

mączki, zaczyn, reologia, dyfrakcja laserowa

Paweł SZAJ*

WPŁYW WYBRANYCH DODATKÓW MINERALNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

W pracy przedstawiono badania reologicznych właściwości zaczynów wykonanych z różnych rodzajów cementu oraz cementów z dodatkami mineralnymi: mączką wapienną, bazaltową, chalcedonitową i magnetytową. Dodatki mineralne są niezbędnym składnikiem mieszanek betonowych wykonywanych w technologii betonów samozagęszczalnych (SCC). Mączka wapienna jest z powodzeniem wykorzystywana w tej technologii i w niniejszej pracy stanowi materiał odniesienia.

1. WSTĘP

Problemy związane z pozyskiwaniem surowców i paliw na potrzeby gospodarki są coraz bardziej odczuwalne. W budownictwie i przemyśle materiałów budowlanych wykorzystywane są znaczne ilości tych zasobów. By zmniejszyć eksploatację nieodwracalnych źródeł kopalin naturalnych, w tej gałęzi gospodarki z powodzeniem stosowane są produkty odpadowe, jak popioły lotne, żużle wielkopieczowe i mączki kamienne.

Beton jest materiałem, do którego produkcji często wykorzystuje się drobnoziarniste dodatki mineralne i właśnie tutaj znalazły swoje zastosowanie przywołane odpady. Kształtują one właściwości świeżej mieszanki oraz produktu końcowego – stwardniałego betonu. Nie pozostają przy tym bez znaczenia aspekty ekonomiczne i ekologiczne związane z możliwością zagospodarowania odpadów i zmniejszenia zużycia cementu oraz energii potrzebnej do jego wyprodukowania.

Popiół lotny krzemionkowy jest najchętniej stosowanym dodatkiem do produkcji betonu. Do jego zalet można zaliczyć łatwą dostępność, cenę oraz dobrze znany wpływ na właściwości świeżej mieszanki i stwardniałego betonu. Wadę tego dodatku stanowią jednak problemy z jednorodnością składu chemicznego i zawartością niespalonego węgla, co wpływa na wzrost wodożądności i zaburza działanie domieszek

* Instytut Techniki Budowlanej, 00-611 Warszawa, ul. Filtrowa 1, p.szaj@itb.pl

chemicznych. W niedalekiej przyszłości problemy te będą się pogłębiać ze względu na coraz niższe temperatury spalania pyłu węglowego i biomasy w elektrociepłowniach.

W Polsce niemal cały żużel wielkopiecowy jest zagospodarowany na potrzeby przemysłu budowlanego i stał się z odpadu – poszukiwanym materiałem uzupełniającym. Jego cena rośnie wraz z malejącą dostępnością.

Mączki kamienne praktycznie nie są stosowane w kraju. Wyjątkiem jest mączka wapienna sprawdzająca się nie tylko jako dodatek do betonu, ale również jako składnik główny cementów. Jej zaletę stanowi dostępność, natomiast wady wynikają z konieczności mielenia, jej nasiąkliwości oraz niewielkiej reaktywności [4].

Zważywszy na narastające problemy dotyczące jakości i dostępności popularnych dodatków mineralnych, zasadne wydają się być prace nad poszukiwaniem alternatywnych surowców drobnoziarnistych, nadających się do stosowania w technologii betonu.

2. DODATKI MINERALNE STOSOWANE DO PRODUKCJI BETONU

Według normy PN-EN 206-1, dodatkami są i drobnoziarniste składniki stosowane w celu poprawy pewnych właściwości lub uzyskania specjalnych cech betonu [6].

Rozróżnia się dwa typy dodatków nieorganicznych:

- typ I – prawie obojętne, m.in. barwniki, wypełniacze mineralne,
- typ II – o właściwościach pucolanowych lub utajonych właściwościach hydraulicznych; popioły lotne, żużle wielkopiecowe, pyły krzemionkowe.

Dodatki wykorzystywane do produkcji betonów, wpływają na konsystencję, urabialność i czas wiązania świeżej mieszanki. Nie pozostają też bez wpływu na wytrzymałość, wodoszczelność, trwałość i skurcz stwardniałego betonu. Dzięki ich stosowaniu można zmniejszyć użycie cementu i ograniczyć koszty produkcji betonu. Dodatkowo zastąpienie części cementu mikrokruszywem umożliwia obniżeniem ciepła hydratacji, co ma istotne znaczenie przy wykonywaniu elementów monolitycznych o dużych objętościach.

Drobnoziarniste dodatki mineralne są szczególnie użyteczne w technologii betonów specjalnych, które obecnie stają się coraz bardziej popularne. W większości przypadków nie jest możliwe wyprodukowanie betonów architektonicznych lub samozagęszczalnych bez udziału w ich składzie popiołu lotnego, żużla czy innych wypełniaczy. W tego typu zastosowaniach duże znaczenie odgrywa wpływ dodatków na parametry reologiczne mieszanek betonowych.

3. REOLOGICZNE WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNU

Właściwości zaczynu budzą zainteresowanie ze względu na ich duży wpływ na właściwości betonu. Świeżą mieszankę betonową można rozpatrywać jako zawieszinę kruszywa w zaczynie cementowym. Właściwości betonu zależą więc od reologicz-

nych właściwości zaczynu [1], a zależność ta jest tym większa, im więcej jest zaczynu w mieszance betonowej.

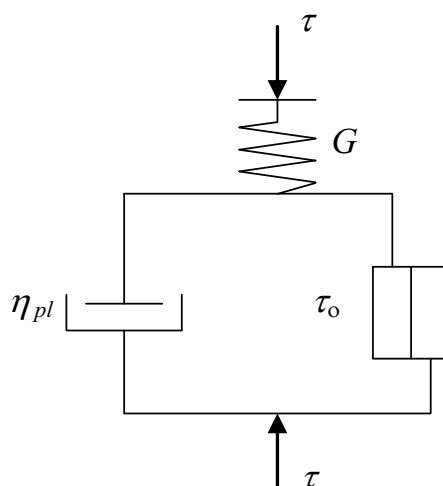
Zaczynem, zgodnie z przyjętym w chemii cementu nazewnictwem, określa się gęstą zawiesinę cząstek cementu w wodzie. Właściwości reologiczne takiej zawiesiny można analizować za pomocą modelu reologicznego ciała Binghama (rys. 1). Na podstawie tego modelu cechy reologiczne opisywane są lepkością plastyczną oraz granicą płynięcia.

Reologiczne równanie ciała Binghama ma postać:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \gamma \quad (1)$$

gdzie:

- τ – naprężenie styczne do obciążenia [Pa]
- τ_0 – granica płynięcia [Pa]
- η_{pl} – lepkość plastyczna [Pa·s]
- γ – prędkość odkształcenia postaciowego [s⁻¹]



Rys. 1. Model reologiczny ciała Binghama
Fig 1. Bingham body rheological model

Granica płynięcia ma znaczący wpływ na urabialność mieszanki betonowej, natomiast lepkość odpowiada m.in. za odporność na segregację. Cechy te mają szczególne znaczenie w produkcji betonów samozagęszczalnych, których świeże mieszanki powinny mieć zdolność do płynięcia pod własnym ciężarem, pozwalającą im wypełnić formę w sposób zagęszczony, bez segregacji [2]. Istotne jest, żeby uzyskać mieszanki o niskiej granicy płynięcia przy wysokiej lepkości.

4. BADANIA REOLOGICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW

Badania przeprowadzono na zaczynach, wykonanych z różnych cementów oraz dodatków mineralnych, przy zmiennych proporcjach zmieszania tych składników.

4.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Do badań wykorzystano:

mączki kamienne:

- w postaci zmielonego, gotowego produktu do stosowania (rys. 3d),
 - bazaltowa (rys. 3a) i chalcedonitowa (rys. 3b), uzyskane jako odpady przy produkcji kruszywa łamanego,
 - magnetytowa, która powstała w procesie wydobywania rudy żelaza (rys. 3c);
- cementy:

- portlandzki CEM I 42,5 R,
- portlandzki z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego CEM II/B-V 32,5 N,
- hutniczy o niskim cieple hydratacji, odporny na korozję siarczanową, z niską zawartością alkaliów CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA.

Mączki kamienne przed badaniem mączki kamienne wysuszone do stałej masy w temperaturze 105 °C, a następnie przesiano przez sito o wymiarze oczek 0,125 mm.

4.1.1. Właściwości materiałów

W tabeli 1 podano gęstości objętościowe oraz powierzchnie właściwe (metoda Blaine'a) badanych dodatków i cementów.

Tabela 1

Gęstość objętościowa i powierzchnia właściwa materiałów użytych w badaniach

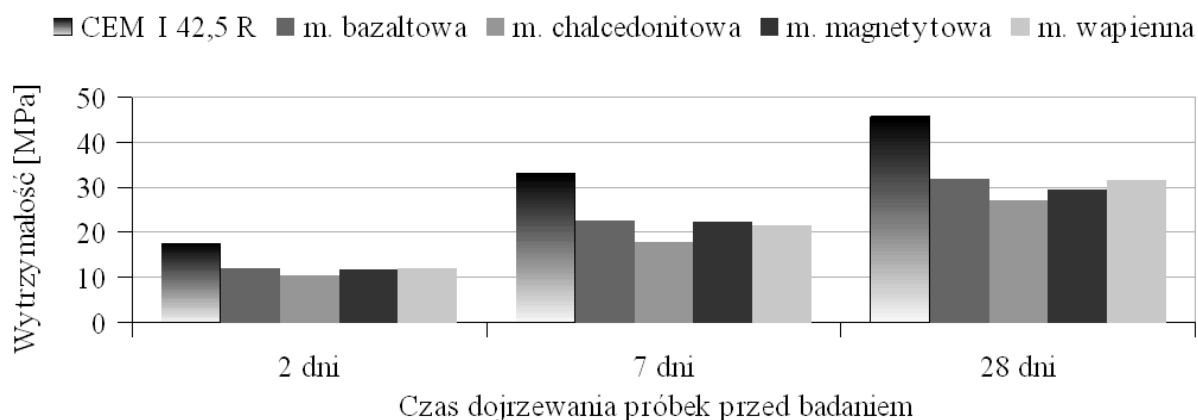
Rodzaj materiału	Gęstość objętościowa [g/cm ³]	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]
mączka bazaltowa	2,97	3530
mączka chalcedonitowa	2,63	1124
mączka magnetytowa	3,95	2417
mączka wapienna	2,71	8421
CEM I 42,5 R	3,04	4272
CEM II/B-V 32,5 N	2,80	4685
CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA	2,91	5452

Analizę wielkości cząstek przeprowadzono z zastosowaniem dyfrakcji laserowej. W metodzie tej wykorzystywane jest zjawisko dyfrakcji światła polegające na uginaniu się promieni świetlnych przechodzących w pobliżu przeszkody. Taką przeszkodą może być cząstka, która znajdzie się na drodze wiązki lasera. Małe cząstki uginają

światło pod dużym kątem, zaś duże cząstki pod małym kątem. Mierząc te kąty oraz intensywność ugiętego światła można, w oparciu o przybliżenie Fraunhofera lub teorie Mie uzyskać informację o wielkości cząstek, które spowodowały dyfrakcję. Dyfrakcja laserowa może być stosowana w bardzo szerokim zakresie rozmiarów cząstek, a także bardzo szerokim zakresie typów próbek. Dobrze sprawdza się przy pomiarze wielkości ziarn suchych proszków. Jest badaniem szybkim i dokładnym [5]. Rozkład wielkości ziarn cementów użytych w badaniach przedstawiono na rysunku 4, natomiast mączek kamiennych na rysunku 5.

Analizując wyniki badań identyfikacyjnych można stwierdzić, że spośród cementów największe rozdrobnienie miał cement CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA, a najmniejsze CEM II/B-V 32,5 N. Wśród badanych mączek kamiennych najdrobniejsza była mączka wapienna, natomiast najgrubsza mączka chalcedonitowa, która zawierała bardzo mało ziaren poniżej 30 μm . Warto zwrócić uwagę na mączkę bazaltową której rozkład uziarnienia, powierzchnia i gęstość, była najbardziej zbliżona do cementu CEM I 42,5 R.

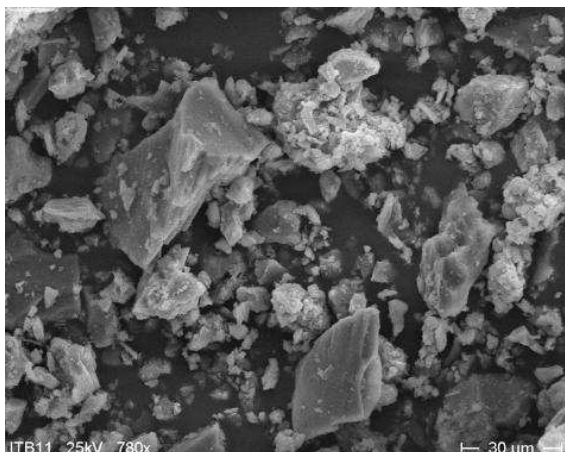
W celu ustalenia wpływu mączek kamiennych na wytrzymałość, wykonano badania zapraw normowych w których zastąpiono 30% cementu dodatkiem mineralnym. Dla porównania wykonano badania zaprawy referencyjnej bez dodatków. Wyniki przedstawiono zbiorczo na rysunku 2. Wszystkie badane dodatki powodowały spadek wytrzymałości na ściskanie. Największy, mączka chalcedonitowa, natomiast mączka bazaltowa i magnetytowa porównywalny do mączki wapiennej.



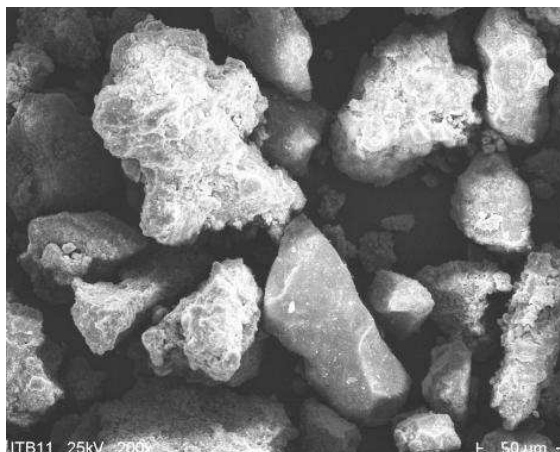
Rys. 2. Zestawienie wyników badań wytrzymałości zapraw na ściskanie

Fig. 2. Summary of compressive strength mortars test results

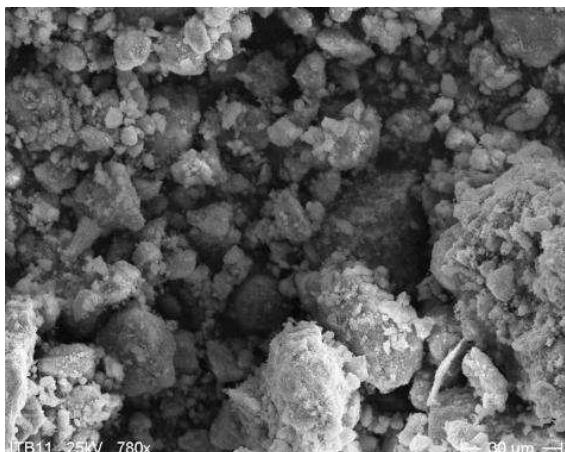
a) Mączka bazaltowa. Powiększenie $\times 780$



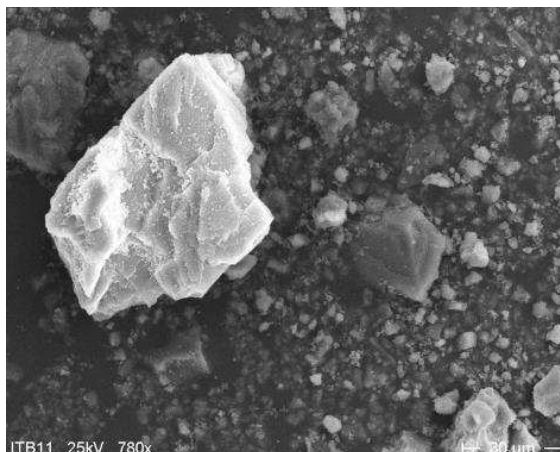
b) Mączka chalcedonitowa. Powiększenie $\times 200$



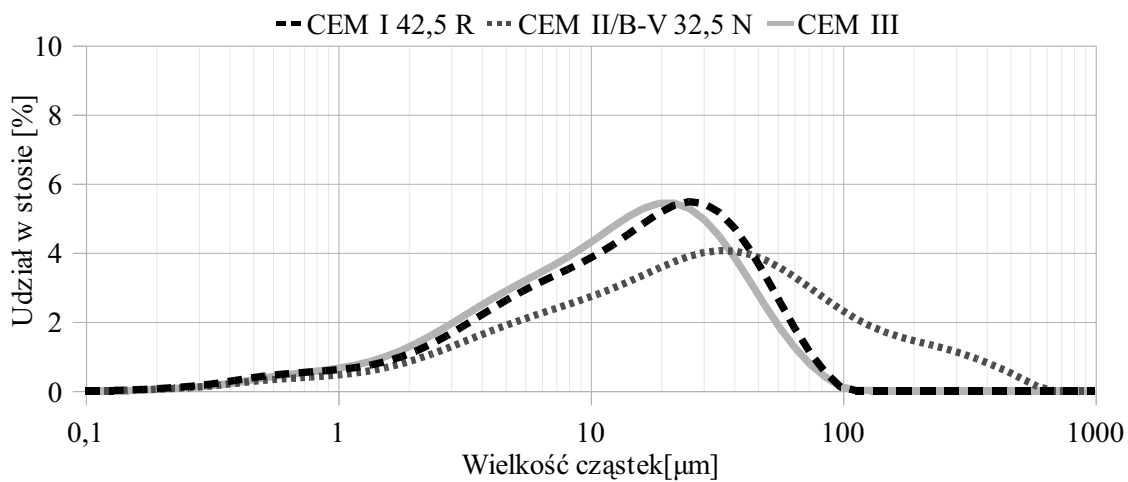
c) Mączka magnetytowa. Powiększenie $\times 780$



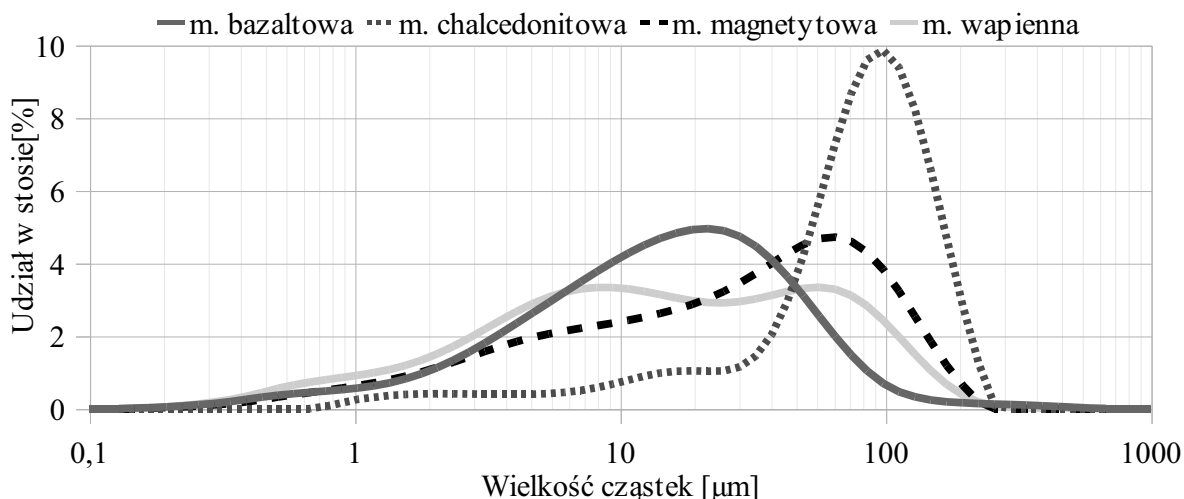
d) Mączka wapienna. Powiększenie $\times 780$



Rys. 3. Mikroskopia skaningowa SEM mączek kamiennych
Fig. 3. SEM scanning microscopy of stone powder



Rys. 4. Rozkład wielkości cząstek cementów
Fig. 4. Particle size distribution of cement



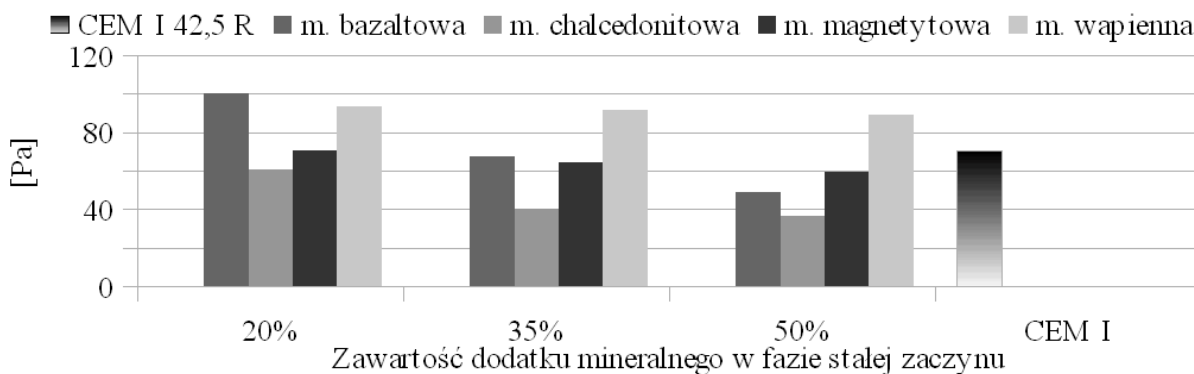
Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek mączek kamiennych
Fig. 5. Particle size distribution of stone powder

4.2. METODOLOGIA BADANIA

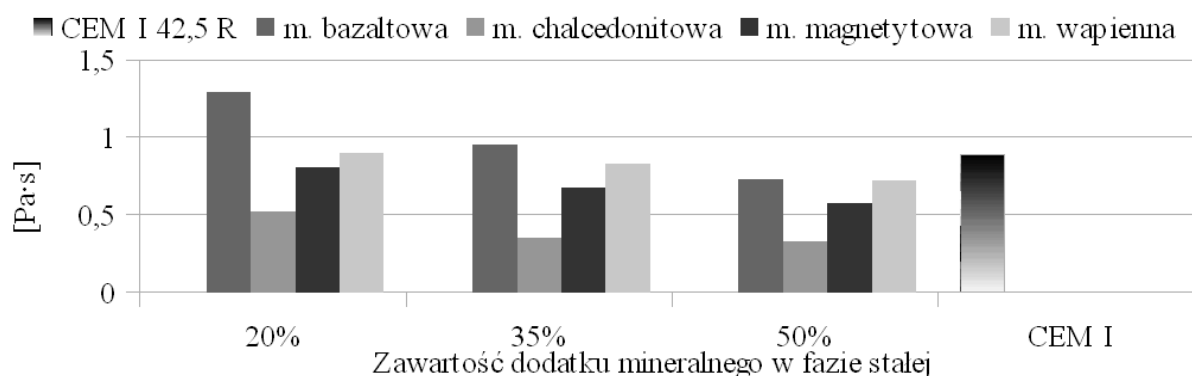
Badanie wykonano na współosiowym wiskozymetrze rotacyjnym. Metoda pomiaru polega na równoczesnym wyznaczaniu częstotliwości obrotów wałka wirującego w cylindrze wypełnionym badaną substancją i momentu skręcającego wynikającego z tej rotacji [3]. Wynikiem pomiaru jest krzywa płynięcia którą następnie przeliczono z wykorzystaniem modelu Binghama (1), uzyskując wartość granicy płynięcia i lepkości plastycznej.

Zaczyny do badania wykonano mieszając cementy z dodatkami mineralnym w proporcjach podanych na rysunkach 6–9. Stosunek masy wody do masy fazy stałej był taki sam dla każdej mieszanki i wynosił 0,4. Dla porównania zbadano także zaczyny cementowe bez dodatków. Pomiar wykonano przy rosnącej i malejącej prędkości ścinania w okresie do 10 minut od momentu zmieszania spoiwa z wodą.

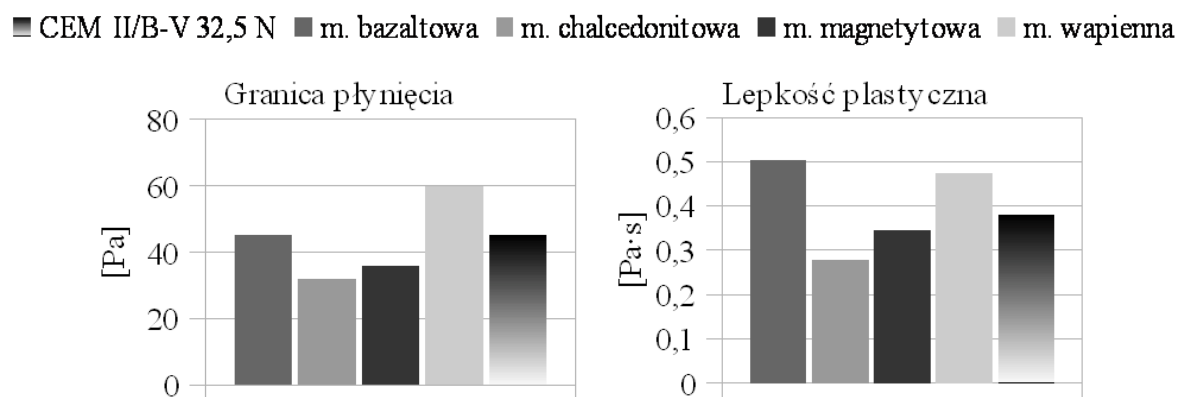
Wyniki badań zestawiono na rysunkach 6–9.



Rys. 6. Granica płynięcia zaczynów wykonanych z cementu CEM I i dodatków mineralnych
Fig. 6. Yield point slurries made with CEM I cement and mineral additives

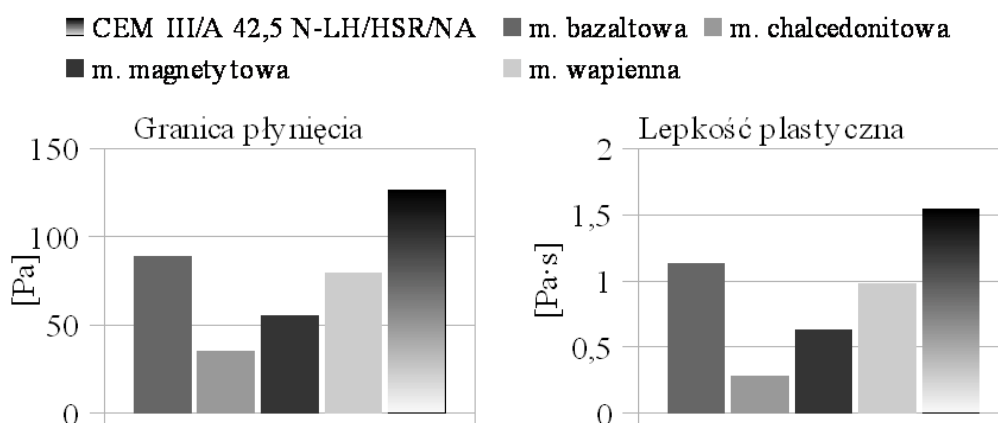


Rys. 7. Lepkość plastyczna zaczynów wykonanych z cementu CEM I i dodatków mineralnych
Fig. 7. Plastic viscosity slurries made with CEM I cement and mineral additives



Rys. 8. Właściwości reologiczne zaczynów wykonanych z cementu CEM II/B-V 32,5 N i dodatków mineralnych w ilości 35% fazy stałej

Fig. 8. The rheological properties of slurries made with cement CEM II/BV 32.5 N and 35% solid mineral additives



Rys. 9. Właściwości reologiczne zaczynów wykonanych z cementu CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA i z dodatkami mineralnymi w ilości 35 % fazy stałej

Fig. 9. The rheological properties of slurries made with cement CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA and 35% solid mineral additives

Właściwości reologiczne zaczynów z dodatkiem mączki bazaltowej i magnetytovej nie odbiegają od właściwości zaczynów z mączką wapienną, a w niektórych przypadkach wykazują wyższą lepkością i niższą granicą płynięcia. Jedynie badane mieszanki z mączką chalcedonitową charakteryzowały się małą lepkością plastyczną, co jest związane ze stopniem zmielenia materiału.

Zaczyny z zawartością w stałej fazie 35%, mączki bazaltowej, wykonane z cementu CEM I 42,5 R lub CEM II/B-V 32,5 N, mają podobne granice płynięcia jak zaczyny wykonane z samych cementów. Dodatkowo mieszanki z tymi mączkami mają wyższą lepkość plastyczną. Zaczyn CEM III/A 42,5 N-LH/HSR/NA z badanym cementem charakteryzuje się wysoką granicą płynięcia. Widać wyraźne obniżenie wartości tego parametru po zastąpieniu części cementu dodatkami mineralnymi. Dodanie mączki bazaltowej lub wapiennej w najmniejszym stopniu obniżyło lepkość plastyczną takiego zaczynu.

5. PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki stanowią fragment pracy badawczej, prowadzonej w Instytucie Techniki Budowlanej, mającej na celu określenia kryteriów stosowania wybranych odpadów mineralnych w produkcji betonu.

Z badań wynika, że mączki kamienne jako dodatki do zaczynów cementowych w niczym nie ustępują mączce wapiennej. Wpływ ich działania na właściwości reologiczne zależy w dużej mierze od składu ziarnowego i stopnia zmielenia.

Przydatność odpadów mineralnych do zastosowania w technologii betonu wymaga potwierdzenia w dalszych badaniach uwzględniających wszystkie składniki betonu a zwłaszcza domieszki chemiczne i efektywność ich działania z dodatkami mineralnymi.

Zależność cech reologicznych zaczynów z mączkami kamiennymi od właściwości geometrycznych tych dodatków, wymusza ze względu na niejednorodność materiału w składowiskach, konieczność ich uzdatniania przez proces suszenia, przesiewania i segregacji.

LITERATURA

- [1] KURDOWSKI W., *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] SZWABOWSKI J., GOŁASZEWSKI J., *Technologia betonu samozagęszczalnego*, Polski Cement, Kraków 2010.
- [3] GRZESZCZYK S., *Reologia zawiesin cementowych*, BIGRAF, Warszawa 1999.
- [4] URBAN M., *Wpływ wielkości strat prażenia popiołu lotnego krzemionkowego na parametry reologiczne betonów samozagęszczalnych*, Cement Wapno Beton, 4/2007.
- [5] BUURMAN P., PAPE Th., MUGGLER C.C., *Laser grain-size determination in soil genetic studies. 1. Practical problems*. Soil Science, 162/3/1997.
- [6] PN-EN 206-1: 2003 Beton Część 1: *Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*.

EFFECT OF SOME MINERAL SUPPLEMENTS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES

The study presents the research of rheological properties of slurries made from different types of cement and cement with mineral additives: lime, basalt, chalcedonic and magnetite powder. Mineral additives are an essential ingredient of concrete mixes made in technology, self compacting concrete (SCC). Lime powder is successfully used in this technology and in this work is a reference material. Test results show that the rheological properties of slurries with the addition of powdered basalt and magnetite are not different from those of slurries of lime powder, and in some cases exhibit a higher viscosity and lower yield point. Only tested with the chalcedonic powder characterized by low viscosity of the plastic, which is associated with the grinding material.