

MĚŘENÍ HYDRATAČNÍHO TEPLA CEMENTU

Pavel Kasal ml., Martin Keppert

Článek popisuje izotermní kalorimetrickou zkoušku cementu, která se používá ke stanovení vývoje hydratačního tepla cementu a navíc poskytuje i cenné informace o rychlosti a mechanismu hydratace konkrétního cementu. V článku jsou kromě postupu zkoušky prezentovány a komentovány výsledky měření dnes zatím ještě běžně používaných cementů.

DETERMINATION OF THE HEAT OF HYDRATION OF CEMENT

The paper describes an isothermal calorimetry test, which is used for measure the heat of cement hydration. Furthermore, the paper provides a valuable information about the speed of the hydration and the mechanism of hydration of a specific cement. Apart from a description of the testing procedure, results of calorimetry measurements of types of cement which are still widely used today are presented.

Hydratační teplo je jednou ze základních charakteristik každého cementu. Je deklarováno výrobcem, přičemž v technickém listě výrobce standardně uvádí hodnotu změřenou po sedmi dnech hydratace. Tato hodnota představuje teplo uvolněné při reakci cementu s vodou – hydrataci. Znalost absolutní hodnoty hydratačního tepla i jeho vývoje je důležitá např. při návrhu receptur betonu pro masivní konstrukce, ale i pro betonování prováděné za nízkých, nebo naopak vysokých teplot prostředí. Pro měření hydratačního tepla existují tři standardní metody: rozpouštěcí metoda (EN 196-8), semiadiabatická metoda (EN 196-9) a izotermní vodivostní kalorimetrická metoda (EN 196-11). Všechny využívají určitý typ kalorimetru – obecně zařízení pro měření tepla – ale tím jejich podobnost končí. [1], [2], [3]

Rozpouštěcí metoda

Rozpouštěcí metoda je založena na určení rozdílu tepla uvolněného při rozpouštění vzorku nehydratovaného

(čerstvého) a hydratovaného cementu. Vzorek hydratovaného cementu se získá smísením 100 g cementu a 40 g vody; tato pasta je uložena při 20 °C po dobu 7 dní, poté následuje vlastní rozpouštěcí zkouška. Rozpouštění vzorků cementu se provádí pomocí směsi kyseliny fluorovodíkové (40%, 2 600 ml) a kyseliny dusičné (2 mol/dm³, 100 ml). Hodnota rozpouštěcího tepla jednotlivých vzorků se získá pomocí měření v adiabatickém kalorimetru, což je tepelně izolovaná nádoba s teploměrem a míchadlem, do níž je před zkouškou nalita směs kyselin, do které se postupně přidává vzorek cementu určený k rozpouštění. Při adiabatickém vedení reakce se předpokládá, že veškeré uvolněné rozpouštěcí teplo ohřeje obsah kalorimetru, tedy že je tepelná izolace kalorimetru dokonalá. Hodnota tepla se pak vypočte z nárůstu teploty v kalorimetru. Rozdíl rozpouštěcího tepla vzorku hydratovaného cementu a nehydratovaného cementu pak dle Hessova zákona odpovídá hydratačnímu teplu zkoumaného cementu. [1]

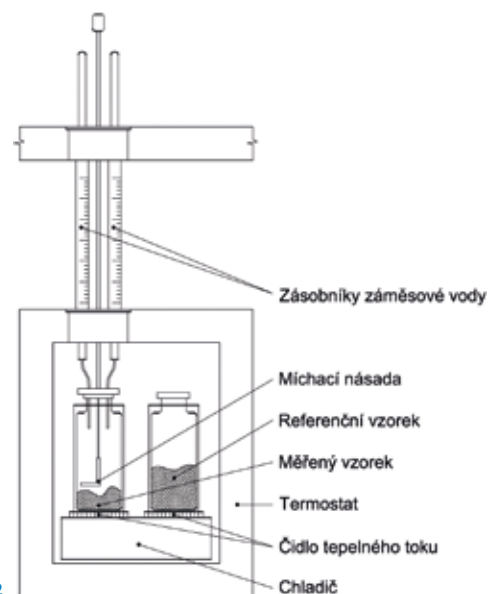
Semiadiabatická metoda

Semiadiabatická metoda, zvaná též Langavantova, je založena na přímém měření nárůstu teploty vzorku hydratujícího cementu. Měření se opět provádí v tepelně izolované nádobě, o níž však už nepředpokládáme, že je izolovaná dokonale, ale jen „napůl“, resp. semiadiabaticky. Měření se provádí na maltě dle EN 196-1, tedy směsi cementu, normalizovaného písku a vody. Vzorek malty o hmotnosti 1 575 g se vloží do kalorimetru a opět se měří vývoj teploty v čase. Langavantův kalorimetr se skládá ze dvou identických nádob – v jedné probíhá hydratace zkoumaného cementu, ve druhé je vzorek „dokonale hydratovaného cementu“ – tedy malta stará nejméně 12 měsíců. Vlastní měření pak spočívá v tom, že se měří rozdíl teploty mezi hydratujícím a „do-



1

1 Kalorimetr TAM Air (vpravo) připojený k počítači 2 Schéma kalorimetrické zkoušky 3 Dávkočavec vody s nasazenou ampulí cementu při vkládání do přístroje 4 Připravené vzorky cementu a dávky vody společně s referenčními vzorky



2

konale hydratovaným“ vzorkem, z něhož se vypočte hydratační teplo zkoumaného cementu. [2], [4]

Izotermní vodivostní kalorimetrická zkouška

Posledním možným způsobem stanovení hydratačního tepla cementu je izotermní vodivostní kalorimetrická metoda. Jak název napovídá, provádí se izotermicky – při konstantní teplotě (20 °C) – a principiálně je velmi jednoduchá. Vzorek cementu a voda se smíchají a měří se tepelný tok potřebný k tomu, aby se reagující směs udržela při dané teplotě 20 °C. Přístroj a metoda jsou detailněji popsány v dalších částech článku. Úvodem je možné poznamenat, že izotermní kalorimetr je dražší než (semi)adiabatické kalorimetry pro rozpouštěcí a Langavantuovu metodu, nicméně poskytuje o probíhající hydrataci více informací než jen hodnotu hydratačního tepla (v určený čas) a je univerzálnější – umožňuje studovat průběh hydratace různých cementů v čase nebo např. určit vhodný obsah SO_3 v daném cementu. Samotné provádění zkoušky není však nijak komplikované a při dodržování doporučeného normového postupu, použití vhodných pomůcek a opatrném zacházení se zkušební vzorkem cementu je dosaženo relevantního výsledku. Výsledkem zkoušky je křivka vývoje hydratačního tepla cementu v čase a samozřejmě celkové vyvinuté hydratační teplo za 7 dní od smíchání cementu s vodou. [3]

Izotermický kalorimetr

Kalorimetr, v kterém se měření provádí, si lze velice zjednodušeně představit jako velice přesnou a chytrou lednici na potraviny, ačkoliv vzhledo-

vě si tato dvě zařízení nejsou podobná. Z hlediska principu se však v obou případech jedná o tepelně izolovanou skříň, ve které se snažíme udržovat konstantní teplotu.

Pro prezentované zkoušky byl použit kalorimetr TAM Air od firmy TA Instruments, který má osm kanálů – měřících jednotek – a lze tedy měřit až osm vzorků najednou (obr. 1 a 2). Každá měřící jednotka se skládá z chladiče, do kterého jsou připojeny dvě komory pro vzorky, a čidla tepelného toku. V jedné komoře je umístěn vzorek, u kterého se stanovuje vývoj hydratačního tepla. Ve druhé komoře je umístěn vzorek referenční o stejné tepelné kapacitě, který však nevyvíjí žádné teplo, např. mletý křemen. Hydratační teplo ze zkoušeného vzorku cementu prochází přes čidlo tepelného toku do chladiče. To je zaznamenáno prostřednictvím změny napětí čidla u testovaného vzorku oproti vzorku referenčnímu. Čidla tepelného toku jsou schopna zachytit velice malé rozdíly teploty a teplo je navíc rychle odvedeno, aby byla zajištěna téměř konstantní teplota a tedy izotermní podmínky během zkoušky. [3]

Hnací silou přenosu tepla je teplotní gradient, logicky tedy během kalorimetrické zkoušky musí docházet k drobným změnám teploty, jak již bylo naznačeno výše. Vzhledem k tomu, že jsou tyto rozdíly velice malé a jsou průběžně vyrovnávány termostatem, jehož přesnost musí být minimálně 0,2 °C, může být zkouška nazvána izotermní. Vzhledem k vysokým požadavkům na přesnost se doporučuje umístění přístroje v místnosti s vyloučením přímého slunečního záření, kde je udržována teplota 20 °C ($\pm 0,5$ °C), což je zároveň zpravidla pracovní teplota uvnitř přístroje během kalorimetrické zkoušky. [3]

Postup zkoušky

Před zahájením měření je třeba připravit vzorek cementu a referenční vzorek. Normou doporučená hmotnost vzorku cementu je 3 až 10 g, vzorek o hmotnosti cca 4 g je z hlediska provádění zkoušky optimální. Pro záměs je doporučeno použít destilovanou vodu a hodnotu vodního součinitele 0,4. Vzorek cementu je připraven do ampule, na kterou je nasazen dávkovač vody, který je podobný injekční stříkačce (obr. 3). Tato speciální pomůcka umožňuje do cementu v ampuli jednoduše přidat předem navážené množství vody a promíchat ji s cementem přímo v kalorimetru během probíhajícího měření. [3]

Hmotnost referenčního vzorku je stanovena tak, aby jeho tepelná kapacita byla rovna tepelné kapacitě zkoušeného vzorku (cementu a vody). Běžně se jako referenční vzorek používá křemičitý písek. Hmotnost vzorků by měla být stanovena s přesností na 0,01 g. (obr. 4)

Po přípravě se vzorky vloží do přístroje a vyčká se přibližně 24 h na ustálení teplot, poté je možné zahájit zkoušku. Ihned po začátku měření se pomocí dávkovače přidá do cementu voda a vzorek se též pomocí dávkovače promíchá. Normou doporučená doba míchání je 60 s, tato doba je i v praxi pro správné promíchání vzorku s vodním součinitelem 0,4 dostatečná. Měření následně probíhá 7 dní. Důvod pro tuto normou doporučenou dobu měření 7 dní vyplývá z hodnot tepelných toků hydratačního tepla cementu, jež jsou po sedmi dnech už velice blízké nule, přibližně se jedná o desetiny či setiny mW/g. Naměřená data by se měla zaznamenávat alespoň jednou za 30 s. Každé měření by

3



4





5

se mělo opakovat dvakrát a výsledkem je průměr obou měření. (obr. 5) [3]

Výsledkem zkoušky je křivka tepelného toku [mW/g] zkoušeného cementu v čase. Její integraci získáme hydratační teplo vyprodukované cementem o hmotnosti 1 g za 7 dní, v případě potřeby i za jiný časový úsek.

Vývoj hydratačního tepla

Vývoj hydratačního tepla a průběh souvisejících chemických procesů během zkoušky lze dobře popsat na jedné z výsledných křivek cementu CEM I 42,5 R. Tento typ cementu by měl dle normy EN 197-1 obsahovat minimálně 95 % portlandského slínku. Zbylou část pak tvoří zejména síran vápenatý (CaSO_4), který je přidáván kvůli regulaci tuhnutí a tvrdnutí. Zajišťuje tedy, že ihned po smíchání cementu s vodou nedojde ke ztrátě zpracovatelnosti. Slínek tvořící převážnou část zmíněného cementu se skládá zjednodušeně řečeno ze dvou kalciumsilikátů (C_3S a C_2S), dvou kalciumaluminátů (C_3A , C_4AF) a malého množství oxidu vápenatého (CaO)

a oxidu hořečnatého (MgO). Poměr zastoupení slínekových minerálů je přibližně 80 % kalciumsilikátů a 20 % kalciumaluminátů. [5], [6], [7]

Hydratace cementu se zpravidla rozděluje na tři fáze: indukční perioda, tuhnutí a tvrdnutí. Průběh popisuje zjednodušeně obr. 6 na kalorimetrické křivce zmíněného cementu. [8]

Na tomto místě je vhodné předeslat, že mechanismus hydratace cementů na bázi portlandského slínku není doposud plně popsán a tento článek si rozhodně nečiní ambici toto učinit. Nicméně pokládáme za užitečné stručně nastínit, jaké procesy v systému probíhají a jak pravděpodobně ovlivňují proměnlivou intenzitu vývoje hydratačního tepla cementu s obsahem portlandského slínku.

Indukční perioda

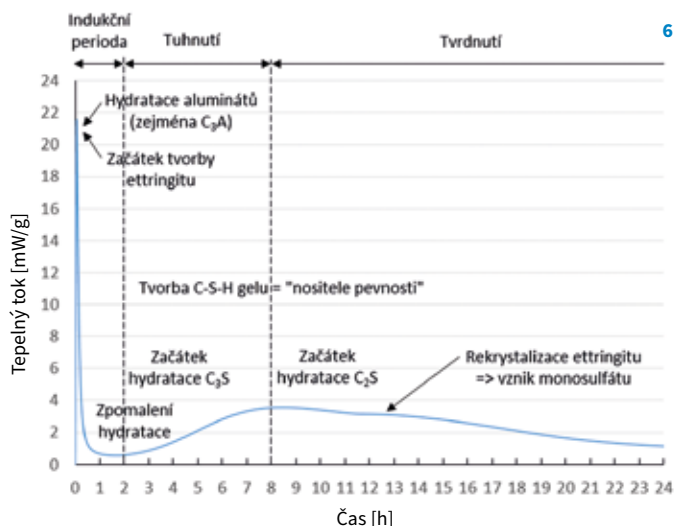
Několik vteřin po smíchání cementu s vodou dochází k hydrataci kalciumaluminátů, nejprve C_3A a následně C_4AF , a nastává velmi intenzivní vývoj tepla, který ovšem během několika jednotek minut téměř ustane (obr. 6). Za pozorovaný intenzivní vývoj tepla je odpovědná zejména rychlá hydratace C_3A na ettringit, nebo obecněji AFt fáze, příp. C-A-H hydráty. Bez přidání regulátoru tuhnutí a tvrdnutí – CaSO_4 – do cementu, tedy pokud by v systému nebyly přítomné síranové ionty, došlo by k rychlému ztuhnutí směsi. Retardační efekt síranů na hydrataci C_3A je tradičně vysvětlován tvorbou tzv. ettringitové bariéry zpomalující další rozpouštění a hydrataci

slínku. Pomocí elektronové mikroskopie bylo ukázáno, že ettringit na povrchu slínku netvoří souvislou vrstvu.

Retardační mechanismus síranových iontů je dnes vykládán tak, že rozpouštění C_3A (i jiných minerálů) neprobíhá rovnoměrně na celém povrchu, ale pouze na vhodných – reaktivních místech. Pokud jsou v kapalně fázi síranové ionty přítomné, dochází k jejich adsorpci na reaktivních místech a rozpouštění C_3A (a hydratace) se výrazně zpomalí. K podobnému prudkému a časově omezenému vývinu hydratačního tepla dochází i při hydrataci čistého C_3S , bez přítomnosti C_3A a síranů. Zde se rychlá inhibice hydratace vysvětluje pomalejším rozpouštěním C_3S v roztoku, v němž roste koncentrace vápenatých iontů, a tedy klesá „hnací síla“ pro rozpouštění alitu (na počátku je koncentrace Ca^{2+} v roztoku nulová a hnací síla rozpouštění C_3S je tedy vysoká). Tomuto vysvětlení se také říká geochemický princip, protože stejně je řízena i rychlost rozpouštění minerálů v geochemických procesech. Už po prvním kontaktu vody a alitu vznikají zárodky C-S-H hydrátů, které jsou známy jako tzv. nositelé pevnosti, tvoří ovšem kompaktní vrstvu obalující zrno a nebrání průběhu hydratace. [8] až [11]

Fáze tuhnutí

Indukční perioda po 2 až 3 h končí a pozorujeme fázi tuhnutí směsi, tedy přechod cementové pasty do tuhého skupenství v důsledku dalšího rozvoje reakce. Je to doprovázeno nárůstem



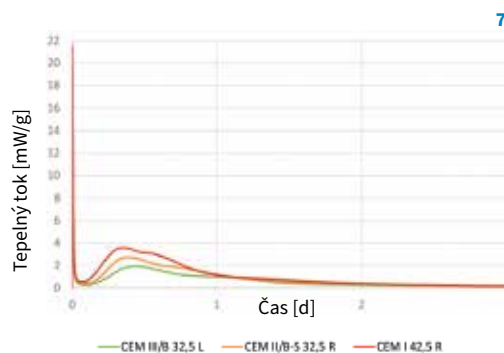
6

5 Probíhající měření čtyř vzorků v kalorimetrickém přístroji

6 Vývoj hydratačního tepla cementu (CEM I 42,5 R)

7 Porovnání vývoje hydratačního tepla tří druhů cementů

5 Measurement in process of four cement samples in the calorimetry apparatus 6 Development of the heat of hydration of a cement (CEM I 42,5 R) 7 Comparison of developments of heat of hydration of three cement types



7

Tab. 1 Porovnání hydratačního tepla za 7 dní u zkoušených cementů

Tab. 1 Comparison of the heat of hydration after 7 days for the cement types tested

Druh cementu		CEM I 42,5 R		CEM II/B-S 32,5 R		CEM III/B 32,5 L
		Radotín	Mokrá	Radotín	Mokrá	Mokrá
Cementárna						
Q_T dle EN 196-8 (technický list)	[J/g]	335,0	311,0	275,0	243,0	211,0
Q_T dle EN 196-11 (měřeno)	[J/g]	323,5	298,9	259,2	257,5	195,5
ΔQ_T	[J/g]	11,5	12,2	15,9	-14,5	15,6
ΔQ_T	[%]	3,4	3,9	5,8	-6,0	7,4

tepelného toku, což je způsobené zejména rychlou hydratací C_3S na $C-S-H$. Intenzivní vývoj tepla po konci indukční periody do cca 24 h se také nazývá hlavní hydratační pík. Dosud není úplně přesně popsáno, proč indukční perioda přechází v intenzivní hydrataci, ale zřejmě se jedná o pokračování geochemického principu. Ten lze chápat takto: na konci indukční periody je roztok velmi chudý na křemičitanové ionty, ale relativně bohatý na vápenaté ionty (poměr Ca/Si je v $C-S-H$ nižší než v C_3S), což rozpouštění C_3S blokuje. Pokud však koncentrace vápenatých a hydroxidových iontů v roztoku dosáhne určité úrovně, začíná z roztoku krystalizovat portlandit $Ca(OH)_2$. A to je právě okamžik, kdy indukční perioda končí a rozjíždí se intenzivní hydratace alitu a roste vývin tepla. Pravděpodobně tedy pokles koncentrace Ca^{2+} v roztoku (kvůli krystalizaci $Ca(OH)_2$) znovu nastartuje rychlejší rozpouštění alitu a intenzivní tvorbu $C-S-H$ hydrátů. [8] až [11]

Fáze tvrdnutí

Ve fázi tvrdnutí hydratace stále pokračuje a začíná hydratovat i C_2S . Situace se opět mění – tepelný tok začíná klesat, hydratace zpomaluje. Během poklesu dochází také k rekrystalizaci ettringitu na monosulfát, kdy se uvolňuje další hydratační teplo. Tento proces je dobře viditelný i na změně tvaru křivky (obr. 6 – krátce po 11 h od smíchání cementu s vodou), kdy se pokles vývoje hydratačního tepla krátce zpomalí. Následně už tepelný tok hydratačního tepla kle-

sá a probíhá dozrávání. K tomu zřejmě přispívá zejména pokrytí povrchu zrn cementu vrstvou „vnějších“ hydrátů, která omezuje další rozpouštění a hydrataci slíkových minerálů. Během vstupné větve hlavního hydratačního píku vznikají „vnitřní“ hydráty a tepelný tok postupně klesá. Pokles hodnoty tepelného toku blízko k nule neznamená, že by se hydratace úplně zastavila, ale tepelný výkon je tak malý, že se dostane do oblasti „šumu měření“, proto nemá valný smysl provádět kalorimetrické měření na cementových systémech v čase, kdy se hodnota tepelného toku blíží nule. [8] až [11]

Vyhodnocení výsledků

Na obr. 7 je porovnání vývoje hydratačního tepla tří druhů cementů, které mají dle normy EN 197-1 [5] následující obsah slínku (bez síranu vápenatého):

- CEM I 42,5 R (> 95 % slínku),
- CEM II/B-S 32,5 R (65 až 79 % slínku),
- CEM III/B 32,5 L (20 až 34 % slínku).

V obou případech cementů s nižším obsahem slínku je slínek nahrazen vysokopecní struskou.

Je zde viditelný rozdíl ve vývoji hydratačního tepla. CEM I 42,5 R dosahuje maximálního tepelného toku 3,55 mW/g, zatímco CEM III/B 32,5 L dosahuje téměř poloviční hodnoty – 1,92 mW/g. Porovnání celkového hydratačního tepla vyvinutého za 7 dní zobrazuje tab. 1, v níž jsou jak výsledky stanovené izotermní kalorimetrií (dle EN 196-11), tak i hodnoty uvede-

né v technických listech cementů, které byly získány rozpouštěcí metodou (dle EN 196-8). Rozdíly mezi výsledky jednotlivých metod jsou nevýznamné a lze je v běžné praxi zanedbat. [1], [3]

Závěr

Izotermní vodivostní kalorimetrická metoda je velmi vhodná pro přesné měření vývoje hydratačního tepla cementu. Její provedení v případě dostupnosti potřebného vybavení je jednoduché a v souladu s EN 196-11 [3] zabere přibližně 8 dní. Výsledkem zkoušky je informace o vývoji hydratačního tepla, resp. graf vývoje hydratačního tepla v čase a jeho celkové množství za 7 dní. Tyto informace o hydratačním teple jsou velmi užitečné např. při návrhu betonových směsí pro masivní konstrukce, kde je zpravidla nezbytné používat cementy s nízkým vývojem hydratačního tepla kvůli omezení maximálních teplot a teplotních rozdílů v konstrukci za účelem předcházení vzniku trhlin od teplotních napětí.

Zkoušky cementu byly prováděny v rámci grantu SGS21/041/OHK1/1T/11.



Ing. Pavel Kasal ml.
Doka GmbH
pavel.kasal@doka.com



doc. Ing. Martin Keppert, Ph.D.
Fakulta stavební ČVUT v Praze
Katedra materiálového inženýrství a chemie
martin.keppert@fsv.cvut.cz

Článek byl posouzen odborným lektorem.
The article was reviewed.

Zdroje:

- [1] EN 196-8. *Methods of testing cement: Part 8: Heat of hydration - Solution method*. Brussels: European Committee for Standardization.
- [2] EN 196-9. *Methods of testing cement: Part 9: Heat of hydration - Semi-adiabatic method*. Brussels: European Committee for Standardization.
- [3] EN 196-11. *Methods of testing cement: Part 11: Heat of hydration - Isothermal Conduction Calorimetry method*. Brussels: European Committee for Standardization.
- [4] EN 196-1. *Methods of testing cement: Part 1: Determination of strength*. Brussels: European Committee for Standardization.
- [5] EN 197-1. *Cement: Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. Brussels: European Committee for Standardization.
- [6] COLLEPARDI, M. *The New Concrete*. 2nd ed. Lancenigo, Italy: Grafiche Tintoretto. ISBN 9788890377723.
- [7] PYTLÍK, P. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM. Učebnice (VUTIUM). ISBN 80-214-1647-5.
- [8] PAVLÍKOVÁ, M., PAVLÍK, Z., HOŠEK, J. *Materiálové inženýrství I. 2., přeprac. vyd.* Praha: ČVUT. ISBN 978-800-1049-327.
- [9] SCRIVENER, K., NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*. 41(7), 651–665. ISSN 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.026.
- [10] SCRIVENER, K., OUZIA, A., JUILLAND, P., KUNHI MOHAMED, A. Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cement and Concrete Research*. 124. ISSN 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105823.
- [11] SCRIVENER, K., JUILLAND, P., MONTEIRO, P. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 78, 38–56. ISSN 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.025.