

Fizyko-mechaniczne właściwości mielonego cementu z dodatkami i domieszkami

1. Wprowadzenie

Przedmiotem niniejszego artykułu są właściwości fizyko-mechaniczne spoiwa cementowo-krzemianowego o obniżonej wodożądności.

Badania laboratoryjne dotyczą spoiwa powstałego w wyniku wspólnego domiału cementu portlandzkiego marki 35 wraz z dodatkami: krzemionką i superplastyfikatorem.

Uzyskane w ten sposób spoiwo charakteryzuje się znakomitymi właściwościami i może stanowić alternatywę dla innych spoiw - cementów - przy wykonywaniu betonów wysokowartościowych i betonów bardzo wysokowartościowych.

2. Materiały i urządzenia użyte do badań

W badaniach laboratoryjnych stosowano cement portlandzki 35N o następującym składzie chemicznym:

SiO₂ - 21,57 %; CaO - 63,55 %; Al₂O₃ - 5,57 %;
Fe₂O₃ - 2,71 %; SO₃ - 2,02 %; MgO - 2,18 %;
Ca - 1,87 %; straty prażenia - 0,53 %

Powierzchnia właściwa cementu (Cementownia Góraźdze) - 2609 cm²/g. Początek wiązania po 2 godz., koniec wiązania po 5 godz. Jako dodatek mineralny stosowano piasek szklarski z Osiecznicy. Granulację i skład chemiczny piasku podano w tabl. 1.

Tablica 1. Granulacja i skład chemiczny piasku kwarcowego.

Oznaczenie	Zawartość, %
Pozostałość na sicie 1,0 mm	0,150
Pozostałość na sicie 0,5 mm	5,000
Pozostałość na sicie 0,1 mm	89,800
Pozostałość poniżej 0,1 mm	5,000
Zawartość SiO ₂	99,300
Zawartość Fe ₂ O ₃	0,016
Zawartość Al ₂ O ₃	0,400
Zawartość TiO ₂	0,050

Spśród superplastyfikatorów wybrano betoplast 1 w proszku, dopuszczony do stosowania w budownictwie świadectwem ITB nr 645/87. Superplastyfikator betoplast 1 stanowią głównie sole polikondensatów formaldehydowych kwasu beta-naftalenosulfonowego. Zastosowanie betoplastu 1 nie powoduje zmian jakościowych w składzie fazowym produktów hydratacji cementu, natomiast może powodować zmiany ilościowe; wzrasta zawartość uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H, zmniejsza się ilość etryngitu i wodorotlenku wapnia [2].

Cement P35N, piasek i betoplast 1 mielono w określonych proporcjach w młynku kulkowym. Powierzchnię właściwą zmielonego spoiwa wyskalowano w zależności od czasu mielenia na wadze sedymentacyjnej serii 4600 produkcji firmy Sartorius w Getyndze.

3. Optymalizacja składu spoiwa i procesu domialu.

Głównym celem badań laboratoryjnych było ustalenie składu spoiwa cementowo-krzemianowego oraz wpływu powierzchni właściwej spoiwa na cechy techniczne zaczynów i zapraw cementowych. Badano również wpływ wody na efekt mielenia spoiwa [1]. Zakres zmienności optymalizowanych parametrów X_1 eksperymentu przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela 2. Zakres zmienności składu spoiwa i parametrów procesu mielenia.

Parametry eksperymentu	Kod	Jedn.	Poziom zmienności				
			-2	-1	0	1	2
Zawartość piasku	X_1	%	0	15	30	45	60
Zawartość betoplastu 1	X_2	%	0	1,50	3,00	4,50	6,00
Zawartość wody	X_3	%	0	0,05	0,10	0,15	0,20
Czas mielenia (powierzchnia właściwa)	X_4	min. (cm^2/g)	0 (3000)	30 (4400)	60 (5050)	90 (5500)	120 (6000)

Optymalizację składu spoiwa i procesu mielenia przeprowadzono przy następujących właściwościach technicznych zaczynów i zapraw:

- y_1 (ρ_p) - gęstość pozorna zaczynu cementowego, [kg/dm^3];
- y_2 ($R_3, R_{14}, R_{28}, R_{90}$) - wytrzymałość na ściskanie próbek $2 \times 2 \times 2$ cm z kamienia cementowego przechowywanych w warunkach normowych (PN-88/B-06250) po 3, 14, 28 i 90 dniach, [MPa];

- c) y_3 (α) - stopień hydratacji spoiwa o gęstości normowej po 28 dniach przechowywania w wodzie, [-];
- d) y_4 ($R_3, R_{14}, R_{28}, R_{90}$) - wytrzymałość na ściskanie beleczek normowych z zaprawy po 3, 14, 28 i 90 dniach twardnienia, [MPa];
- e) y_5 (S_p) - porowatość kamienia cementowego o gęstości normowej, [%];
- f) y_6 (w_s) - wodożądność spoiwa, [-];
- g) y_7 (l_x) - zmiany liniowe beleczek normowych po 3, 14, 28 i 90 dniach twardnienia, [mm];
- h) y_8 (S_E) - stopień nasycenia kapilarnego kamienia cementowego określany metodą szwajcarską, [-].

Przyjęto ortogonalny plan eksperymentu dla pięciu parametrów ($X_5=0$) na pięciu poziomach dla serii 25 pomiarów. W badaniach stosowano próbki 2 x 2 x 2 cm w przypadku zaczynu oraz beleczki normowe i walce ϕ 5 cm dla zapraw normowych. Minimalna ilość próbek dla jednego oznaczenia 1-tej właściwości wynosiła 6 sztuk.

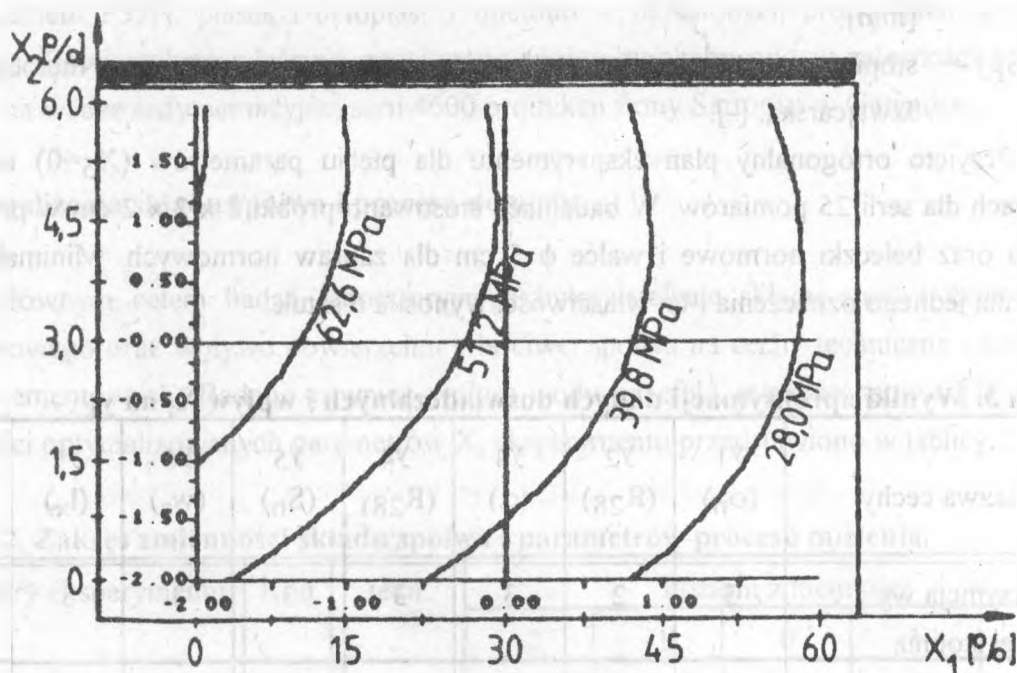
Tablica 3. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych i wpływ X_i na y_j

Nazwa cechy	y_1 (ρ_n)	y_2 (R_{28})	y_3 (α)	y_4 (R_{28})	y_5 (S_n)	y_6 (w_s)	y_7 (l_x)	y_8 (S_E)
Aproksymacja wg krzywej stopnia	3	2	3	3	3	3	3	3
Błąd aproksymacji	0,0489	3,3965	0,0345	1,9232	0,0190	0,0161	0,0012	0,0126
Wariancja, %	2,949	7,883	4,933	5,357	6,225	11836	37127	1,147
Wskaźnik korelacji	0,8923	0,9832	0,9229	0,9935	0,9168	0,9489	0,9491	0,9654
Współczynnik wpływu X_i na y_i , %								
X_1	4,743	79,121	80,947	83,764	21,780	12,279	22,306	30,403
X_2	76,663	11,129	0,448	1,256	68,408	35,711	57,444	46,831
X_3	5,025	0,838	0,772	0,746	5,169	4,333	13,100	15,449
X_4	13,569	8,912	17,833	14,234	4,646	47,678	7,150	7,317

Wpływ poszczególnych parametrów X_i na zmienność każdej właściwości zaczynu lub zaprawy na spoiwie cementowo-krzemianowym przedstawiono w tablicy 3. Obróbkę statystyczną wyników badań przeprowadzono za pomocą pakietu programów opracowanych na bazie teorii planowania eksperymentu w Politechnice Białostockiej.

Z tablicy 3 przykładowo wynika, że na gęstość pozorną zaczynu cementowego decydujący wpływ ma zawartość betoplastu oraz czas mielenia spoiwa. Ze zwiększeniem ilości

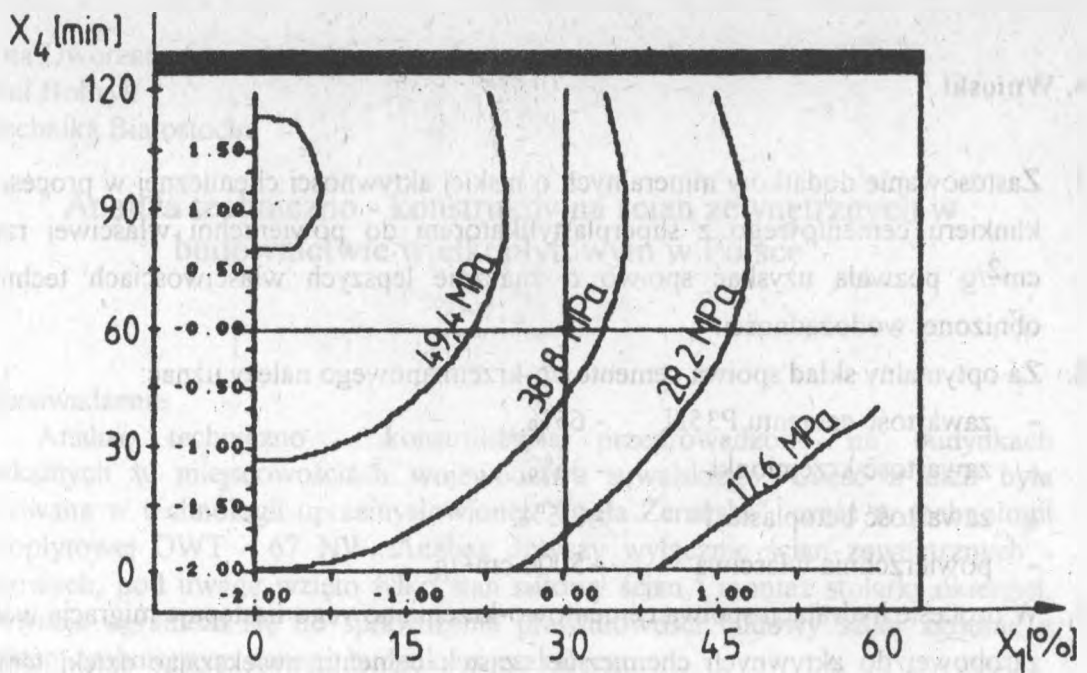
superplastyfikatora i czasu mielenia gęstość zaczynu wzrasta. Podobnie jest z wodożądnością spoiwa (y_6). Wodożądność cementu przy konsystencji gęstoplastycznej wynosi 0,22. W wyniku przemiału cementu, krzemionki i betoplastu w badanym zakresie zmienności składu (tabl. 2) wodożądność spoiwa została obniżona do 0,19 przy zachowaniu konsystencji gęstoplastycznej zaprawy normowej. Na zmianę wodożądności najbardziej wpływa powierzchnia właściwa spoiwa (czas mielenia), zawartość betoplastu 1, a w mniejszym stopniu zawartość krzemionki i wody w procesie domiata (tabl. 3).



Rys. 1 Wytrzymałość na ściskanie kostek z kamienia cementowego po 28 dniach twardnienia w zależności od X_1 i X_2

Na rys. 1 przedstawiono wykres zależności wytrzymałości na ściskanie kamienia cementowego po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. Podobny charakter izolinii uzyskano dla wytrzymałości po 3, 14 i 90 dniach twardnienia. Wytrzymałość zaczynu cementowego o $w/c=0,22$ po 28 dniach wynosi 32,25 MPa. Taką wytrzymałość spoiwa cementowo-krzemianowego można uzyskać przy składzie: cement 35N - 65%, piasek - 35%, betoplast 1 - 2,5% i powierzchni właściwej 5000 cm^2/g (czas mielenia 60 minut).

Podobny charakter przyrostu wytrzymałości na ściskanie można zaobserwować w przypadku zaprawy normowej (rys. 2). Największy wpływ na wytrzymałość zaprawy ma zawartość cementu w spoiwie oraz czas mielenia (tabl. 3). W mniejszym stopniu przejawia się wpływ zawartości betoplastu i wody w procesie mielenia składników spoiwa. Należy nadmienić, że we wszystkich przypadkach stosowano jednakową konsystencję zaprawy (4,5cm) lecz różne wskaźniki wodno-cementowe, stąd nieznaczny wpływ zawartości superplastyfikatora na wytrzymałość zaprawy.



Rys. 2 Wytrzymałość na ściskanie zaprawy normowej po 28 dniach twardnienia w zależności od X_1 i X_4

Z kolei na stopień hydratacji cementu najistotniejszy wpływ ma jego procentowa zawartość i powierzchnia właściwa spoiwa cementowo-krzemianowego. Stopień hydratacji cementu 35N o $w/c=0,22$ po 28 dniach twardnienia wynosi 0,58. Natomiast w przypadku spoiwa cementowo-krzemianowego wynosi 0,850, tj. wzrasta o około 45 %. Jest to korzystna właściwość takiego spoiwa z uwagi na pełniejsze wykorzystanie potencjalnej energii wiązania cementu, pozwalająca w praktyce obniżyć koszty wytwarzania betonów cementowych. Również korzystny wpływ wywiera spoiwo cementowo-krzemianowe na odkształcenie liniowe zapraw po 3, 14, 28 i 90 dniach twardnienia w warunkach laboratoryjnych. W przypadku domiału samego cementu portlandzkiego [4] zwiększa się szybkość przyrostu wytrzymałości, ale również wzrasta skurcz, co w konsekwencji powoduje pogorszenie własności mechanicznych zaprawy. Powyższe negatywne zjawisko skurczu w spoiwie cementowo-krzemianowym nie występuje nawet przy domiale do powierzchni właściwej $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Zaobserwowano również korzystny wpływ spoiwa na porowatość kapilarną kamienia cementowego określaną metodą szwajcarską (tabl. 3). W tym przypadku zmniejszenie porowatości kapilarnej otwartej i umownie zamkniętej należy tłumaczyć lepszą zagęszczalnością zaczynu jak również zmniejszeniem się średnicy porów gelowych w kamieniu cementowym.

Należy także stwierdzić, że dokładną analizę uzyskanych wyników można będzie przeprowadzić dopiero po wykonaniu badań kamienia cementowego w skaningowym mikroskopie elektronowym i po przeprowadzeniu analizy termicznej (DTG, DTA i TG).

4. Wnioski

1. Zastosowanie dodatków mineralnych o niskiej aktywności chemicznej w procesie domiału klinkieru cementowego z superplastyfikatorem do powierzchni właściwej rzędu 5000 cm²/g pozwala uzyskać spoiwo o znacznie lepszych właściwościach technicznych i obniżonej wodożądności.
2. Za optymalny skład spoiwa cementowo-krzemianowego należy uznać:
 - zawartość cementu P35N - 65%,
 - zawartość krzemionki - 35%,
 - zawartość betoplastu 1 - 2,5%,
 - powierzchnia właściwa - 5000 cm²/g.
3. W procesie hydratacji spoiwa cementowo-krzemianowego następuje migracja wolnej wody zarobowej do aktywnych chemicznie cząstek cementu zwiększając dzięki temu stopień hydratacji cementu. Natomiast superplastyfikator ulega adsorpcji na powierzchni cementu i krzemionki powodując przy tym powstanie ujemnego potencjału elektrokinetycznego na tych powierzchniach. Zwiększa to stopień dyspersji spoiwa w wodzie, co powoduje obniżenie jego wodożądności i poprawienie urabialności zaczynów i zapraw.

Literatura:

- [1] Grzymek J., Gustaw K., Ostap K.: "Wpływ dodatków powierzchniowo czynnych na proces mielenia klinkieru portlandzkiego". C-W-G 1965, Nr 1.
- [2] Młodecki J., Krzywobłocka-Laurów R.: "Właściwości i skład fazowy betonu z superplastyfikatorem betoplast 1." XXXVI KN KILiW PAN i KN PZiTB Wrocław -1990-Krynica. Referaty Tom 4.
- [3] Projekt PN-ENV 206: 1991. BETON. Właściwości, produkcja, układanie i kryteria zgodności.
- [4] Weryński B.: "Wpływ uziarnienia cementu na właściwości fizyczne zaczynów cementowych". Praca doktorska. Opole 1971.
- [5] Wolska-Kotańska Cz., Józwiak H.: "Badania wpływu pyłów krzemionkowych na wybrane właściwości betonu". Prace ITB Nr 83, 1992.

Physico-mechanical properties of grinding cement with additives and admixtures

S U M M A R Y

Physico-mechanical properties of cement-silica binder of lowered water-cement ratio for obtaining standard mortar, which are a result of additional grinding portland cement 35N, silica and superplasticizer are presented in this paper. High activity of this binder with 2-3 times lower water-cement ratio and higher technical properties of paste and mortar based on this binder was proved.