

## KONZISTOMETR PRO SLEDOVÁNÍ TUHNUTÍ ANORGANICKÝCH POJIV

VLADIMÍR ŠATAVA, OTAKAR VEPŘEK, VÁCLAV PUMPR

*Katedra technologie silikátů VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha*

Došlo 21. 6. 1982

*Je popsán přístroj a metodika pro studium časového průběhu tuhnutí a nárůstu pevnosti pojiv. Jejím principem je měření odporu, který zkoušený materiál klade vtláčování jehly. Obraz o procesu zpevňování pojiva dává časová závislost tohoto odporu konstruovaná z diskrétních měření.*

*Metoda je vhodná zejména pro vyšetřování vlivu charakteru pojiva, teploty, příměsí a jiných faktorů. Dovoluje rozlišit, zda studovaný faktor ovlivňuje dobu zpracovatelnosti, rychlost nárůstu pevnosti a v některých případech, např. u sádry, i dosažitelnou pevnost pojiva. Oproti metodám dosud používaným má popsaná metoda výhodu malé spotřeby vzorku.*

### ÚVOD

Pro praktické použití pojiv je jednou z nejdůležitějších veličin doba, po kterou si pojivo zachovává charakter plastické či viskózní hmoty a po jejímž uplynutí se jeho charakter počiná měnit na hmotu pružnou a křehkou. K stanovení této veličiny byla vypracována řada způsobů, založených na měření reologických vlastností [1], [2], [3], [4]. Z reologického hlediska je však chování anorganických pojiv (tj. suspenzí maltovin ve vodě) velmi složité a ještě nesnadnější je vystihnout exaktně změnu tohoto chování v průběhu tuhnutí a nárůstu pevnosti.

Obvykle se spokojujeme zjednodušeným modelem, reprezentovaným Binghamovou hmotou, jejíž charakter vystihuje graf na obr. 1. Předpokládáme, že takový materiál se do jistého napětí, daného mezi toku ( $\theta$ ) chová jako pevný, při překročení meze toku klade deformaci viskózní odpor ( $\eta_{pl}$ ). Proces tuhnutí pojiva lze pak vystihnout časovým nárůstem meze toku.

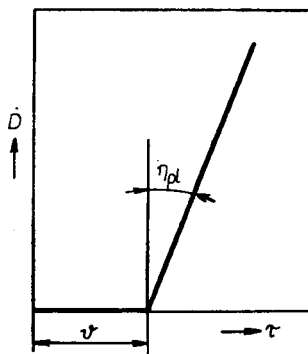
Pro praxi je však i toto měření příliš zdouhavé. Při posouzení změn reologického chování pojiv, doprovázejících zpevňování, se obvykle spokojujeme stanovením dvou časových intervalů, měřených od okamžiku smíchání maltoviny s vodou, po kterých pojivo dosáhne jistých hodnot meze toku, definovaných konvenčním způsobem měření, nejčastěji Vicatovou jehlou [2]. Doba, po kterou zůstává pojivo dobře tvarovatelné, tj. jeho mez toku nepřekročí jistou konvenčně definovanou hodnotou  $\theta_1$  definuje počátek tuhnutí. Okamžik, kdy pojivo dosáhne jistou, rovněž konvenčně definovanou hodnotu meze toku  $\theta_2 > \theta_1$  tuhnutí ukončuje a časový interval  $t(\theta_2) - t(\theta_1)$  označujeme jako dobu tuhnutí.

Vicatův způsob má výhodu snadného provedení, avšak pro řadu účelů poskytuje nedostačující informace. Kromě toho vyžaduje značné množství zkoumaného materiálu ( $\approx 100$  g maltoviny), což při laboratorně připravovaných vzorcích, např. pro studie chování čistých slínekových minerálů, naráží na velké nesnáze. Velká spotřeba vzorku je zásadním nedostatkem i dalších reologických metod [3], [4], používaných pro studium procesu tuhnutí.

V naší práci popíšeme metodu, která tuto nevýhodu nemá a přitom poskytuje o časovém procesu zpevňování pojiv dokonalejší obraz. Její princip jsme popsali již dříve [5], ukážeme však několik možností aplikace a popíšeme zdokonalenou konstrukci snadno dostupnou každé maltovinářské laboratoři.

## PRINCIP MĚŘENÍ

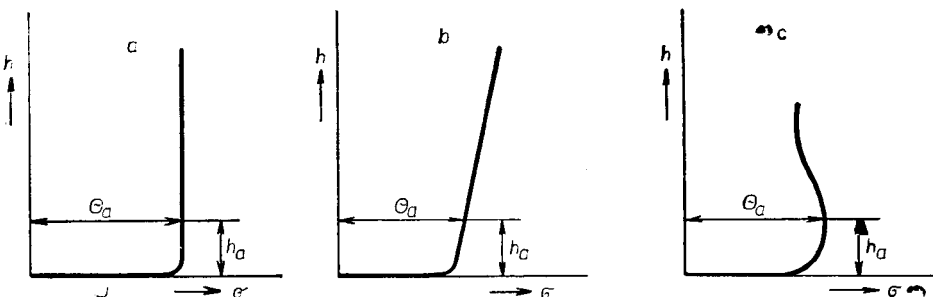
Naše zařízení umožňuje registrovat závislost hloubky ( $h$ ) vpichu ocelové váleové jehly (o vhodné ploše průřezu nejčastěji  $1 \text{ mm}^2$ ) do tuhnutí pojiva na zatížení  $\sigma$ . U ideální Binghamovy hmoty by tuto závislost vystihoval graf na obr. 2a, z něhož by bylo snadné odečíst veličinu  $\Theta$ , která bude závislá na mezi toku. Poněvadž chování pojiv je složitější než Binghamův model a při našem způsobu měření nejsou uskutečněny podmínky pro stanovení skutečné meze toku (nejde o čistý



Obr. 1. Závislost rychlosti deformace  $\dot{D} = dD$  na sřížném napětí  $\tau$  pro model Binghamovy hmoty.  $\vartheta$  — mez toku,  $\eta_{pl}$  koeficient plastické viskozity.

střih) a také proto, že při měření dochází k řadě nežádoucích jevů (např. skluz kovové jehly na vrstvičce vody, odměšené z pojiva nebo zpevňování disperzního materiálu kompresí na čele pohybující se jehly ap.), není tvar registrované křivky většinou ideální a k vyhodnocování  $\Theta$  je vhodné zvolit napětí  $\Theta_a$ , kterého je třeba k proniknutí jehly do jisté hloubky  $h_a$  (obr. 2). Výsledky měření jsou relativní, avšak poskytují, jak dále ukážeme, o procesu zpevňování pojiva názorný obraz.

Sledování procesu tuhnutí pojiva spočívá ve stanovení hodnot  $\Theta_a$  po vhodných časových intervalech od okamžiku smíšení maltoviny s vodou a vynesení závislosti těchto hodnot na čase.

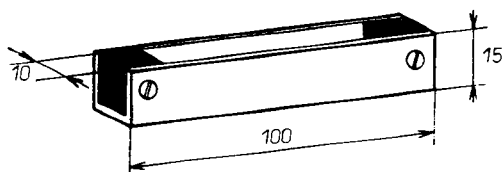


Obr. 2. Typy experimentálních závislostí hloubky vpichu jehly  $h$  na zatížení  $\sigma$ ; a) ideální Binghamova hmota, b) a c) reálný průběh křivek.

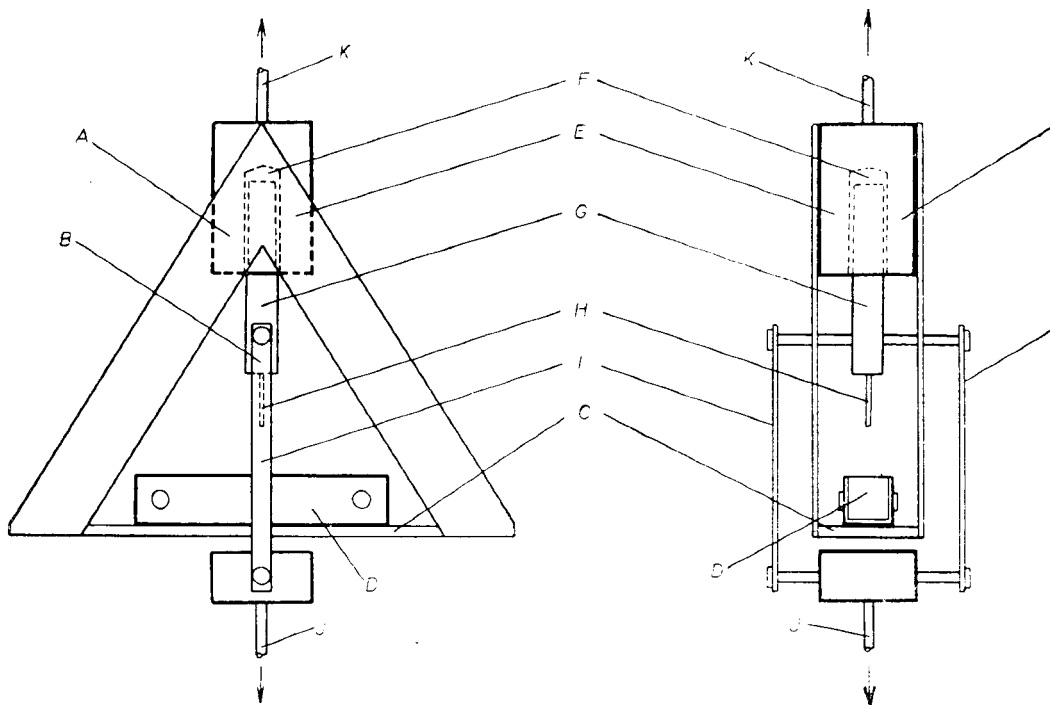
PŘÍSTROJ

Zkoušené pojivo se plní do hranolovité nádoby, kterou ukazuje obr. 3, vyrobené z nekorozivního materiálu (nerez ocel nebo mosaz) dostatečné pevnosti. Nádobka se umístí v prostředí s požadovanými podmínkami pro tuhnutí pojiva (teplota, vlhkost) a při vlastním měření se vkládá do zařízení, znázorněného na obr. 4.

Celé zařízení se skládá ze dvou částí *A* a *B*, z nichž *A* nese na horizontální destičce *C* nádobku se vzorkem *D* a současně blok *E*, v jehož válcové dutině *F* je ve vertikálním směru posuvný válec *G* (s minimálním třecím odporem) opatřený jehlou *H*. Pohyblivý válec je spojen se dvěma táhly *I* s držákem *J*. Zařízení se zavěsí držáky *J* a *K* do čelistí trhačky, umožňující plynule zvyšovat zatížení jehly a současně registrovat závislost hloubky vpichu (tj. deformace = vzdálenost



Obr. 3. Nádobka na vzorek pojiva. Rozměry v mm.



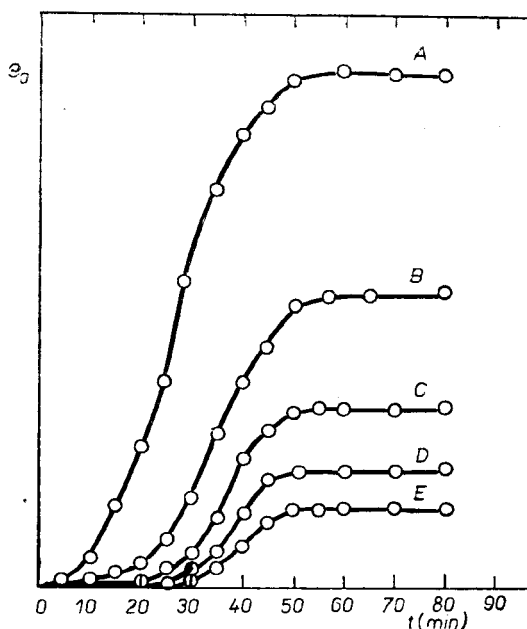
Obr. 4. Měřicí zařízení; *A* — nosič vzorku, *B* — držák jehly, *C* — nosník, *D* — nádobka se vzorkem, *E* — blok, *F* — válcová dutina, *G* — posuvný válec, *I* — táhla, *J* a *K* — držáky pro uchycení v čelistech trhačky.

čelistí) na zatížení. Vhodné je zařízení fy. Schopper (NDR) s rozsahem 40 N (4 kp) s možností registrovat deformaci ve zvětšeném měřítku (minimálně 5×). Po registraci jednoho vpichu jehly se nádobka se vzorkem posune nejlépe o 5 mm, takže další vpich se uskuteční do neporušeného materiálu. V pozdějších etapách procesu tuhnutí pojiva je vhodné vzdálenost vpichů zvětšit až o 1 cm tak, aby nedošlo během vpichu k praskání zkoušeného materiálu. S nádobkou 10 cm dlouhou lze pak provést 10–20 měření.

## VÝSLEDKY

Ze získaných křivek lze vyhodnotit křivku nárůstu konzistence  $\Theta_a$  v průběhu zpevňování pojiva. Typický graf ukazuje obr. 5 reprezentující proces zpevňování suspenzí  $\beta$ -sádry s různým vodním součinitelem.

Z grafu je vidět, že měřením zachytíme celý časový průběh zpevňování až do dokončení hydratační reakce, tj. do dosažení největší pevnosti zamokra. Přesnost



Obr. 5. Vliv vodního součinitele na časový průběh konzistence  $\Theta_a$  při zpevňování suspenzí  $\beta$ -sádry.

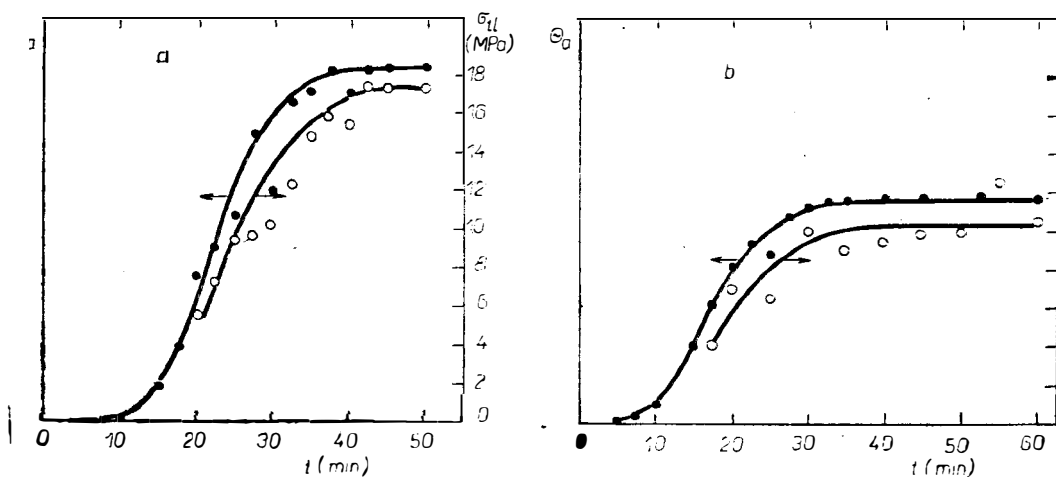
A —  $w = 0,4$ ; B —  $w = 0,5$ ; C —  $w = 0,6$ ; D —  $w = 0,8$ ; E —  $w = 0,7$ . Teplota 20 °C.

i reprodukovatelnost těchto měření je srovnatelná s měřením pevnosti v tlaku, jak ukazují obr. 6ab. Pevnosti v tlaku byly stanoveny na válečcích o ploše základny 1 cm<sup>2</sup> a výšce 1 cm zhotovených litím suspenze sádry do forem ze silikonového kaučuku.

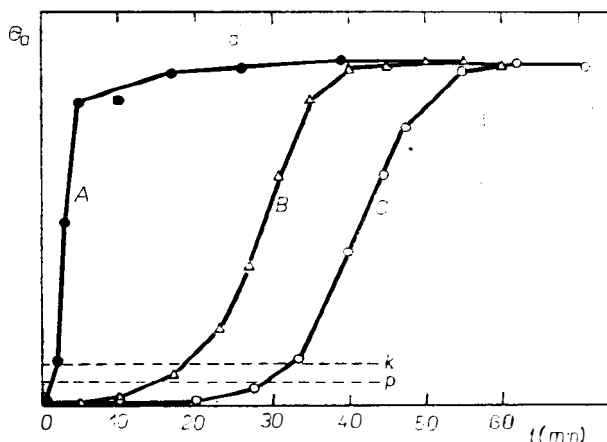
Snadno můžeme hodnotit vliv různých příměsí, poněvadž získaný graf nám dovolí posoudit, zda příměs působí na dobu zpracovatelnosti, rychlost nárůstu pevnosti či na konečnou pevnost, případně jen na některou z těchto veličin, které

jsou významné pro praktické použití daného pojiva. Několik příkladů ukazuje obr. 7ab.

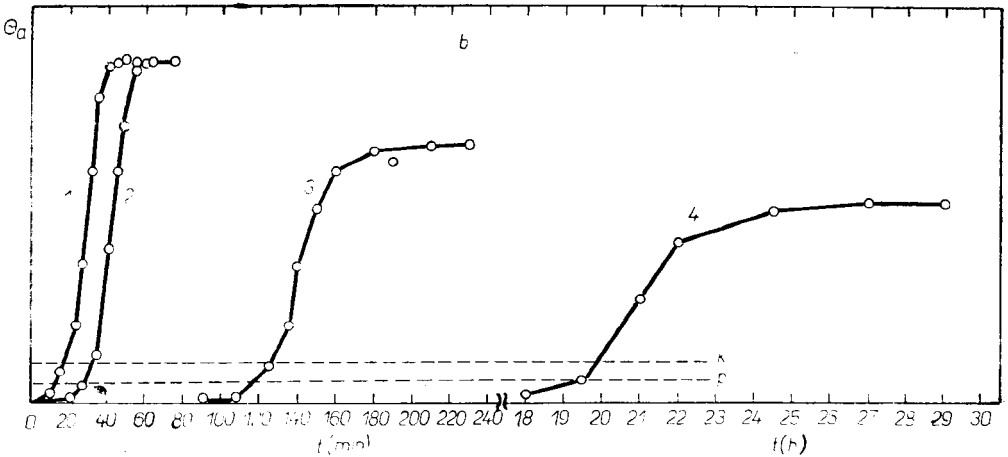
Výhody této metody se projevují zejména u maltovin, složených z více složek, jako je např. portlandský cement. Časový průběh zpevňování suspenze p-slinku (s měrným povrchem dle Blainea 3000 cm<sup>2</sup>/g) ukazuje křivka A na obr. 8. K ztuhnutí dochází téměř okamžitě po smíšení maltoviny s vodou v důsledku rychlé hydratace části C<sub>3</sub>A na C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> [6]. Konzistence materiálu pak zůstává několik hodin téměř nezměněná. Teprve po cca 8 hodinách začíná znovu narůstat, což je připisováno hydrataci C<sub>3</sub>S a C<sub>2</sub>S [6]. Příměs sádrovce průběh konzistenční křivky mění tak, jak ukazují křivky B až E. Určitý podíl sádrovce, zřejmě takový, který postačí k přeměně zreagovaného C<sub>3</sub>A v této počáteční etapě na ettringit [6] (viz



Obr. 6. Vztah konzistence a pevnosti a —  $\alpha$ -sádra  $w = 0,5$  b —  $\beta$ -sádra  $w = 0,5$ .

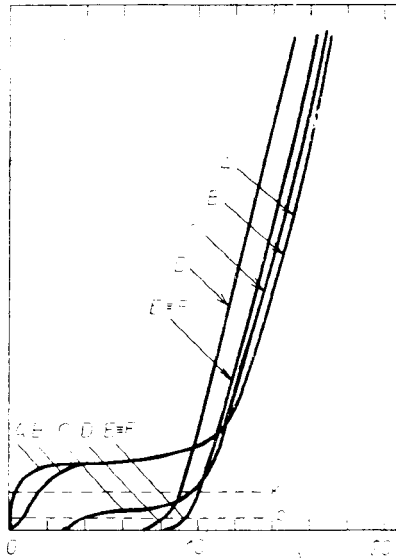


Obr. 7. Vliv příměsí na časový průběh konzistence  $\Theta_0$  při zpevňování suspenzí  $\beta$ -sádry. Vodní součinitel  $w = 0,5$  a) A — 1% KHSO<sub>4</sub>; B — bez příměsí; C — 0,02% kys. octonové.



7b) 1 — bez příměsí; 2 — 0,02% kys. citronové; 3 — 0,1% kys. citronové; 4 — 0,4% kys. citronové.

křivka E) posune počátek tuhnutí pojiva až do počátku hydratace silikátů  $C_3S$  a  $C_2S$ , která je příčinou dalšího progresivního nárůstu pevnosti. Tento pochod ovlivňuje přítomnost sádrovce jen málo a další zvyšování podílu sádrovce v pojivu již není účelné.



Obr. 8. Vliv příměsí sádrovce na časový průběh konzistence suspenzí p-slíneku.  
 A — bez příměsí, B — 1%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , C — 2%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  
 D — 3%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , E — 4%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , F — 10%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .  
 Slínek složení: 69,7%  $C_3S$ , 11,0%  $C_2S$ , 8,2%  $C_3A$  a 6,4%  $C_4AF$ .  
 Měrný povrch  $330 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Vodní součinitel  $w = 0,5$ . Teplota  $20^\circ \text{C}$ .  
 Čáry p a k vymezují počátek a konec tuhnutí stanovený Vicatovým přístrojem (ČSN 72 2115).

Na právě popsaném příkladu můžeme nyní ukázat oč úplnější informace o vlivu sádrovce nám poskytuje nová metoda, oproti metodě Vicatově. Při Vicatově metodě, která používá v podstatě téhož principu, je zatížení jehly konstantní avšak z celé konzistenční křivky získáme pouze dva body, odpovídající dvěma hodnotám  $\Theta_{a1}$  a  $\Theta_{a2}$ . Hodnoty naměřené Vicatovou metodou jsou na křivkách v obr. 7 vyznačeny průsečíky přímek  $p$  a  $k$  s křivkami  $A$  až  $F$ .

## ZÁVĚR

Popsaná metoda má následující výhody:

1. Poskytuje spojitou křivku závislosti konzistence pojiva na čase, z níž lze odečíst veličiny, významné pro praktické použití pojiva, zejména dobu, po kterou zůstává pojivo tvarovatelné, rychlost nárůstu pevnosti, a v případech pojiv s nízkou konečnou pevností, také dosažitelnou pevnost.

2. Oproti metodám, dosud užívaným, vyžaduje malé množství vzorku, což je významnou výhodou, zejména při studiu pojiv na bázi čistých fází (např. slídkových minerálů), monodisperzních frakcí, nebo směsí maltovin s definovaným rozdělením velikostí částic.

## Literatura

- [1] Sherman P.: *Industrial rheology*. Acad. Press, N. York 1970.
- [2] Vicat L. J.: *A practical and scientific treatise on calcareous mortars and cements, artificial and natural*. London 1837.
- [3] Halsted L. E.: Reclamation Report CH-98/1950
- [4] Segalova E. B., Kontorovič S. I., Rebindér P. A.: DAN SSSR 123, 509 (1958).
- [5] Šatava V.: *Silikattechnik* 6, 338 (1955).
- [6] Locher F. W., Spamy S., Korf P.: *Zement Kalk Gips* 26, 349 (1973).

## КОНСИСТОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАСТЫВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

Владимир Шатава, Отакар Вепржек, Вацлав Пупмр  
*Кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт,  
 166 28 Прага*

Описываются прибор и методика, предназначенные для исследования временного хода застывания и роста прочности вяжущих веществ. Она основывается на измерении сопротивления, вызываемого испытываемым материалом при вдавливании иглы. Полное представление о процессе уплотнения вяжущего вещества дает временная зависимость данного сопротивления, построенная на основании дискретных измерений.

Метод оказывается пригодным именно для исследования влияния характера вяжущего вещества, температуры, примесей и дальнейших факторов. С помощью данного метода можно различать, влияет ли исследуемый фактор на время обрабатываемости, скорость роста прочности, а в некоторых случаях, например, и гипса и на достижимую прочность вяжущего. По сравнению с до сих пор применяемыми методами описываемый метод требует небольшое количество пробы.

Рис. 1. Зависимость скорости деформации  $\dot{D} = \frac{dD}{dt}$  от напряжения при срезе  $\tau$  для модели массы Бингама.  $\theta$  — предел потока,  $\eta_p$  — коэффициент пластической вязкости.

Рис. 2. Типы экспериментальных зависимостей глубины укола иглы  $h$  на нагрузку  $\sigma$ ;  $a$  — идеальная масса Бингама,  $b$  и  $c$  — реальный ход кривых.

Рис. 3. Сосуд для пробы вяжущего вещества. Размеры в мм.

Рис. 4. Измерительная установка;  $A$  — носитель пробы,  $B$  — держалка иглы,  $C$  — несущая конструкция,  $D$  — сосуд с пробой,  $E$  — блок,  $F$  — цилиндрическая полость,

*C* — подвижной цилиндр, *I* — тяги, *J* и *K* — держалки для крепления в колодках разрывателя.

Рис. 5. Влияние водяного коэффициента на временный ход консистенции  $\Theta_a$  при уплотнении суспензией  $\beta$ -гипса; *A* —  $w = 0,4$ ; *B* —  $w = 0,5$ ; *C* —  $w = 0,6$ ; *D* —  $w = 0,7$ ; *E* —  $w = 0,8$ . Температура  $20^\circ\text{C}$ .

Рис. 6. Отношение консистенции и прочности  $\alpha$  —  $\alpha$ -гипс  $w = 0,5$ ,  $\beta$  —  $\beta$ -гипс  $w = 0,5$ .

Рис. 7. Влияние примесей на временный ход консистенции суспензией  $\beta$ -гипса. Водяной коэффициент  $w = 0,5$ ; а) *A* — 1%  $\text{KHSO}_4$ ; *B* — без примеси; *C* — 0,02% лимонной кислоты; б) *1* — без примеси; *2* — 0,02% лимонной кислоты; *3* — 0,1% лимонной кислоты; *4* — 0,4% лимонной кислоты.

Рис. 8. Влияние примеси гипса на временный ход консистенции суспензией  $\beta$ -глинкера; *A* — без примеси, *B* — 1%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *C* — 2%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *D* — 3%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *E* — 4%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *F* — 10%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Состав клинкера: 69,7%  $\text{C}_3\text{S}$ , 11,0%  $\text{C}_2\text{S}$ , 8,2%  $\text{C}_3\text{A}$  и 6,4%  $\text{C}_4\text{AE}$ . Удельная поверхность  $330 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Водяной коэффициент  $w = 0,5$ . Температура  $20^\circ\text{C}$ . Линии *p* и *к* обозначают начало и конец застывания, установленные посредством прибора Вицата (ČSN 72 2115).

## A CONSISTOMETER FOR STUDYING THE SETTING OF INORGANIC BINDERS

Vladimír Šatava, Otakar Vepřek, Václav Pumpr

Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague

The authors have developed an instrument and a method for the study of the time course of setting and early strength development of binders. The method is based on the principle of measuring the resistance offered by the material to a needle being forced into it. A picture of the binding agent strengthening process is provided by the time dependence of this resistance construed from discrete measurements.

The method is suitable above all for investigating the effect of the binder characteristics, temperature, admixtures and other factors. It allows to distinguish whether the factor being studied influences the time of workability, the rate of early strength development and in some instances, for example for gypsum, also the attainable ultimate strength. Compared to the methods used so far, the present method has the advantage of requiring relatively small amounts of the test material.

Fig. 1. The deformation rate  $\dot{D} = \frac{dD}{dt}$  on shear stress  $\tau$  for a model of Bingham's material.  $\theta$  is the yield point,  $\eta_{pl}$  is the coefficient of plastic viscosity.

Fig. 2. The types of experimental dependence of needle penetration depth  $h$  vs. loading  $\sigma$ .

- a) ideal Bingham's material  
b) and c) real course of curves.

Fig. 3. Binder sample vessel. Dimensions in mm.

Fig. 4. Measuring equipment; *A* — sample carrier, *B* — needle holder, *C* — beam, *D* — sample vessel, *E* — block, *F* — cylindrical cavity, *G* — shifting cylinder, *I* — pull-rods, *J* and *K* — holders for clamping in the tester jaws.

Fig. 5. The effect of water-to-binder ratio on the time course of consistency  $\Theta_a$  during the setting of  $\beta$ -gypsum suspensions.

*A* —  $w = 0,4$ ; *B* —  $w = 0,5$ ; *C* —  $w = 0,6$ ; *D* —  $w = 0,7$ ; *E* —  $w = 0,8$ . Temperature  $20^\circ\text{C}$ .

Fig. 6. Relationship between consistency and strength;

- a* —  $\alpha$ -gypsum,  $w = 0,5$ ,  
*b* —  $\beta$ -gypsum,  $w = 0,5$ .

*A* —  $w = 0,4$ ; *B* —  $w = 0,5$ ; *C* —  $w = 0,6$ ; *D* —  $w = 0,7$ ; *E* —  $w = 0,7$ . Temperature  $20^\circ\text{C}$ .

Fig. 7. The effect of admixtures on the time course of consistency  $\Theta_a$  during the setting of  $\beta$ -gypsum suspensions. Water ratio  $w = 0,5$ .

- a) *A* — 1%  $\text{KHSO}_4$ ; *B* — without admixture; *C* — 0.02% citric acid;  
b) *1* — without admixture; *2* — 0.02% citric acid; *3* — 0.1% citric acid; *4* — 0.4% citric acid.



**Fig. 8. The effect of gypsum addition on the time course of consistency of Portland clinker suspensions.**  
*A — without admixture, B — 1% CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, C — 2% CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, D — 3% CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, E — 4% CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, F — 10% CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.*

*Composition of the clinker: 69.7% C<sub>3</sub>S, 11.0% C<sub>2</sub>S,  
8.2% C<sub>3</sub>A and 6.4% C<sub>4</sub>AF.*

*Specific surface area: 330 m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>.*

*Water to cement ratio: w = 0.5. Temperature 20 °C. The p and k lines delimitate the beginning and time of set determined by the Vicat instrument (ČSN 72 2115).*

---