

Katarzyna FRONT*
Politechnika Opolska

WPLYW STOPNIA ROZDROBNIENIA POPIOŁÓW LOTNYCH NISKOWAPNIOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu powierzchni właściwej oraz składu ziarnowego popiołów lotnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Wykazano zależności między stopniem rozdrobnienia popiołów, zawartością w cemencie, współczynnikiem w/s a właściwościami reologicznymi zaczynów.

THE INFLUENCE OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF LOW-CALCIUM FLY ASH ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT PASTE

Summary. This paper presents the results of testing of the influence of specific surface area and fly ash particle size distribution on cement paste rheological properties. The dependence between the fly ash particle size distribution, the content of fly ash in cement and water-solid ratio on the rheological properties of cement paste has been shown.

1. Wstęp

Wieloletnie badania [1-3] dowiodły, że popioły lotne wpływają na polepszenie urabialności i obniżenie wodożądności mieszanek betonowych. Dlatego też szczególnie duże zainteresowanie budzi ich wpływ na właściwości reologiczne zaczynów cementowych [4-5]. Z badań wynika, że popioły lotne przeważnie polepszają właściwości reologiczne zaczynów [6-9]. Natomiast ich niekorzystny wpływ obserwowali autorzy prac [10-12]. Różny wpływ na właściwości reologiczne zaczynów cementowych wynika z oddziaływania wielu nakładających się czynników zarówno fizycznych, takich jak powierzchnia właściwa, kształt i rozmiar ziaren oraz czynników chemicznych wynikających ze składu chemicznego [13-14].

* Opiekun naukowy: Prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk

Dlatego dla popiołów niskowapniowych o zbliżonym składzie chemicznym, ale o różnym uziarnieniu można oczekiwać różnego wpływu na właściwości reologiczne zaczynów cementowo-popiołowych. W pracy przedstawiono wyniki badań wraz z komentarzem odnoszącym się do obecnego stanu wiedzy na temat wpływu popiołów lotnych niskowapniowych o różnym stopniu rozdrobnienia na właściwości reologiczne zaczynów cementowych.

2. Materiały do badań

Do badań użyto cementu laboratoryjnego wykonanego z klinkieru przez zmielenie z dodatkiem 5% gipsu do powierzchni właściwej według Blaine'a 320 m²/kg (C) oraz popioły lotne z Elektrowni Opole różniące się powierzchnią właściwą według Blaine'a 230 m²/kg (P1) i 355 m²/kg (P2). Skład chemiczny cementu i popiołów lotnych przedstawiono w tabelicy 1. W celu określenia wpływu stopnia rozdrobnienia popiołów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, zmielono popioły Opole P1 do różnych powierzchni właściwych według Blaine'a: 410 m²/kg (P3) i 600 m²/kg (P4). Do badań sporządzono mieszanki zawierające od 10 do 80 % masowych popiołów w cemencie.

Tablica 1

rodzaj materiału	Skład chemiczny materiałów zawartość popiołu w cemencie [%] mas.									
	straty praż.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO wolne
C	1,4	18,6	2,9	5,64	64,09	1,87	2,98	0,08	0,91	1,18
P1	1,8	52,3	6,4	28,5	4,1	2,4	0,4	0,7	2,4	-
P2	1,2	48,9	8,4	27,5	4,2	3,3	1,0	1,1	3,1	-

3. Metody badań

Pomiary reologiczne przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego o współosiowych cylindrach typu Rheotest RV 2.1. Właściwości reologiczne zaczynów określono na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia dla rosnących i malejących szybkości ścinania w zakresie od 0 do 150 s⁻¹. Granice płynięcia i lepkości plastyczne wyznaczono w oparciu o model Binghama.

Badania składu ziarnowego wykonano za pomocą laserowego analizatora uziarnienia.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Wartości parametrów reologicznych: granic płynięcia τ_0 i lepkości plastycznych η_{pl} zaczynów bez i z dodatkiem popiołów lotnych przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela 2

Granice płynięcia τ_0 [Pa] i lepkości plastyczne η_{pl} [Pa·s] zaczynów cementowo-popiołowych

rodzaj popiołu	w/s	Ilość popiołu [%]											
		Granica płynięcia τ_0 [Pa]						Lepkość plastyczna η_{pl} [Pa·s]					
		0	10	30	60	80	100	0	10	30	60	80	100
P1	0,3	N	55	58	60	50	58	N	0,65	0,63	0,67	0,72	0,61
P2		N	43	39	31	28	10	N	0,61	0,60	0,53	0,45	0,42
P1	0,35	32	33	34	16	15	7	0,56	0,58	0,74	0,59	0,58	0,38
P2		32	27	25	11	5	3	0,56	0,58	0,57	0,48	0,43	0,33
P3		32	64	45	40	37	28	0,56	1,35	0,86	0,85	0,70	0,50
P4		32	45	60	71	80	95	0,56	0,7	1,15	1,35	1,40	1,42
P1	0,4	11,5	30	20	11	9	N	0,46	0,50	0,41	0,37	0,30	N
P3		11,5	30	24	22	23	N	0,46	0,45	0,40	0,41	0,35	N
P4		11,5	31	26	24	26	N	0,46	0,49	0,44	0,41	0,35	N

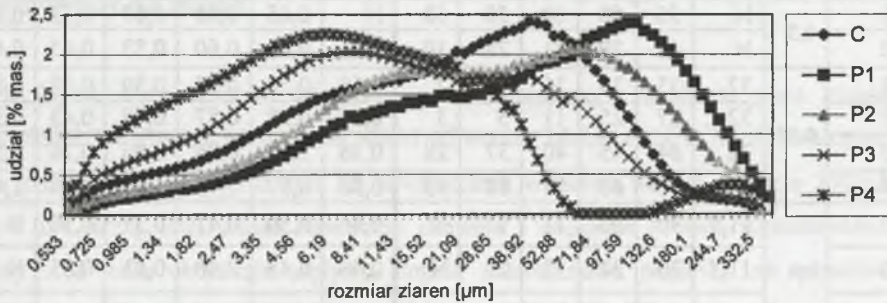
oznaczenia: N – pomiar niemożliwy

Analiza wyznaczonych parametrów reologicznych (tabela 2) wykazała znaczne różnice w zachowaniu reologicznym zaczynów w zależności od ilości popiołów lotnych w cemencie i stosunku wody do fazy stałej (w/s). Przy stosunku wody do fazy stałej wynoszącym 0,3 wzrost zawartości popiołów P1 o powierzchni właściwej 230 m²/kg nie wpływa na zmianę granic płynięcia zaczynów, natomiast zwiększa lepkości plastyczne zaczynów. Przy zwiększeniu stosunku wody do fazy stałej do wartości 0,35 przy zawartości popiołów w cemencie od 10 do 30% obserwuje się wzrost granic płynięcia i lepkości plastycznych w porównaniu do wartości tych parametrów w zaczynie bez popiołów. Wzrost zawartości popiołów P1 powyżej 30% masy spoiwa znacznie obniża wartości granic płynięcia zaczynów w porównaniu do zaczynu bez popiołów, natomiast nie wpływa na zmianę lepkości plastycznych. Ze wzrostem zawartości popiołów P2 o większej powierzchni właściwej 355 m²/kg wartości granic płynięcia i lepkości plastycznych maleją zarówno dla w/s=0,3, jak i dla w/s=0,35.

Wzrost zawartości w cemencie popiołów (P3) zmielonych do powierzchni właściwej 410 m²/kg, przy w/s=0,35 powoduje upłynnienie zaczynów (wartości granic płynięcia i lepkości plastycznych maleją). Natomiast ze wzrostem ilości w cemencie popiołów zmielonych, o

największej powierzchni właściwej $410 \text{ m}^2/\text{kg}$ (P4) przy tym samym stosunku wody do fazy stałej, rosną zarówno granice płynięcia, jak i lepkości plastyczne zaczynów. Jednak przy zwiększonym stosunku w/s wynoszącym 0,4 ze wzrostem zawartości popiołów P4 w cemencie obserwuje się zjawisko odwrotne (tablica 2).

Różnice w zachowaniu reologicznym popiołów lotnych można wyjaśnić, analizując skład ziarnowy i rozmiar cząstek popiołów. Wyniki badań składu ziarnowego cementu i popiołów lotnych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywe uziarnienia popiołów lotnych przemysłowych i mielonych
Fig. 1. Particle size distribution curves for fly ashes and cement

Na podstawie składu ziarnowego badanych popiołów wyznaczono parametry charakteryzujące zbiór cząstek: średni rozmiar cząstki d_{sr} , średnice Brouckera $D[4,3]$, średnice Sautera $D[3,2]$, średnice umowne $D(v,0,1)$, $D(v,0,5)$, $D(v,0,9)$ oraz średni rozmiar ziarn poniżej $20 \mu\text{m}$. Wartości zamieszczono w tablicy 3.

Z badań składu ziarnowego wynika, że popioły lotne P1 charakteryzują się bardzo małą zawartością frakcji drobnych (tylko 30% ziarn ma rozmiar mniejszy od $20 \mu\text{m}$). Zawartość frakcji drobnych w popiołach P2 jest większa i wynosi 46%. Obecność większej ilości ziarn drobnych w popiołach P2, powoduje duże zmniejszenie granic płynięcia i lepkości plastycznych ze wzrostem ich zawartości w cemencie w porównaniu do wartości granic płynięcia i lepkości plastycznych zaczynów zawierających popioły P1 o niższej powierzchni właściwej (tablica 2). Wyniki badań potwierdziły badania innych autorów [4-6], stwierdzających, że ziarna drobne, mniejsze od $20 \mu\text{m}$, w największym stopniu wpływają na poprawę płynności zaczynów. Małe cząstki popiołów lotnych układają się wokół ziarn cementu i ułatwiają ich przemieszczanie.

Tablica 3

Wielkości charakteryzujące stopień rozdrobnienia użytych materiałów

rodzaj materiału	średni rozmiar cząstki d_{sr} [μm]	D [4, 3]	D [3, 2]	D (v,0.1)	D (v,0.5)	D (v,0.9)	udział ziarn poniżej 20 μm [%]
Cement C	25,6	32,25	6,18	2,34	18,72	77,87	52
Popiół P1	38,1	73,11	12,02	4,89	50,53	177,62	30
Popiół P2	27,0	46,31	8,01	3,27	24,27	121,97	46
Popiół P3	14,5	25,06	4,55	1,69	10,32	62,81	65
Popiół P4	7,2	18,35	3,14	1,16	6,00	28,75	82

Większa zawartość ziarn drobnych w popiołach P2 powoduje poprawę właściwości reologicznych ze wzrostem zawartości tych popiołów w zaczynie, nawet przy niskim współczynniku $w/s=0,3$ (tablica 2). Według Lee i współpracowników [14] poprawa właściwości reologicznych w takich zaczynach związana jest z obniżeniem ilości wody wypełniającej pustki między ziarnami i tym samym zwiększeniem ilości wody biorącej udział w przepływie.

Lepsze upakowanie struktury zaczynu zapewnia nie tylko duża zawartość ziarn drobnych, ale także odpowiedni dobór rozmiaru cząstek popiołów w stosunku do cementu. Wskazuje na to większa szerokość zakresu ich uziarnienia przedstawiona na wykresach rozkładu ziarnowego (rys.1). Analiza parametrów charakteryzujących stopień rozdrobnienia cementu i popiołów: średni rozmiar cząstki d_{sr} , średnice Brouckera D[4,3], średnice Sautera D[3,2], średnice umowne D (v,0,1), D(v, 0,5), D (v,0,9) oraz średni rozmiar ziarn poniżej 20 μm wykazała, że popioły P2 swoim składem najbardziej zbliżone są do składu ziarnowego cementu. Według Younga [1] taki układ daje możliwość zmniejszenia się w zaczynie wolnych przestrzeni na skutek lepszego, większego upakowania struktury zaczynu i uwolnienia największej ilości wody. Stąd zaobserwowano najwyższy stopień upłynnienia dla zaczynów z cementów zawierających popioły lotne P2.

Rozmieszczenie popiołów P1 powoduje wzrost zawartości frakcji drobnych poniżej 20 μm . Zawartość ta dla popiołów P3 o powierzchni właściwej 410 m^2/kg wynosi 65%, a dla popiołów P4 powierzchni właściwej 600 m^2/kg wynosi 82%. Ponadto, w popiołach P4 ze zwiększeniem stopnia rozmielenia wzrasta zawartość frakcji najdrobniejszych poniżej 10 μm , kosztem zmniejszenia udziału frakcji grubszych powyżej 40 μm .

Pomimo dużej zawartości ziarn drobnych (poniżej 20 μm), wynoszącej 65% w popiołach P3 i 82% w popiołach P4 ich dodatek do cementu przy $w/s=0,35$ nie wpływa na polepszenie właściwości reologicznych zaczynów w porównaniu do zaczynów z popiołami nie mielonymi

P1. Za autorami pracy [13] to zjawisko można wytłumaczyć między innymi tym, że podczas mielenia następuje zniszczenie sferycznych cząstek popiołów, ich kształt staje się bardziej nieregularny.

Ze wzrostem zawartości w cemencie popiołów mielonych P3 o powierzchni właściwej $410 \text{ m}^2/\text{kg}$ maleją lepkości plastyczne i granice płynięcia. Dodatek popiołów P4 o wysokiej powierzchni właściwej $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ i bardzo dużej zawartości ziarn drobnych (82%) poprawia płynność zaczynów ze wzrostem ich zawartości w cemencie, ale tylko wtedy, gdy jest zapewniona wystarczająca ilość wody (odpowiednie w/s). Zgodnie z [13], na cząstkach popiołów lotnych o bardzo dużej powierzchni właściwej większa ilość wody zostaje zaadsorbowana na znacznej powierzchni fazy stałej. Skutkiem tego jest utrata płynności. Konieczne staje się wówczas stosowanie superplastyfikatorów w celu poprawy właściwości reologicznych takich zaczynów.

5. Wnioski

Popioły lotne o różnym składzie ziarnowym i rozmiarze ziarn wywierają odmienny wpływ na właściwości reologiczne zaczynów. Szczególne zainteresowanie budzą układy zawierające popioły o dużej powierzchni właściwej i dużym udziale ziarn drobnych. Przeprowadzone badania i analiza uzyskanych wyników potwierdzają dotychczasowy stan wiedzy odnośnie do wpływu popiołów lotnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych i stanowią punkt wyjścia do wyjaśnienia wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów zawierających popioły lotne. Zagadnienia te stanowią przedmiot moich dalszych badań.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować najważniejsze wnioski:

1. Analiza krzywych uziarnienia popiołów lotnych niskowapniowych potwierdziła zależność wzrostu płynności zaczynów ze wzrostem zawartości w popiołach cząstek drobnych poniżej $20 \mu\text{m}$.
2. Popioły lotne niskowapniowe polepszają właściwości reologiczne zaczynów ze wzrostem ich zawartości w zaczynie, wtedy gdy ich skład ziarnowy i parametry rozkładu ziarnowego zbliżone są do składu ziarnowego cementu.

LITERATURA

1. Young J. F.: Effects of Chemical Admixtures on the Rheological Properties of Fresh Concrete. Proceedings Annual Meeting of Material Research Society, M4.4, Boston 1982, Concrete Rheology, 120-138.
2. Alonso J. L., Wesche K.: Characterization of Fly Ash, w Fly Ash in Concrete, Ed.: K. Wesche, E & FN SPON, London, 1991, 3-23.
3. Banfill P.F.G.: Structure and rheology of cement-based systems. Material Research Symposium Proceedings, vol. 289, Material Research Society, 1993, 149-160.
4. Grzeszczyk S., Lipowski G.: Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów, Studia i Monografie, Politechnika Opolska, Opole 2002.
5. Grzeszczyk S., Lipowski G.: Effects of Low-Calcium Fly Ash on The Rheology of Fresh Cement Pastes. Applied Mechanics and Engineering, vol. 3, nr 4, 1998, 589-600.
6. Uchikawa H., Uchida S., Ogawa K.: Influence of Fly Ash Characteristics on the Rheological Properties of Fresh Fly Ash Cement Paste. Proceedings Annual Meeting of Material Research Society, M4.4, Boston 1982, Concrete Rheology, 203-214.
7. Jiang W., Roy D. M.: Microstructure and flow behavior of fresh cement paste. Material Research Symposium Proceedings, vol. 289, Material Research Society, 1993, 161-166.
8. Helmuth R. A.: Structure and rheology of fresh cement paste. Proc. VII th International Congress Chemistry of Cement, Paris 1980, vol. VI-0, 16-30.
9. Banfill P.F.G.: An experimental study of the effect of PFA on the rheology of fresh concrete and cement paste. International Symposium. The use of PFA in Concrete, Leeds 1982, 161-171.
10. Ivanov Ya., Zacharieva S.: Influence of fly-ash on the rheology of cement pastes. Proc. VIIth International Congress Chemistry of Cement, Paris 1980, vol. III, 103-107.
11. Massidda L., Sanna U.: Rheological behaviour of portland cement pastes containing fly ash. II cemento, nr 4, 1982, 317-322.
12. Rudziński L.: The effect of fly ashes on the Rheological behaviour of cement pastes. Materials and Structures, 1984, 369-373.
13. Wang A., Zhang C., Sun W.: Fly ash effects: The morphological effect of fly ash, Cement and Concrete Research 33, 2003, 2023-2029.

14. Lee S. H., Kim H.J., Sakai E., Daimon M.: Effect of particle size distribution of fly ash – cement system on the fluidity of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 33, 2003, 763 – 768.

Recenzent: Dr hab. inż. Wiesława Nocuń-Wczelik, prof. AGH