskou a vápencem. Při zvolených dávkách SP a w/c klesala u všech směsí zpracovatelnost v čase. V klidu docházelo u všech směsí k mírnému odlučování vody na jejich povrchu. S ohledem na dávku SP a w/c se oba SP jeví jako kompatibilní s navrženými směsmi.



Obr. 2: Kompatibilita malt R+příměsi s SP1

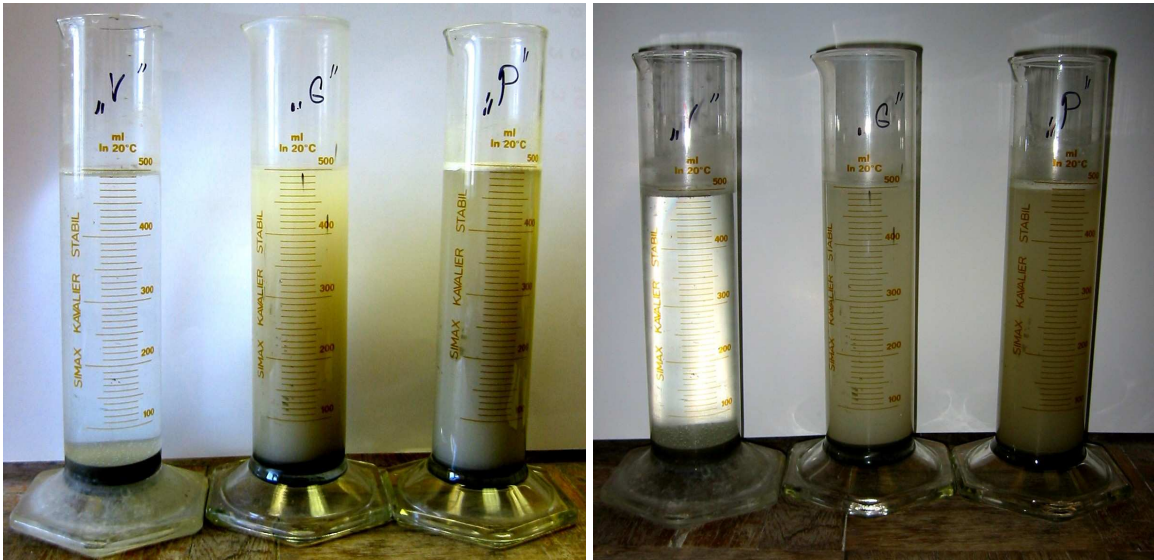


Obr. 3: Kompatibilita malt R+příměsi s SP2

Deflokulace cementových zrn účinkem SP

Referenční a modifikované cementové suspenze s SP1 a SP2 sedimentovaly v odměrných válcích po dobu 48 hodin. Na obr. 4 je vidět, že objem, který zaujímá stejné množství cementu, se v jednotlivých válcích liší. Tento jednoduchý experiment ilustruje na

jedné straně tendenci portlandského cementu flokulovat, na druhé straně rozdíl ve schopnosti SP1 a SP2 deflokulovat částice cementu.



a)

b)



c)

Obr. 4: Usazování portlandského cementu (V - ve vodě, G - ve vodě s Gléniem (SP1), P - ve vodě s Peraminem (SP2)), a) stav po 24 hodinách, b) stav po 48 hodinách, c) Detailní pohled na objem, který zaujaly usazené částice po 48 hodinách (SP1 x SP2)

Kromě toho vidíme, že ve válci P během protřepání vzniklo určité množství pěny, jejíž výška je $h_{pěny}$. To se nestalo v případě SP1 (válec G). Práškový SP2 obsahuje povrchově aktivní látky, které zachycují vzduch. Naproti tomu SP, které jsou vyrobeny čistou syntézou z čistých chemikálií, takové povrchově aktivní látky neobsahují.

Ve vzorku bez SP všechen cement rychle sedimentoval do výšky 12 mm ode dna odměrného válce a nad ním byla čistá voda. U SP1 sedimentovala vrstva cementu 9 mm silná a u SP2 pouze 6,5 mm. SP2 má tedy při stejné dávce větší deflokulační efekt než SP1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.

Tabulka 4: Výsledky měření vlivu SP1 a SP2 na flokulaci cementových zrn v mm

směsi	ref.		SP1		SP2	
	$h_{pěny}$	$h_{cementu}$	$h_{pěny}$	$h_{cementu}$	$h_{pěny}$	$h_{cementu}$
čas (hod)	mm					
0	0	12	0	0	2	0
24	0	12	0	9	2	6,5
48	0	12	0	9	2	6,5

Optimalizace dávky SP pomocí rotačního viskozimetru

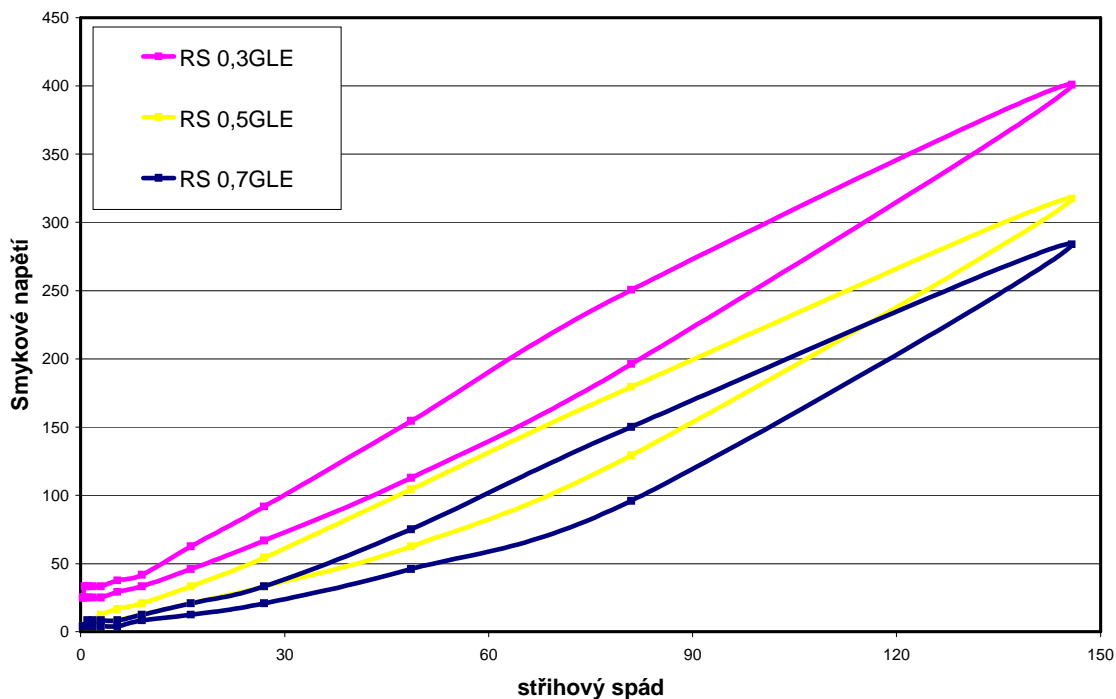
Měření na rotačním viskozimetru probíhala s cílem navrhnout vhodné dávky SP1 a SP2 v závislosti na w/c. Viskozita, respektive smykové napětí, obecně klesá s rostoucím přídatkem SP. Hledala se taková dávka SP, aby bylo na jedné straně dosaženo vhodné zpracovatelnosti a na druhé straně se s SP neplýtvalo. Nižší hodnoty smykového napětí značí lepší zpracovatelnost. Histerezní průběh křivek je dán povahou měřeného materiálu. Jde o dynamickou zkoušku, kdy se měřením porušují vzniklé vazby.

Pro měření byly zvoleny vždy 3 dávky pro SP1 a SP2 při stejném w/c. Dávky byly navrženy s ohledem na účinnost SP. Optimální dávka se z křivek určí sledováním rozdílů mezi účinkem těchto 3 zvolených dávek. Při vyšších dávkách než je dávka optimální nedochází k výraznějšímu poklesu stříhového napětí a tedy k významnějšímu zlepšení zpracovatelnosti. Pokud je trend snižování stříhového napětí/stříhový spád lineární s narůstající dávkou SP (obr. 5, 10 a 14), hledá se optimální dávka SP vyšší než nejvyšší původně zvolená dávka. Pokud je trend snižování stříhového napětí nelineární, můžeme potom přibližně odhadnout optimální dávku. Přesnost stanovení optimální dávky je limitována především rozdíly mezi zvolenými dávkami SP a citlivostí reologických měření (přístroj a vybrané měřicí zařízení). Pokud je např. rozdíl mezi dávkou 0,1% a dávkou 0,2% SP2 s ohledem na stříhové napětí velký a rozdíl mezi 0,2% a 0,3% malý, pak je optimální dávka blízká 0,2%. Použití dávky SP2 0,3% by oproti dávce 0,2% (respektive 0,5% a 0,7% u SP1) nevedlo k výraznějšímu zlepšení zpracovatelnosti a bylo by tedy neekonomické. Toto můžeme sledovat na výsledcích měření směsí RZ s SP1 (obr. 13) a RV s SP1 i SP2 (obr. 15 a 16).

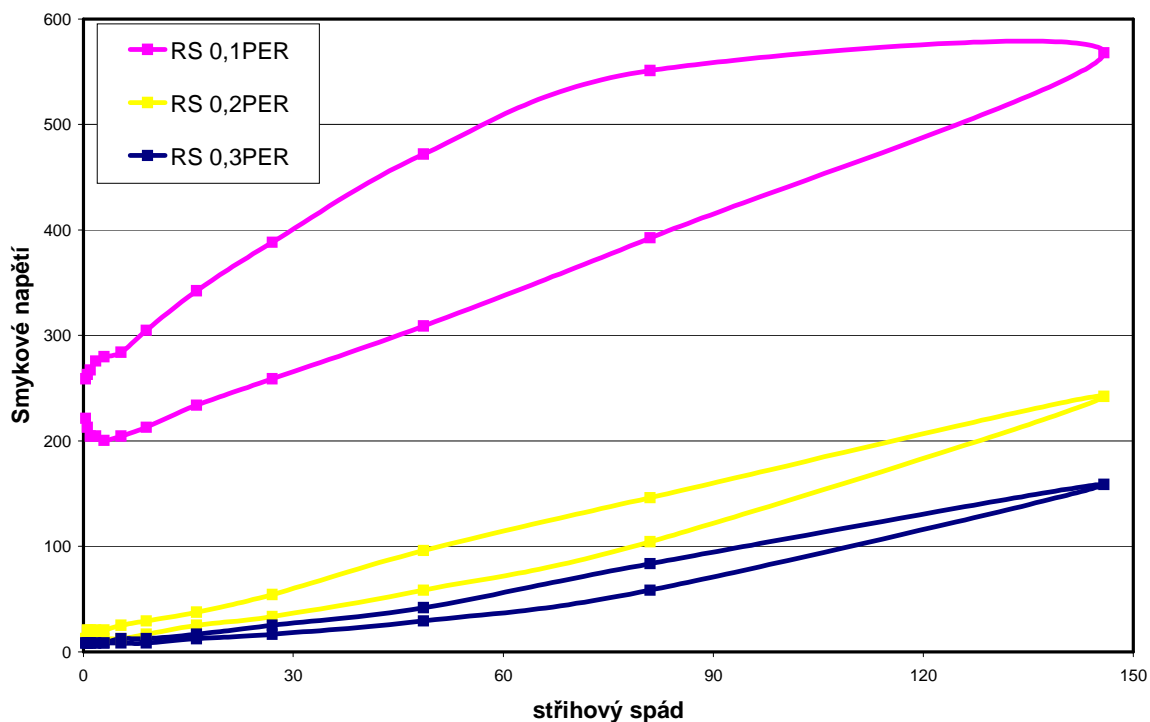
Dále lze z křivek zjistit, který ze dvou SP je pro modifikaci vhodnější. Např. u směsí RS, RZ a RV je vhodnější použít SP2. Pro modifikaci směsí RMe a RMi je vhodnější použít SP1.

Použitím širokého rozsahu otáček přístroje resp. stříhového spádu je možno odhalit tixotropní chování směsi RMi s SP2 (obr. 10).

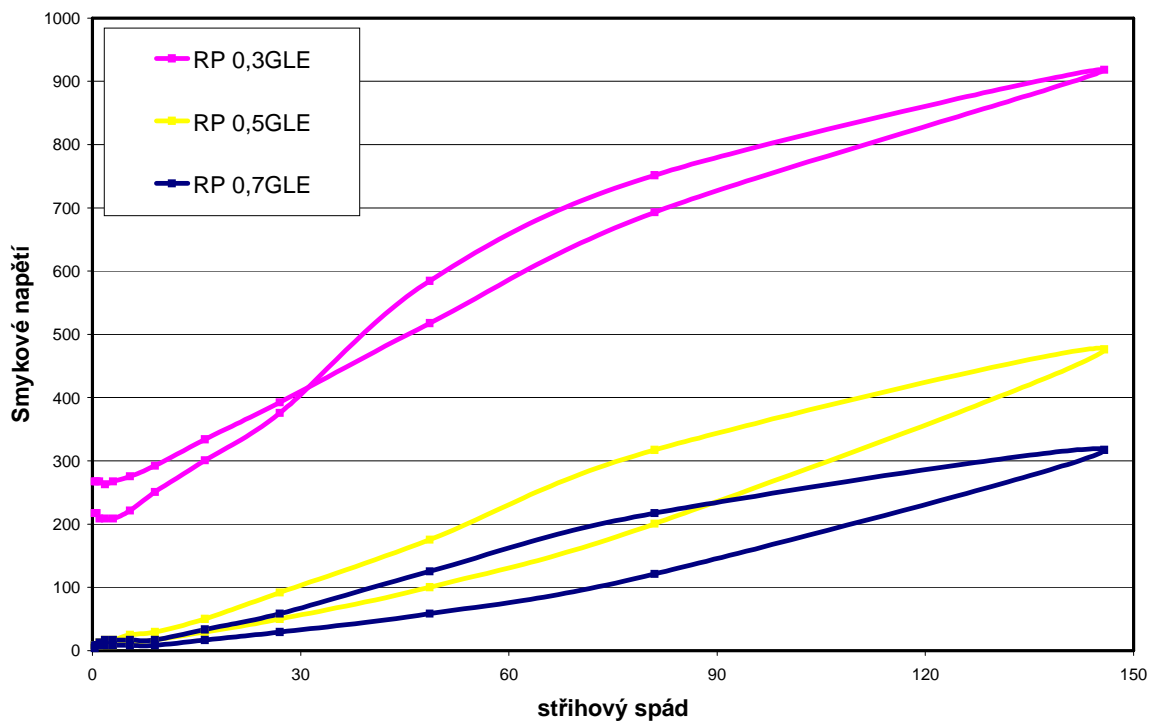
Výsledky měření (relativní hodnoty smykového napětí a stříhového spádu) na rotačním viskozimetru pomocí lopatkového míchadla jsou uvedeny na obr. 5-16.



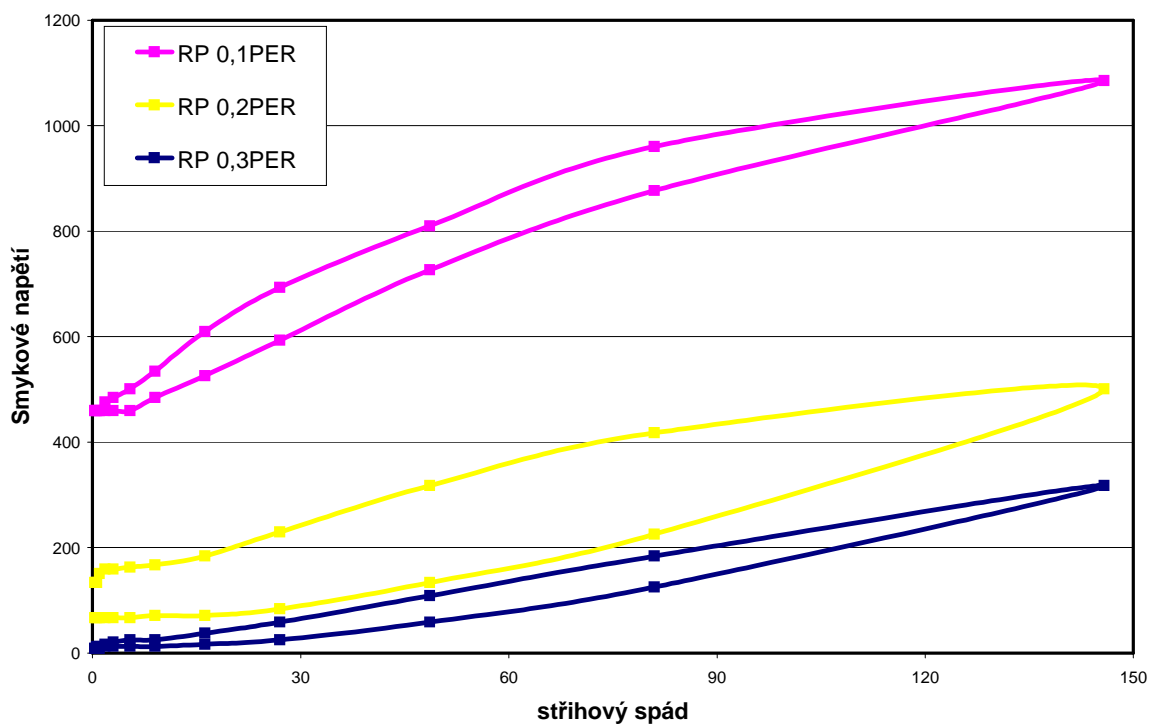
Obr. 5: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RS s SP1



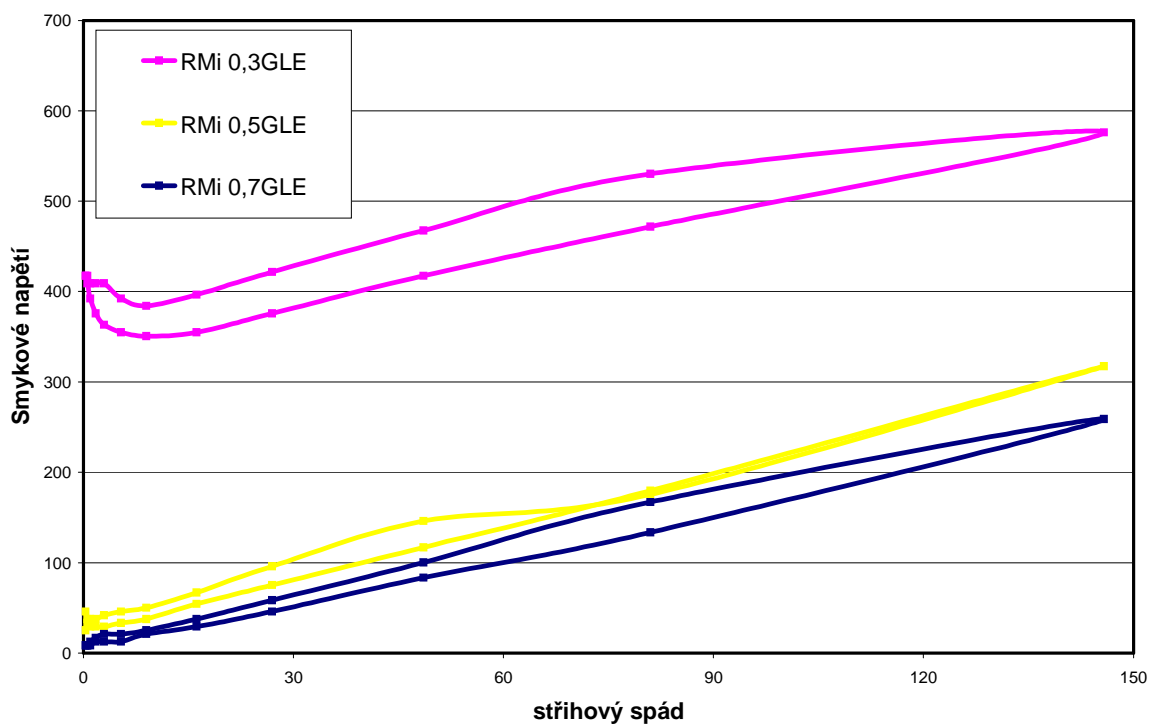
Obr. 6: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RS s SP2



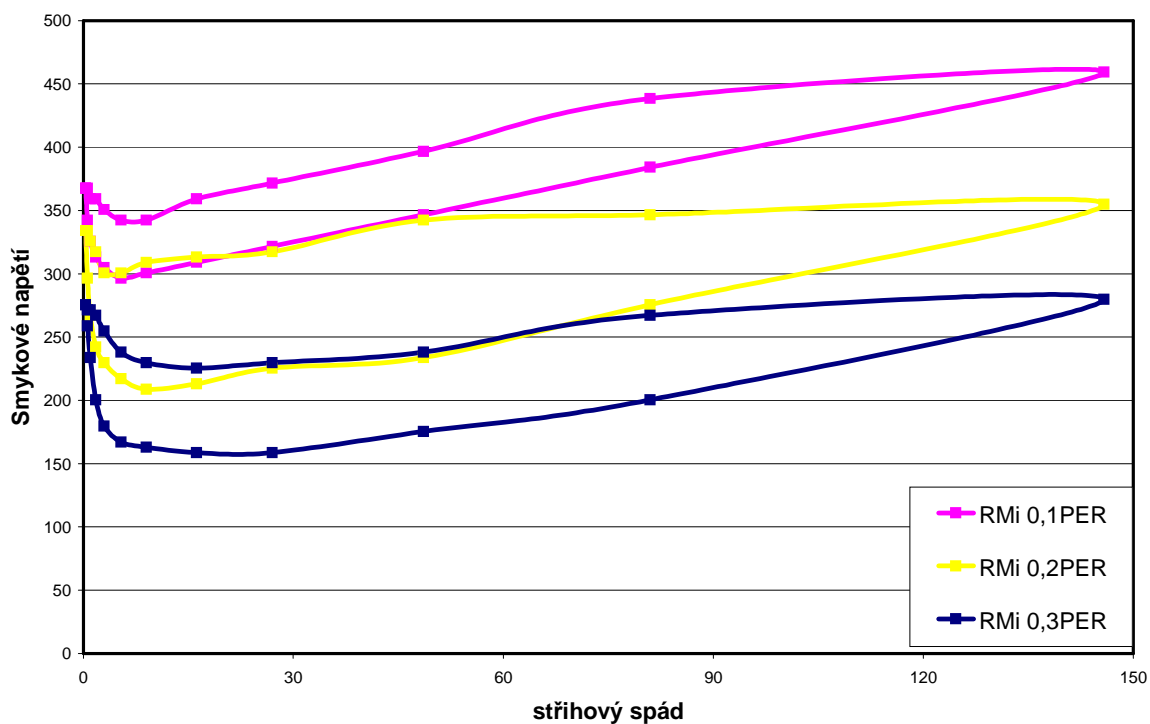
Obr. 7: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RP s SP1



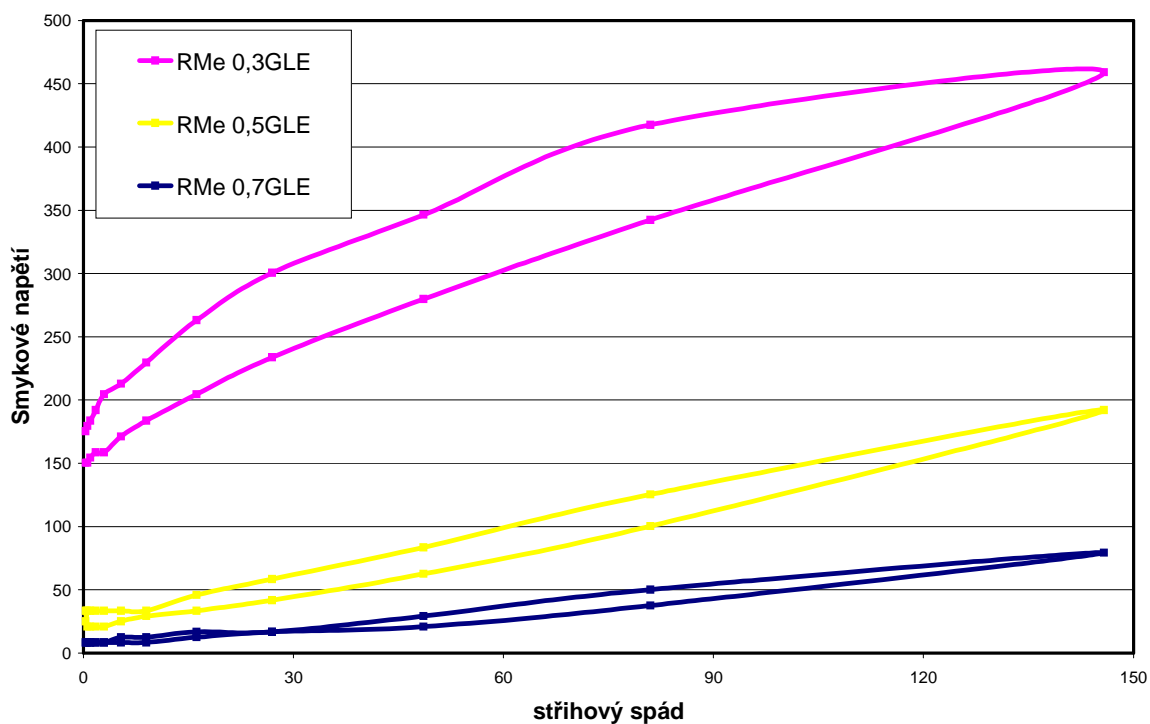
Obr. 8: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RP s SP2



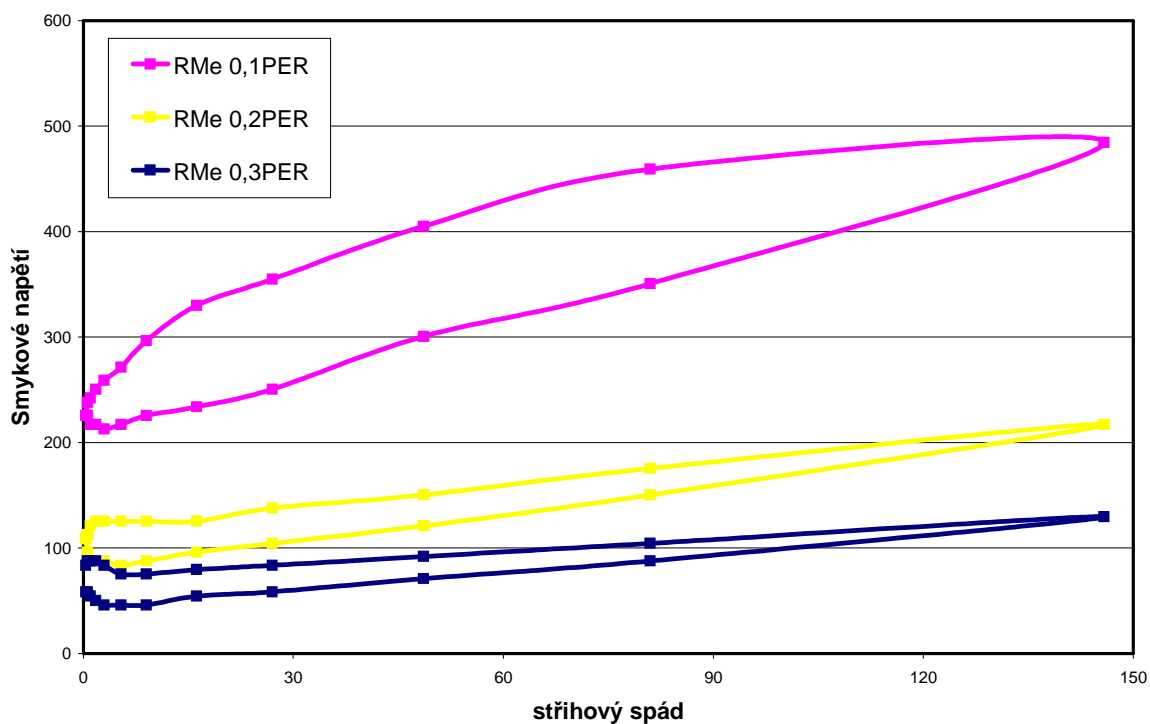
Obr. 9: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RMi s SP1



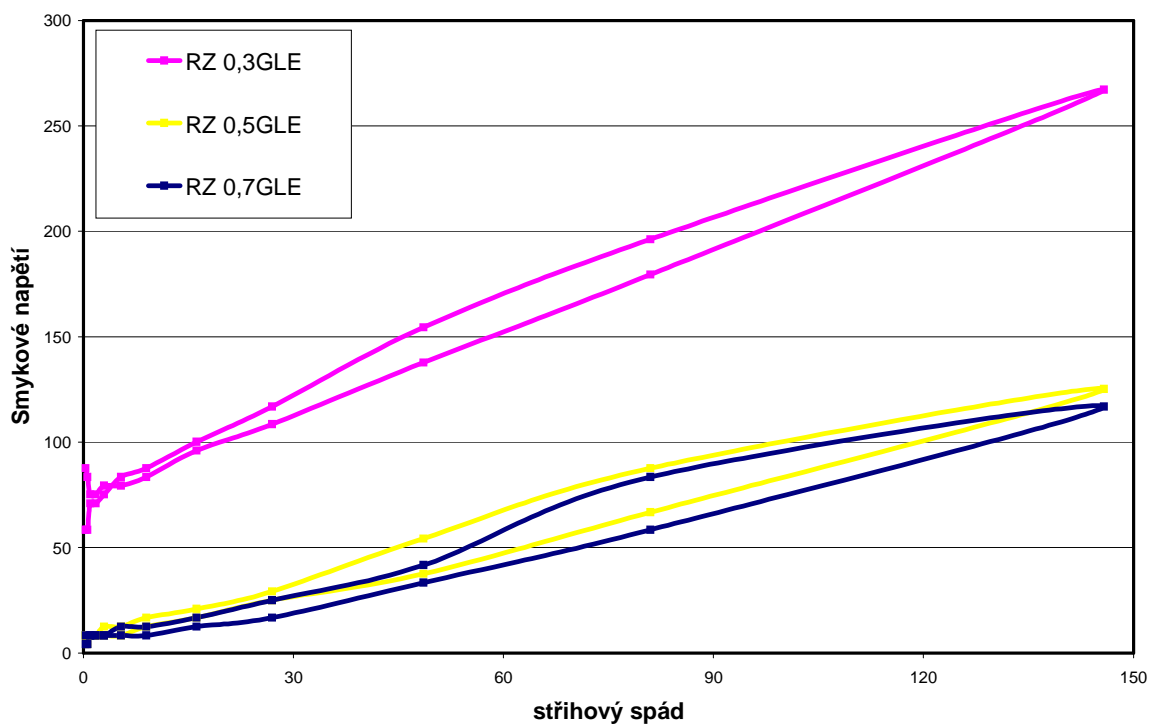
Obr. 10: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RMi s SP2



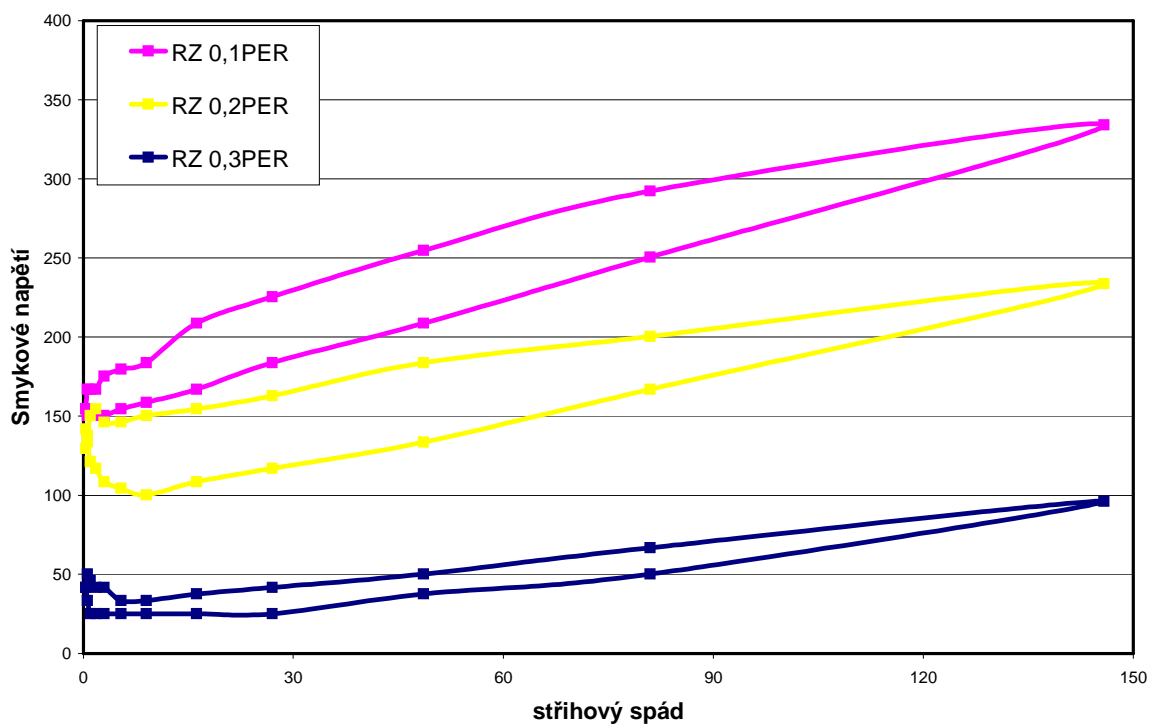
Obr. 11: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RMe s SP1



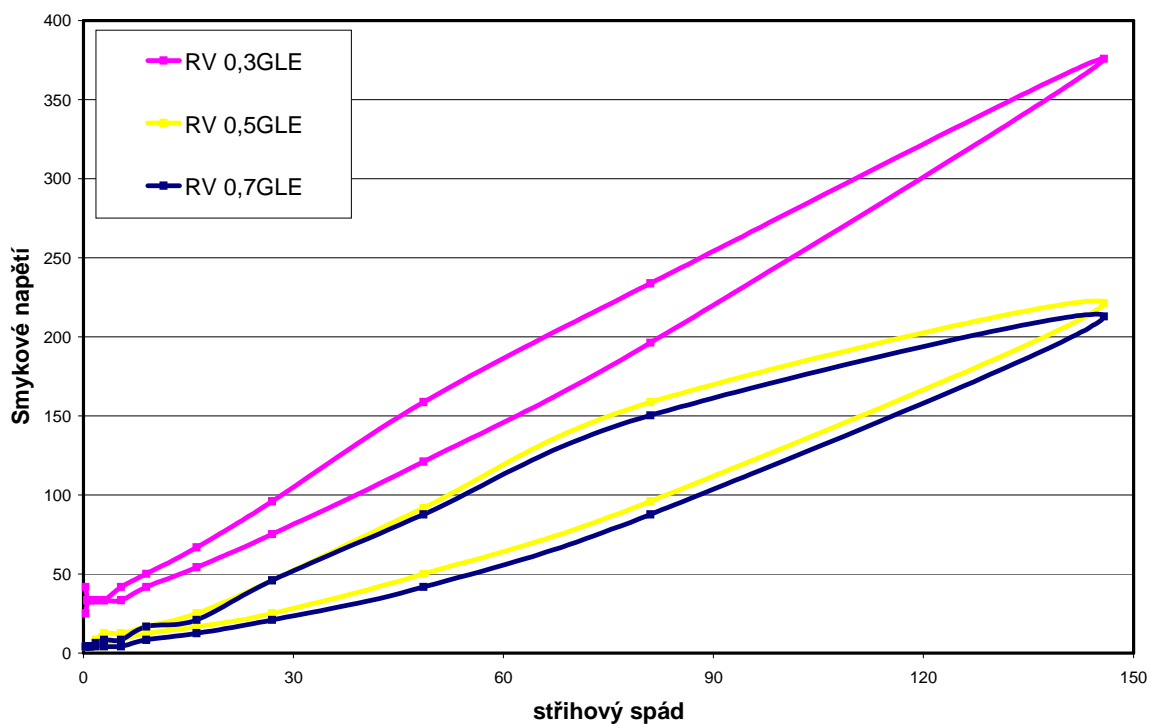
Obr. 12: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RMe s SP2



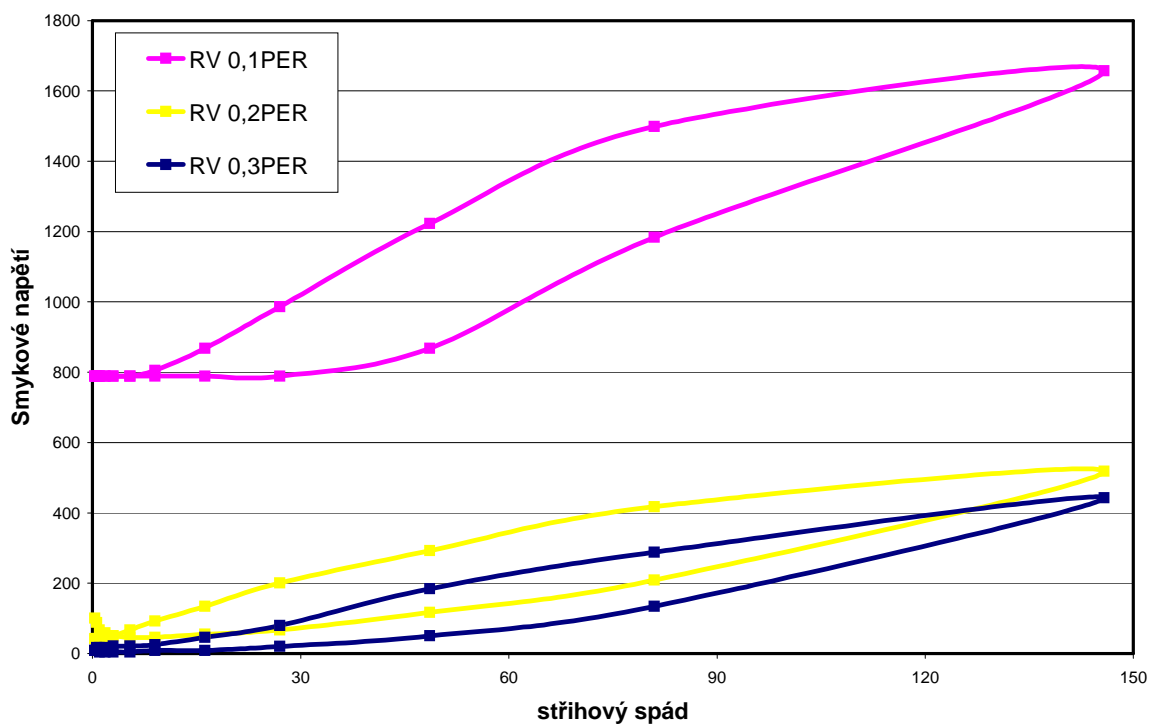
Obr. 13: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RZ s SP1



Obr. 14: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RZ s SP2



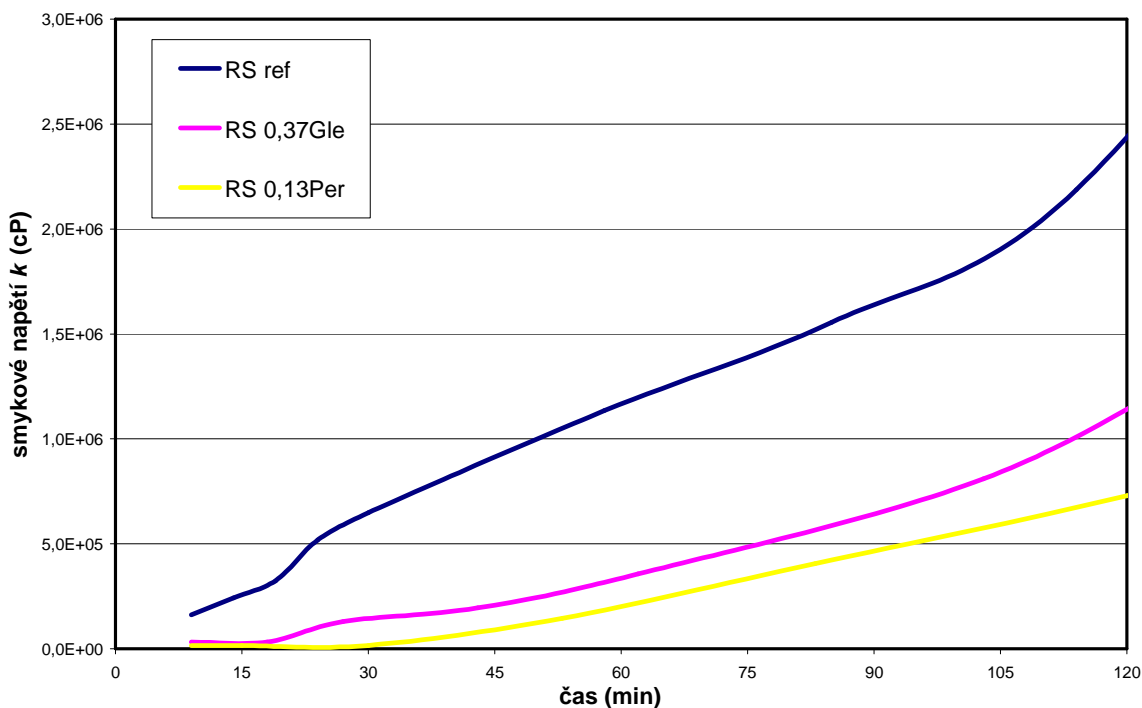
Obr. 15: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RV s SP1



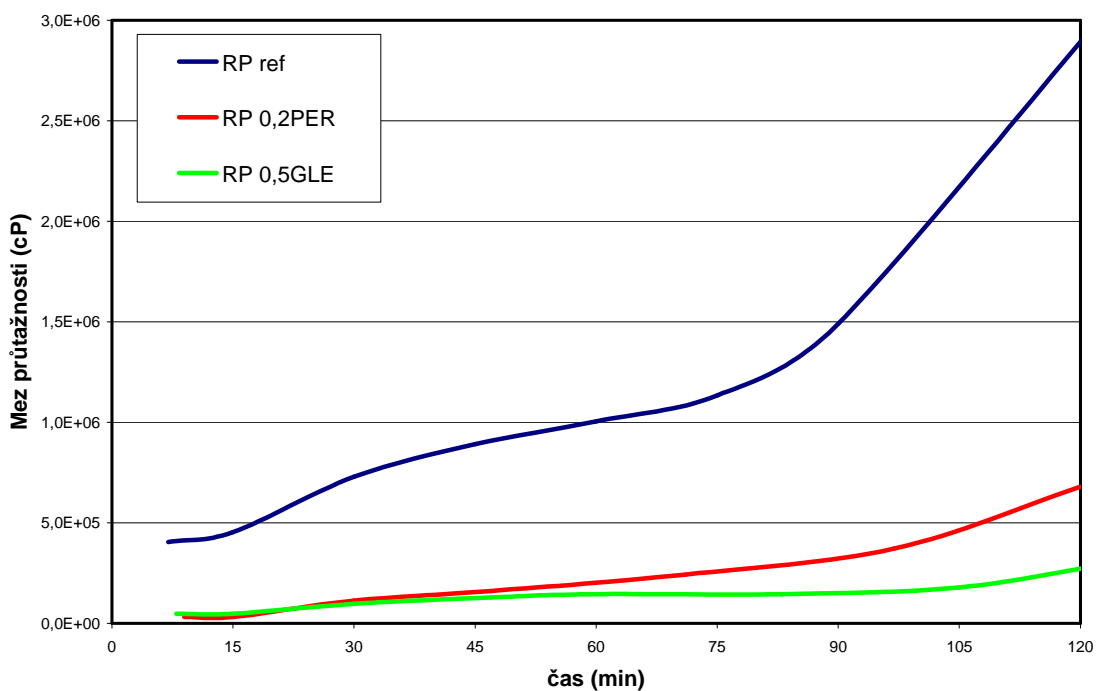
Obr. 16: Závislost smykového napětí na stříhovém spádu směsi RV s SP2

Mez průtažnosti v čase

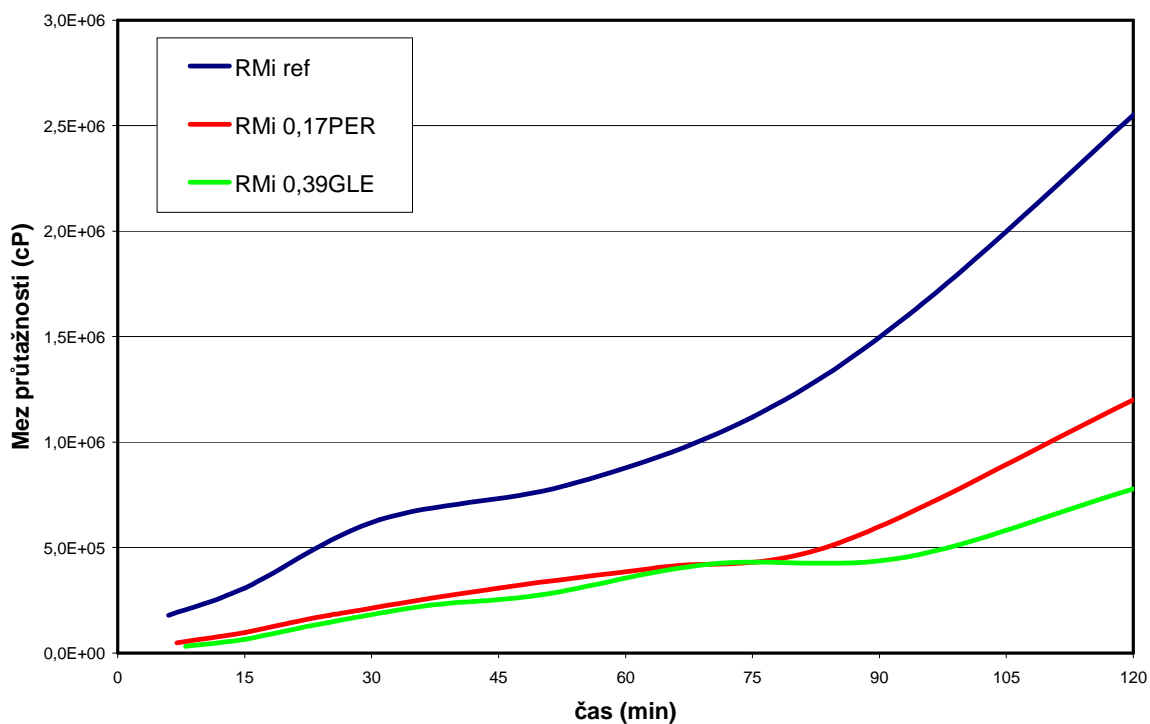
Pomocí měření meze průtažnosti v čase směsí s příměsemi modifikovaných oběma SP byly charakterizovány reologické vlastnosti v průběhu prvních 2 hodin (viz. obr. 17-22). To poskytuje základní představu o reologickém chování pastových směsí a zprostředkovaně o dynamice vzniku vazeb během tuhnutí. Praktickým výstupem je odhadnutí průběhu ztráty zpracovatelnosti.



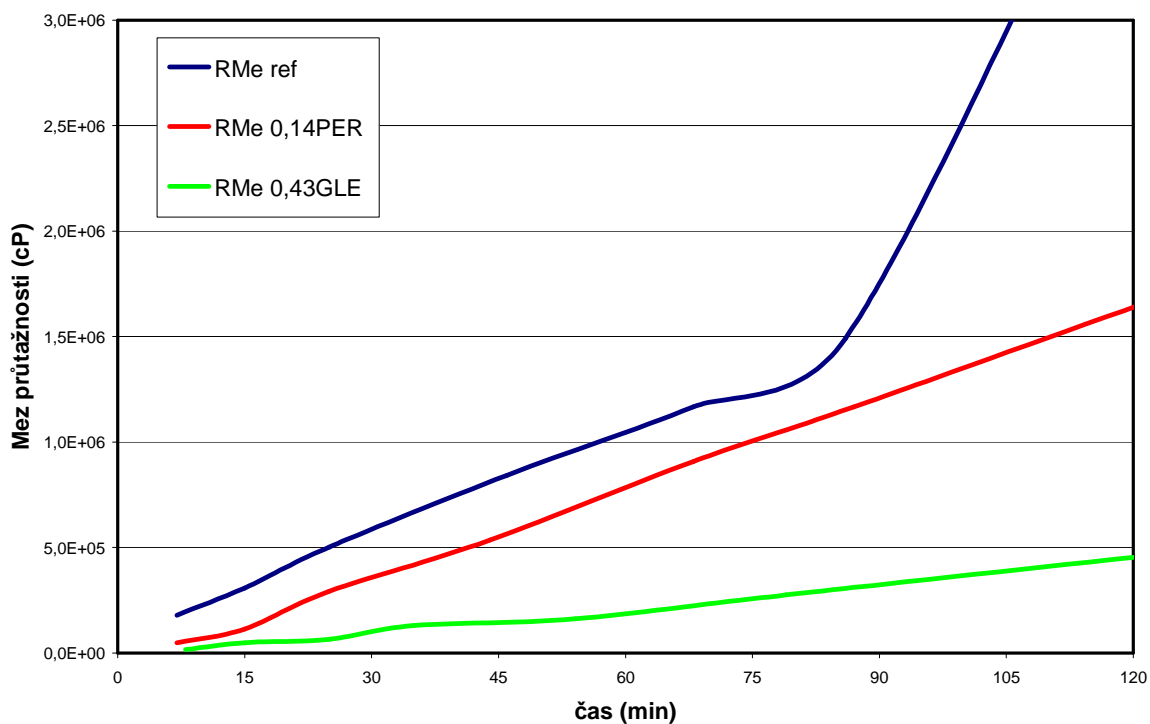
Obr. 17: Pasty RS + SP1 a SP2 – mez průtažnosti v čase



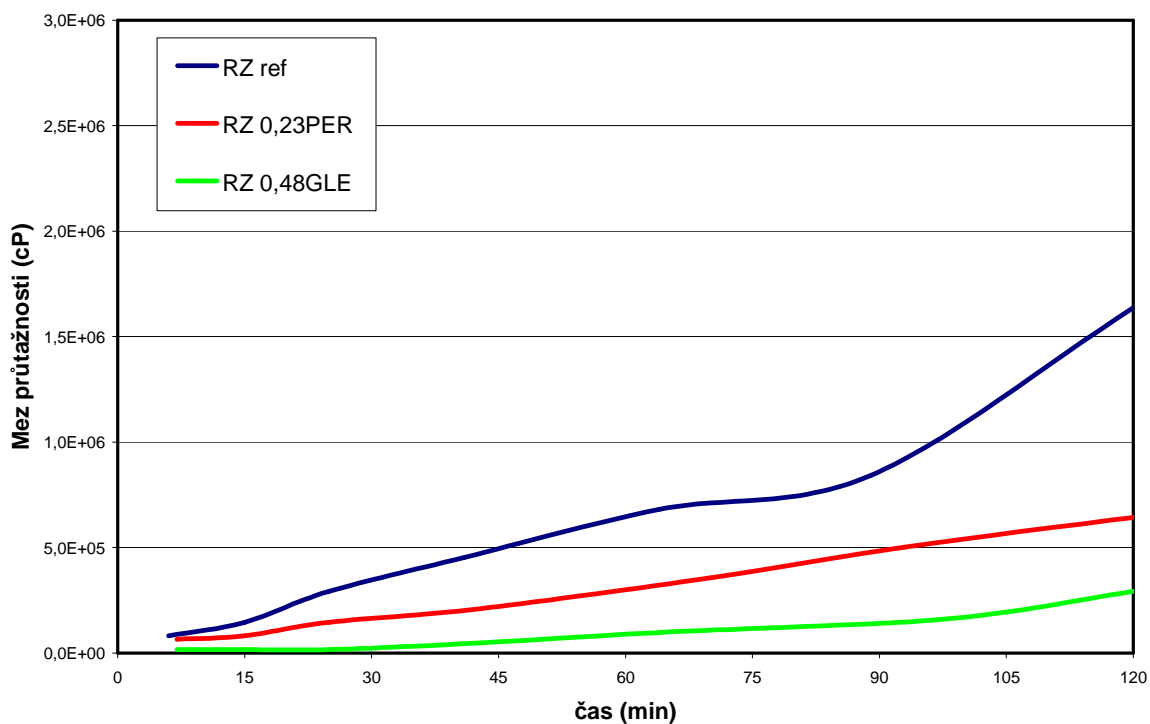
Obr. 18: Pasty RP + SP1 a SP2 – mez průtažnosti v čase



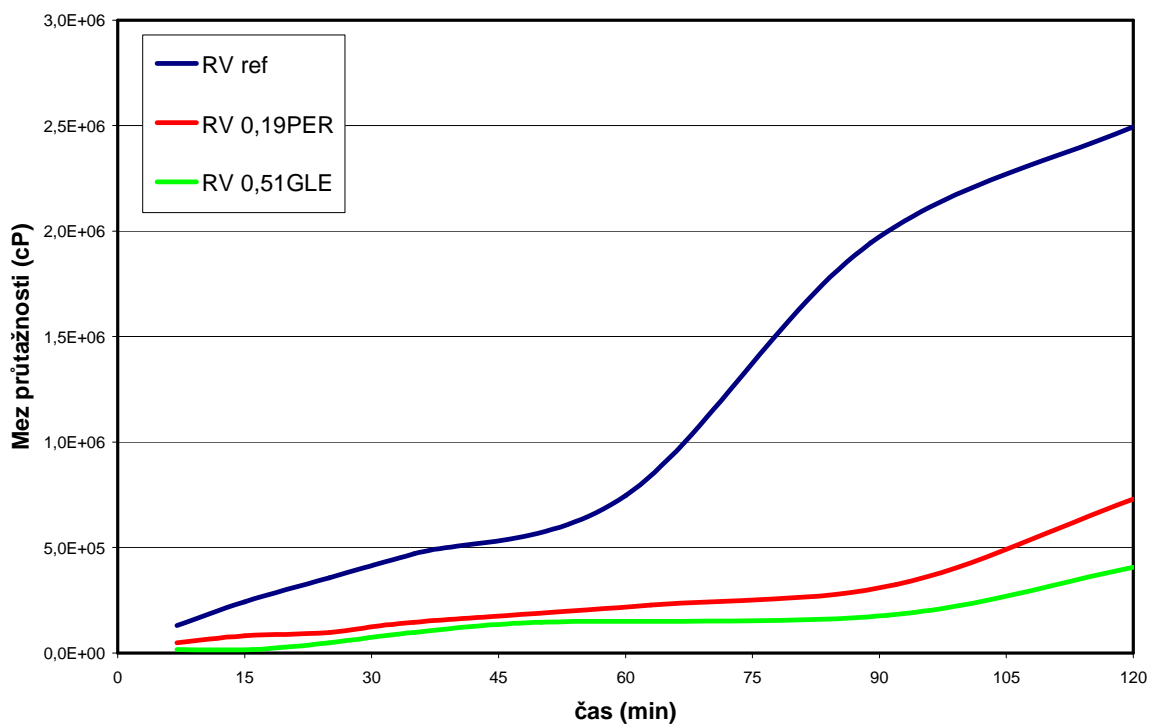
Obr. 19: Pasty RMi + SP1 a SP2 – mez průtažnosti v čase



Obr. 20: Pasty RMe + SP1 a SP2 – mez průtažnosti v čase



Obr. 21: Pasty RZ + SP1 a SP2 – mez průtažnosti v čase



Obr. 22: Pasty RV + SP1 a SP2 – mez průtažnosti v čase

Závěr

Reologická měření umožňují poměrně levně, rychle a jednoduše popsat vhodnost, dávku a chování SP v rámci čerstvých cementových směsí. Pomocí průběhu křivek ztráty zpracovatelnosti získaných metodou rozlití se prokázala kompatibilita SP1 a SP2 se zvolenými směsmi. Jednoduchou metodou byla popsána schopnost SP1 a SP2 deflokulovat cementové částice a byla získána představa o jejich dispergační schopnosti. Měření na rotačním viskozimetru umožnily vybrat pro každou směs vhodnější z dvojice SP. Přestože oba SP jsou pro všechny směsi použitelné, vhodnější pro směsi RMe a RMi je SP1 a pro směsi RS, RZ a RV je to naopak SP2. Pro směs RP jsou oba SP stejně vhodné. Pomocí křivek závislosti stříhového napětí na stříhovém spádu lze přibližně stanovit optimální dávku SP. Optimální dávka je taková, nad kterou již nedochází k výraznějšímu zlepšení zpracovatelnosti resp. poklesu stříhového napětí. Měření meze průtažnosti v čase nám odráží dynamiku vzniku vazeb a ukazuje velmi přesně průběh ztráty zpracovatelnosti během zvolené doby měření.

Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č. 1M06005.

Literatura

1. AÏTCIN P.-C.: High-Performance Concrete. Spon Press, a member of Taylor&Francis Group. New York 2005.
2. VERNET C.: Mécanismes chimiques d'interactions ciment-adjuvants, CTG Spa. Guerille Service Physico-Chimie du Ciment, Janv. 1995, 10 p.
3. JOLICOEUR C., NKINAMUBANZI, P.-C., SIMARD M.-A., PIOTTE M.: Progress in Understanding the Functional Properties of Superplasticizer in Fresh Concrete, ACI SP-148, 1994, pp. 63-88