การพัฒนาปูนซีเมนต์ชดเชยการหดตัว

นายวิศว จักรไพศาล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโยธา ภาควิชาวิศวกรรมโยธา
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544
ISBN 974-031-360-4
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF SHRINKAGE COMPENSATING CEMENT

Mr.Wissawa Chakpaisarn

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Civil Engineering
Department of Civil Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic year 2001

ISBN 974-031-360-4

Thesis Title	Development of Shrinkage Compensating Cement
By	Wissawa Chakpaisarn
Field of Study	Civil Engineering
Thesis Advisor	Prof. Dr. Ekasit Limsuwan
Thesis Co-Advisor	-

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree

_____ Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, D.Eng.)

THESIS COMMITTEE

_____ Chairman
(Professor Panitan Lukkunaprasit, Ph.D.)

_____ Thesis Advisor
(Professor Ekasit Limsuwan, Ph.D.)

_____ Member
(Professor Thaksin Thepchatri, Ph.D.)

_____ Member
(Associate Professor Pichai Nimityongskul, D.Eng.)

_____ Member
(Associate Professor Boonchai Stitmannaithum, D.Eng.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิศว จักรไพศาล : การพัฒนาปูนซีเมนต์ชดเชยการหดตัว (DEVELOPMENT OF SHRINKAGE COMPENSATING CEMENT) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.เอกสิทธิ์ ลิ้มสุวรรณ : 180 หน้า. ISBN 974-031-360-4.

การใช้คอนกรีตในงานโครงสร้างมีปัญหาที่มีความสำคัญอย่างยิ่งจากการหดตัวของคอนกรีต งานวิจัยนี้ได้พัฒนาซีเมนต์ชดเชยการหดตัวที่สามารถเพิ่มปริมาตรหลังจากที่แข็งตัวแล้ว ซีเมนต์นี้จะประกอบด้วยส่วนผสมของปูนซีเมนต์ธรรมดากับสารเคมีในรูปของ Calcium Sulphoaluminate (C_4A_3S) ที่เพิ่มการขยายตัวและเถ้าลอยที่ใช้ปรับปรุงคุณสมบัติอื่นๆ ทั้งทางกายภาพและทางกลให้สอดคล้องกับการใช้งาน ซีเมนต์ที่ได้พัฒนาขึ้นนี้จะเกิดปฏิกิริยาเคมีทำให้ได้ผลผลิตที่ขยายตัวพอเพียงที่จะชดเชยกับการหดตัวของคอนกรีต จากการวิจัยพบว่า Ettringite อันเป็นผลจากปฏิกิริยาไฮเดรชั่นของ Calcium Sulphoaluminate ให้ผลึกที่ยาวและเพิ่มขนาดตามเวลาที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีก่อให้เกิดแรงดันจากการผลักของอนุภาคซีเมนต์ส่งผลทำให้ปริมาตรโดยรวมเพิ่มขึ้น วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตสารเพิ่มการขยายตัวนี้ได้จากเถ้าของอลูมิเนียม, หินปูน และยิปซั่ม ในปริมาณที่เหมาะสมตามพื้นฐานทางเคมี และผลิตด้วยการเผาในอุณหภูมิสูง

การพัฒนาหาส่วนผสมให้เกิดการขยายตัวที่พอเหมาะ ด้วยตัวแปรปริมาณสารเพิ่มการขยายตัวกับซีเมนต์ธรรมดาในอัตรา 1-15% ของน้ำหนักซีเมนต์ และตัวแปรกับปริมาณเถ้าลอยแบบแทนที่ซีเมนต์ในอัตรา 15-30% เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของคอนกรีต ผลการวิจัยพบว่าค่าการหดตัวจะลดลงตามปริมาณสารเพิ่มการขยายตัวจากผลของ Ettringite โดยปริมาณส่วนผสมเหมาะสมที่ 10% ของซีเมนต์ให้ปริมาณ Ettringite จากทดสอบ XRD เพิ่มขึ้นถึง 50% เทียบกับส่วนผสมซีเมนต์ธรรมดา ส่งผลให้ค่าการหดตัวลดลง 85% ในซีเมนต์เพส, ลดลง 80% ในมอร์ต้า และลดลง 75% สำหรับคอนกรีต ซึ่งพอเพียงกับการชดเชยการหดตัวในคอนกรีตธรรมดาได้ ส่วนความสามารถในการทำงานจะลดลงตามปริมาณสารเพิ่มการขยายตัวที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Ettringite สามารถดูดซับน้ำได้ดี แต่สามารถปรับปรุงได้ด้วยการเพิ่มเถ้าลอยในส่วนผสม

การผสมเถ้าลอยจะทำให้ค่าการหดตัวลดลงด้วยเช่นกันสืบเนื่องจากผลของการแทนที่ซีเมนต์ ซึ่งจะทำให้หดตัวลดลงตามปริมาณเถ้าลอยที่เพิ่มในส่วนผสม อีกทั้งเถ้าลอยจะทำให้ปริมาณ CSH เพิ่มขึ้นในระยะยาวจากปฏิกิริยาปอซโซลานิก ทำให้คอนกรีตมีช่องว่างลดลงและกำลังอัดเพิ่มขึ้น โดยกำลังอัดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณเถ้าลอยที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ชัดเมื่อ 2 สัปดาห์ การวิจัยพบว่าปริมาณเถ้าลอยที่เหมาะสมด้านกำลังและการไหลลื่นในความสามารถทำงานได้จะอยู่ระหว่าง 15-20% ของการทดแทนซีเมนต์ ปริมาณแคลเซี่ยมไฮดรอกไซด์ในส่วนผสมจะลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาปอซโซลานิกของเถ้าลอย โดยจะลดลงประมาณ 5% เมื่อเถ้าลอยเพิ่มขึ้น 10% ซึ่งปริมาณแคลเซี่ยมไฮดรอกไซด์ที่ลดลงจะมีผลต่อความทนทานของคอนกรีตเชิงเคมีต่อสภาวะแวดล้อม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมโยธา ลายมือชื่อนิสิต วิศว จักรไพศาล

สาขาวิชา วิศวกรรมโยธา ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2544 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

##4071810821 : MAJOR CIVIL ENGINEERING

KEY WORDS : ETTRINGITE/EXPANSIVE AGENT/SHRINKAGE/FLY ASH/CEMENT

WISSAWA CHAKPAISARN : DEVELOPMENT OF SHRINKAGE COMPENSATING CEMENT, THESIS ADVISOR : PROF.DR.EKASIT LIMSUWAN, 180 pp.,

ISBN 974-031-360-4.

The principal problem associated with concrete structures is its shrinkage. The development of shrinkage compensating cement in this research is aimed at increasing its volume after setting. This cement consists of ordinary portland cement (OPC), Calcium sulphoaluminate ($C_4A_3\underline{S}$) and fly ash. Chemical reaction of this cement produces expansion to compensate for the shrinkage by means of ettringite crystal. This crystal, as the product from hydration reaction of $C_4A_3\underline{S}$, produces internal pressures by pushing cement particles apart, and thus overall volume is increased. Raw materials for producing this expansive agent are hydroxides of aluminium, limestone and gypsum in a proper basic chemical reaction with sintering at a high temperature.

Appropriate proportions have been developed by experimental study varying the expansive agent (EX) 1-15% by weight of OPC to obtain shrinkage compensation and improve the concrete's properties by replacing cement with fly ash at amounts of 15-30%. The results have shown that shrinkage can be reduced by the effect of ettringite expansion. The appropriate amount of expansive agent to produce shrinkage compensating cement is around 10% by weight of OPC resulting in a shrinkage reduction of 85% for cement paste, 80% for mortar and 75% for concrete. However, the workability of concrete is reduced by the use of expansive agent.

Replacement of cement with fly ash can reduce a certain amount of shrinkage by means of cement replacement. Also, fly ash in the mixture can contribute to its strength at a later age because of pozzolanic reaction after 2 weeks. The optimum amount of fly ash has been found to be 15-20% substitutions in order to improve workability and control early strength. The amount of calcium hydroxide in the mixture would be reduced by 10% with an increase in fly ash by 5%.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Civil Engineering Student's signature Wissawa Chakpaisarn.

Field of study Civil Engineering Advisor's signature

Academic year 2001 Co-advisor's signature -

ACKNOWLEDGEMENTS

No written words can express the continuous supports, enduring patience and tremendous sacrifices of his parents, the author would like to dedicate this dissertation to both of them.

To Prof. Dr. Ekasit Limsuwan, his adviser, the author wishes to express his profound gratitude for the valuable guidance and understanding throughout his study at Chulalongkorn University.

Continued advice and support of the dissertation committee members, i.e. Prof. Dr. Panitan Lukkunaprasit, Prof. Dr. Thaksin Thepchatri, Assoc. Prof. Dr. Boonchai Stitmannaithum, and especially Assoc. Prof. Dr. Pichai Nimityongskul of the Asian Institute of Technology (AIT.) have contributed greatly to this study. And to these committee members the author owes his special gratitude.

The author extends his deep appreciation to Assoc. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk from Faculty of Science, Chulalongkorn University for her valuable guidance about basic chemistry.

This study and dissertation would have never been possible without the financial support from the National Metal and Materials Technology Center (MTEC.).

The author also extends his deep appreciation to all teacher who have shedded light on the different angles of his studies. The author is extremely grateful to the laboratory supervisors and staff of the Metallurgy and Materials Science Research as well as the supervisors at the Scientific and Technology Research Equipment Centre for their unfailing cooperation and kind assistance throughout the experiments. Thanks are due to the Electricity Generating Authority of Thailand (EGAT.) for their helpful and supporting materials.

To his friends, the author would like to thank them for their supporting and helpful throughout the study period.

TABLE OF CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI iv
ABSTRACT IN ENGLISH v
ACKNOWLEDGEMENT vi
TABLE OF CONTENTS vii
LIST OF TABLES ix
LIST OF PHOTOS x

Chapter 1. INTRODUCTION
1.1 Introduction 1
1.2 Literature Review 1
1.3 Objective 3
1.4 Research Methodology 3
1.5 Outcome & Benefits 4

Chapter 2. THEORETICAL APPROACH
2.1 Cement Composition 6
2.2 Shrinkage Theoretical Approach 18
2.3 Expansion Theoretical Approach 21
2.4 Shrinkage Compensation 24

Chapter 3. DEVELOPMENT OF EXPANSIVE AGENT
3.1 Chemical Composition as Raw Materials 27
3.2 Chemical Reaction Produce Expansive Agent and Process 31
3.3 Test Results and Evaluation the Product 33

Chapter 4. CEMENT CONSTITUENT
4.1 Chemical Composition of Constituents 46
4.1.1 Ordinary Portland Cement, OPC 46
4.1.2 Expansive Agent 53
4.1.3 Fly Ash 55
4.1.4 Other Constituents 57

TABLE OF CONTENTS (Cont.)

Page

4.2 Development of Mix Proportion 58
4.2.1 Test Program 58
4.2.2 Mix Proportion 59
4.2.3 Test Results 62
4.2.4 Effects of Ettringite in Expansion 68
4.2.5 Development of Strength with CSH 69
4.2.6 Effects of $Ca(OH)_2$ in Durability 69

Chapter 5. ENGINEERING PROPERTIES
5.1 Mortar Properties 104
5.1.1 Test Program and Mix Proportion 104
5.1.2 Test Results of Physical Properties 105
5.1.3 Test Results of Mechanical Properties 106
5.2 Concrete Properties 108
5.2.1 Test Program and Mix Proportion 108
5.2.2 Test Results of Physical Properties 109
5.2.3 Test Results of Mechanical Properties 111

Chapter 6. CONCLUSION
6.1 Conclusion 145
6.2 Suggestion 148

REFERENCES 149
APPENDICES 152
APPENDIX A MOLECULAR WEIGHT 153
APPENDIX B CHEMICAL COMPOSITON OF OPC AND FLY ASH 154
APPENDIX C CHEMICAL TEST RESULTS 155
APPENDIX D GLOSSARY 176
BIOGRAPHY 180

LIST OF TABLES

Page

Table

3.1 Intensities of XRD Results at 23.7° 34
4.1 Non-shrink cements classified by Lossier 44
4.2 Types of non shrink cement and their constituents 45
4.3 Types of expansive cement in China 45
4.4 Typical chemical compound in expansive cement and OPC (%) 47
4.5 Typical composition of major compound in EX and OPC (%) 48
4.6 Properties of the hydration products of portland cement 53
4.7 Chemical composition of high, low calcium Fly Ash 56
4.8 Chemical compound in Fly Ash 56
4.9 Mix proportion of cement paste 60
4.10 Test Program for shrinkage compensating cement paste 61
4.11 XRD test results of ettringite (Peak 9.1) 71
4.12 XRD Test results of calcium silicate hydrate, CSH (Peak 18.1) 72
4.13 Shrinkage of shrinkage compensating cement paste 73
4.14 Water content in shrinkage compensating cement paste 74
4.15 Compressive strength of shrinkage compensating concrete 75
4.16 XRD Test Results of Calcium Hydroxide (Peak 34.1) 78
5.1 Mix proportion of mortar 113
5.2 Test program for shrinkage compensating mortar 114
5.3 Shrinkage and expansion of mortar 115
5.4 Water adsorbtion of shrinkage compensating mortar 116
5.5 Compressive strength of shrinkage compensating mortar 117
5.6 Mix proportion of concrete 120
5.7 Test program for shrinkage compensating concrete 121
5.8 Shrinkage and expansion of concrete 122
5.9 Flow and slump of shrinkage compensating concrete 123
5.10 Water adsorbtion of shrinkage compensating concrete 124
5.11 Compressive strength of shrinkage compensating concrete 125

LIST OF PHOTOS

Page

Figure

2.1 Structure of tricalcium silicate 10
2.2 Rate of hydration of tricalcium silicate 11
2.3 Simplified structure of C_2S 12
2.4 Rate of hydration of C_3A with gypsum 13
2.5 Equilibrium between hydrous calcium silicates and solution 15
2.6 Calcium hydroxide crystal 16
2.7 Crystal structure of ettringite 17
2.8 Expansion of ettringite 23
3.1 Chemical Proportion of Ordinary Portland Cement 28
3.2 Strength Development in the Pastes of Pure Cement Compounds 28
3.3 Expansion of $C_4A_3\underline{S}$ in cement 29
3.4 Upper and Lower Bound of Chemical Compound 30
3.5 Sequence of the formation of phases during the sintering 33
3.6 XRD Results of Calcium Sulphoaluminate Products 34
3.7 Peak Intensities of Calcium Sulphoaluminate at Various Temperature 35
3.8 Peak Intensities of Calcium Sulphoaluminate by Sintered Time 36
3.9 Cobolite Furnance 37
3.10 Crucible 37
3.11 Calcium Sulphoaluminate 38
3.12 Philips PW 3020 X-Ray Diffractrometer 38
(Metallurgy and Materials Science Research)
3.13 Philips PW 3020 X-Ray Diffractrometer 39
(Metallurgy and Materials Science Research)
3.14 JEOL JDX 8030 X-Ray Diffractrometer 39
(Scientific and Technology Research Equipment Centre)
3.15 JEOL JDX 8030 X-Ray Diffractrometer 40
(Scientific and Technology Research Equipment Centre)
3.16 D8 Advance X-Ray Diffractrometer 40
(Faculty of Science, Chulalongkorn University)

LIST OF PHOTOS (Cont.)

Page

Figure

3.17 D8 Advance X-Ray Diffractrometer 41
(Faculty of Science, Chulalongkorn University)
3.18 SEM Sample 41
3.19 Scanning Electron Microscope 42
(Scientific and Technology Research Equipment Centre)
4.1 SEM of unhydrated OPC particles field width of 320 microns 46
4.2 SEM of amorphous CSH, ettringite and flat plate of CH 51
4.3 Large calcium hydroxide crystals 51
4.4 SEM of monosulfate hydrate and ettringite 52
4.5 Needle like of ettringite 52
4.6 Fly Ash particles bind with other components 56
4.7 Ettringite from XRD test by time 79
4.8 Ettringite from XRD test by time 79
4.9 Ettringite from XRD test by percent of expansive agent 80
4.10 Ettringite from XRD test by percent of Fly Ash at 28 days 80
4.11 Calcium silicate hydrate from XRD test by time 81
4.12 Calcium silicate hydrate from XRD test by time 81
4.13 CSH from XRD test by percent of expansive agent at 28 Days 82
4.14 CSH from XRD test by percent of Fly Ash replacement 82
4.15 Shrinkage of shrinkage compensating cement paste 83
4.16 Effects of fly ash in shrinkage cement paste 83
4.17 Shrinkage of cement paste by percent of expansive agent 84
4.18 Shrinkage of cement paste by percent of fly ash at 28 day 84
4.19 Water adsorbtion of cement paste by percent of expansive agent 85
4.20 Water adsorbtion of cement paste by percent of fly ash 85
4.21 SEM of ordinary portland cement at 1 day 86
4.22 SEM of ordinary portland cement at 7 days 87
4.23 SEM of ordinary portland cement at 28 days 88
4.24 SEM of OPC with expansive agent at 1 day 89
4.25 SEM of OPC with expansive agent at 7 days 90

LIST OF PHOTOS (Cont.)

Page

Figure

4.26 SEM of OPC with expansive agent at 28 days 91
4.27 SEM of OPC with expansive agent and FA at 1 day 92
4.28 SEM of OPC with expansive agent and FA at 7 days..... 93
4.29 SEM of OPC with expansive agent and FA at 28 days 94
4.30 Compressive strength of concrete by expansive agent..... 95
4.31 Compressive strength of concrete by fly ash 95
4.32 Compressive strength of cement paste by expansive agent 96
4.33 Compressive strength of cement paste by of fly ash 96
4.34 Calcium hydroxide from XRD test by time 97
4.35 Calcium hydroxide from XRD test by time 97
4.36 Calcium hydroxide from XRD test by expansive agent 98
4.37 Calcium hydroxide from XRD test by of Fly Ash 98
4.38 The amount of ettringite with shrinkage of cement paste 99
4.39 The amount of CSH with compressive strength of cement paste 99
4.40 Cement Paste Mixer 100
4.41 Specimen for Measuring Drying Shrinkage..... 100
4.42 Borletti length comparator..... 101
4.43 Measuring of drying shrinkage 101
4.44 Specimen for drying shrinkage test..... 102
4.45 Compressive strength test 102
4.46 Compressive strength test 103
4.47 Test of water adsorbtion 103
5.1 Shrinkage and expansion of mortar 128
5.2 Shrinkage and expansion of mortar 128
5.3 Shrinkage commercial grouting cement 129
5.4 Shrinkage of mortar by percent of fly ash at 28 day..... 129
5.5 Water adsorbtion of mortar by percent of expansive agent..... 130
5.6 Water adsorbtion of mortar by percent of fly ash 130
5.7 Compressive strength of mortar by expansive agent..... 131
5.8 Compressive strength of mortar by fly ash 131

LIST OF PHOTOS (Cont.)

Page

Figure

5.9 Compressive strength of mortar by expansive agent 132
5.10 Compressive strength of mortar by fly ash 132
5.11 Shrinkage of shrinkage compensating concrete 133
5.12 Effects of fly ash in shrinkage of concrete 133
5.13 Shrinkage of concrete by percent of expansive agent 134
5.14 Shrinkage of concrete by percent of fly ash 134
5.15 Slump by percent of expansive agent 135
5.16 Flow by percent of expansive agent 135
5.17 Slump by percent of fly ash replacement 136
5.18 Flow by percent of fly ash replacement 136
5.19 Water adsorbtion of concrete by percent of expansive agent 137
5.20 Water adsorbtion of concrete by percent of fly ash 137
5.21 Compressive strength of concrete by expansive agent 138
5.22 Compressive strength of concrete by of fly ash 138
5.23 Compressive strength of concrete by of expansive agent 139
5.24 Shrinkage of cement paste, mortar and concrete 139
5.25 Mixture of concrete 140
5.26 Admixture "Daracem 100" 140
5.27 Fresh concrete 141
5.28 Slump of shrinkage compensating concrete 141
5.29 Flow of shrinkage compensating concrete 142
5.30 Preparation of cylinder specimen 142
5.31 Preparation of cylinder specimen 143
5.32 Curing 143
5.33 Compressive strength test 144