

Aleksandra Pełczyńska

Cyprian Pełczyński

Tomasz Nowacki

Stachema Polska Sp. z o.o.

Rola domieszek w kształtowaniu właściwości reologicznych i użytkowych betonów z kruszywami zawierającymi minerały ilaste

The role of admixtures in shaping the rheological and performance properties of concretes with aggregates containing clay minerals

Streszczenie

Obecność minerałów ilastych w piasku stosowanym do produkcji betonów może mieć istotny wpływ na jej właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Minerały te, takie jak kaolinit czy montmorylonit, posiadające dużą powierzchnię właściwą oraz zdolność do absorpcji wody i domieszek, mogą prowadzić do zwiększenia wodożądności mieszanki betonowej, co skutkuje koniecznością dodania większej ilości wody w celu uzyskania pożądanej konsystencji. To z kolei może skutkować obniżeniem wytrzymałości i trwałości betonu. Dodatkowo, minerały ilaste mogą adsorbować domieszki upłynniające, co wpływa na obniżenie ich efektywności oraz prowadzi do szybszej utraty ciekłości mieszanki betonowej.

W niniejszej pracy określono wpływ obecności minerałów ilastych na właściwości reologiczne mieszanek betonowych, analizując zachowanie reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem piasków zanieczyszczonych tymi minerałami. W pracy podjęto również próbę poprawy negatywnego wpływu działania minerałów ilastych poprzez zastosowanie środków alternatywnych w stosunku do domieszek zgodnych z EN 934-2+A1. Dodatkowo, określono, w jaki sposób obecność wymienionych substancji oddziałuje na kompatybilność układu składającego się z domieszki, spoiwa oraz piasku z obecnymi minerałami ilastymi.

Opracowane rozwiązania zostały przetestowane na mieszankach betonowych, gdzie, oprócz oceny zachowania reologicznego, zbadano także wpływ na właściwości mechaniczne wykonanych betonów.

Prezentowany w pracy sposób postępowania badawczo-rozwojowego stanowi przykład innowacyjnego podejścia do rozwiązywania problemu negatywnego oddziaływania obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu.

Abstract

The presence of clay minerals in sand used for concrete production can have a significant impact on the rheological properties of the concrete mix. These minerals, such as kaolinite and montmorillonite, due to their high specific surface area and ability to absorb water and admixtures, can increase the water demand of the concrete mix. This necessitates the addition of more water to achieve the desired workability, which in turn may lead to reduced strength and durability of the hardened concrete. Furthermore, clay minerals can adsorb superplasticizers, diminishing their effectiveness and leading to a more rapid loss of workability.

This study investigates the impact of clay mineral contamination on the rheological properties of concrete mixes by analysing the rheological behaviour of cement mortars prepared using sands containing these minerals. The research also explores methods to mitigate the negative effects of clay minerals through the use of alternative agents in place of admixtures compliant with EN 934-2+A1. Additionally, the study evaluates how the presence of these substances influences the compatibility within a system comprising the admixture, binder, and sand contaminated with clay minerals. The proposed solutions were tested in concrete mixes, where, apart from rheological performance, the mechanical properties of the resulting concretes were also assessed.

1. Wprowadzenie

Niniejsza praca stanowi pierwszy etap kompleksowych badań ukierunkowanych na ocenę wpływu obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, nawet niewielkie ilości minerałów ilastych — w szczególności montmorylonitu, kaolinitu czy illitu — mogą istotnie zaburzać reologię mieszanek betonowych, wpływając niekorzystnie na urabialność, zapotrzebowanie na wodę zarobową oraz skuteczność działania domieszek do betonów, w tym plastyfikatorów i superplastyfikatorów [1 – 4]. Zjawiska te mają bezpośredni wpływ na właściwości betonu zarówno na etapie przygotowania mieszanki i jej zagęszczania, jak i po zakończeniu procesów wiązania i twardnienia, co przekłada się jego wytrzymałość, szczelność oraz trwałość [5 – 6].

W ramach prezentowanego etapu prac wykorzystano możliwości badawczo – rozwojowe reometru rotacyjnego, umożliwiającego szczegółową analizę właściwości reologicznych zapraw cementowych wykonanych z dodatkiem kontrolowanych ilości minerałów ilastych. Uzyskane wyniki stanowią punkt wyjścia do dalszej, pogłębionej analizy wpływu obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu.

2 Program badawczy

2.1 Założenia

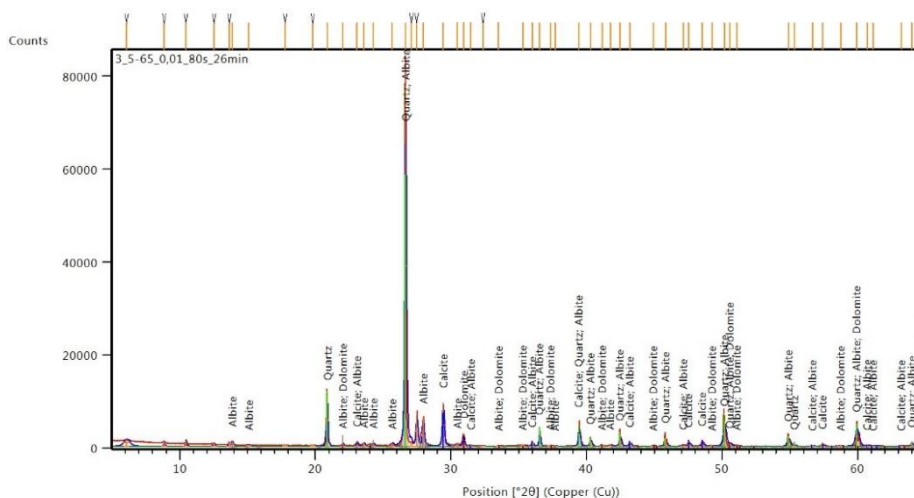
Celem programu badawczego była analiza wpływu zarówno samej obecności, jak i ilości minerałów ilastych na właściwości reologiczne zapraw cementowych. W dalszej części badań podjęto próbę ograniczenia negatywnych skutków obecności tych minerałów poprzez zastosowanie wybranych środków modyfikujących, odmiennych od standardowych domieszek do betonu definiowanych w normie EN 934-2+A1.

2.2 Materiały i metody badań

Do realizacji programu badawczego wykorzystano zaprawy cementowe przygotowane z zastosowaniem dwóch rodzajów kruszywa: piasku płukanego oraz piasku celowo zanieczyszczonego montmorylonitem w ilościach od 0,5% do 4,0% masy piasku. Dodatkowo przeprowadzono porównanie właściwości reologicznych zapraw cementowych wykonanych z użyciem piasku w stanie naturalnym oraz piasku celowo płukanego wodą w celu usunięcia części frakcji droбноziarnistej.

Na podstawie uzyskanych wyników analizy rentgenograficznej (XRD) stwierdzono, że w stanie naturalnym, w frakcji poniżej 0,063 mm piasku, obecne są minerały ilaste. Ich obecność została jednoznacznie potwierdzona poprzez identyfikację charakterystycznych pików dyfrakcyjnych. Na Rys. 2 widoczne są wyraźne sygnały pochodzące od typowych minerałów ilastych, takich jak montmorylonit, illit czy kaolinit. Szczególnie wyraźne refleksy dla montmorylonitu występują w zakresie niskich kątów ($2\theta \approx 5 - 10^\circ$), co jest typowe dla minerałów o strukturze warstwowej i zdolności do wbudowywania cząsteczek wody w przestrzenie międzypakietowe. Illit identyfikowany jest na podstawie pików zlokalizowanych w rejonie $2\theta \approx 8 - 10^\circ$ oraz $17 - 18^\circ$, natomiast kaolinit wykazuje charakterystyczne refleksy w obszarze $2\theta \approx 12 - 13^\circ$ oraz $24 - 25^\circ$.

Rys.1 Dyfraktogram piasku dla frakcji powyżej 0,063 mm.



Counts

3F_5-65_0,01_80s_26min

15000

10000

5000

0

10 20 30 40 50 60

Position [2θ] (Cu)

Montmorillonite
Illite-syn (NR)
Kaolinite 1A
Illite-syn (NR)
Montmorillonite; Illite-syn (NR); kaolinite 1A
Quartz
Dolomite; Albite
Calcite; Albite; Kojalite 1A
Dolomite; Albite
Albite
Montmorillonite
Illite-syn (NR)
Calcite
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)
Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)
Quartz; Albite; Montmorillonite; Illite-syn (NR); kaolinite 1A
Albite; Illite-syn (NR); kaolinite 1A
Quartz; Calcite; Albite; Montmorillonite
Quartz; Albite; Montmorillonite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Illite-syn (NR); kaolinite 1A
Calcite; Albite
Quartz; Albite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite
Quartz; Albite; Illite-syn (NR); kaolinite 1A
Calcite; Albite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)
Quartz; Albite; Montmorillonite; Illite-syn (NR)
Calcite; Montmorillonite
Calcite; Albite; Montmorillonite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)
Quartz; Dolomite; Albite; Montmorillonite; Illite-syn (NR)
Calcite; Albite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)
Dolomite; Albite; Illite-syn (NR)

Właściwości reologiczne zapraw oceniano za pomocą reometru rotacyjnego, umożliwiającego ciągły pomiar zmian właściwości reologicznych w czasie rzeczywistym. Reometr rejestruje zmianę momentu obrotowego w funkcji czasu przy ustalonej prędkości mieszania, która w ramach prowadzonych badań wynosiła 50 obrotów na minutę. Na podstawie uzyskanych krzywych reologicznych określono początkowy efekt upłynnienia zaprawy oraz utrzymanie konsystencji zaprawy w czasie trwania pomiaru.

Do realizacji badań zastosowano środek alternatywny, który według klasyfikacji producenta pełni funkcję ograniczającą pęcznienie skał ilastych. Mechanizm działania takich preparatów polega na ograniczeniu zdolności minerałów ilastych do pochłaniania wody i rozwarstwiania się ich struktury. Zjawisko pęcznienia występuje przede wszystkim w minerałach z grupy smektytów (np. montmorylonitu), charakteryzujących się możliwością wchłaniania cząsteczek wody do przestrzeni międzywarstwowych (tzw. interlayer swelling). Działanie środków tego typu opiera się na oddziaływaniach fizykochemicznych z tymi minerałami [7]. Jak wskazują dane literaturowe [8 – 9], mechanizm ich aktywności jest zróżnicowany i zależy od składu chemicznego danego preparatu. W literaturze wyróżnia się m.in. mechanizm wymiany kationowej oraz tworzenie ochronnej powłoki fizycznej na powierzchni ziaren minerałów ilastych

4 | Strona

Program badawczy podzielono na cztery etapy, z których każdy koncentrował się na innym aspekcie wpływu obecności montmorylonitu lub zastosowanych modyfikacji na właściwości zapraw:

- etap I – analiza wpływu zawartości montmorylonitu na właściwości reologiczne zapraw cementowych,
- etap II – ocena skuteczności zastosowania środków alternatywnych,
- etap III – badanie wpływu zwiększenia ilości wody zarobowej na parametry reologiczne,
- etap IV – ocena efektywności domieszki upłynniającej PCE.

3 Badania zapraw cementowych

3.1 Ocena wpływu dodatku montmorylonitu na właściwości reologiczne zapraw cementowych

Badania rozpoczęto od analizy wpływu różnych zawartości montmorylonitu (od 0,5% do 4,0% masy piasku) na właściwości reologiczne zapraw cementowych (Rys.3). Porównano także właściwości reologiczne zapraw wykonanych z zastosowaniem piasku niepłukanego i płukanego (Rys.4). Wyniki powadzone były przy stałej ilości wody zarobowej w mieszance betonowej (192 l/m^3). Przeliczone składy zapraw wykonanych na piasku płukanym przedstawiono w Tab.1.

Tab.1. Składy zapraw cementowych

	Z _{REF}	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
Cement [g]	237,0								
Montmorylonit [g]	-	2,5	5,0	7,5	9,9	12,4	14,9	17,4	19,9
Piasek płukany [g]	496,8	494,3	491,8	489,3	486,9	484,4	481,9	479,4	476,9
Woda [g]	142,2								

3.2 Ocena wpływu zastosowania środków alternatywnych

W dalszej części badań porównano skuteczność działania dwóch środków alternatywnych w stosunku do domieszek sklasyfikowanych zgodnie z EN 934-2+A1. Badania prowadzono na zaprawach cementowych zawierających 2,5% dodatku montmorylonitu (MM), wprowadzonego zamiast odpowiedniej ilości piasku. Kolejne testy prowadzone były na zaprawach cementowych z zastosowaniem dodatku środka alternatywnego w ilościach 1,0%, 2,0%, 3,0% masy cementu.

3.3 Ocena wpływu zastosowania zwiększonej ilości wody

W tej części projektu określono wpływ zwiększenia ilości wody zarobowej na właściwości reologicznych zapraw cementowych zanieczyszczonych 2,5% dodatkiem montmorylonitu. Uzyskane wyniki skonfrontowano z działaniem 3,0% dodatku środka alternatywnego.

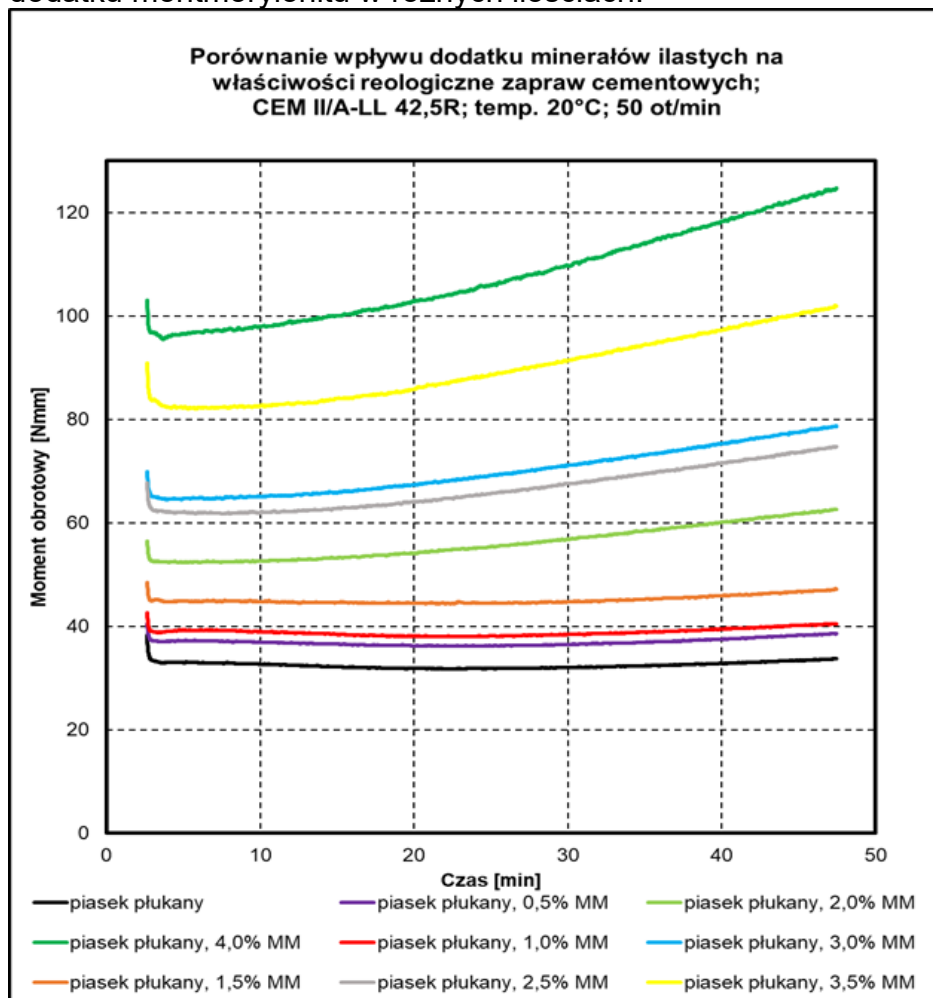
3.4 Ocena wpływu dodatku domieszki upłynniającej

Badania prowadzono przy zastosowaniu 0,7% masy cementu domieszki upłynniającej na bazie PCE. Określono w jaki sposób dodatek minerałów ilastych wpływa na skuteczność działania superplastyfikatorów. W kolejnym kroku dokonano oceny efektywności działania środków alternatywnych w obecności domieszki upłynniającej PCE i piasku zawierającego 3,0% dodatek montmorylonitu (MM).

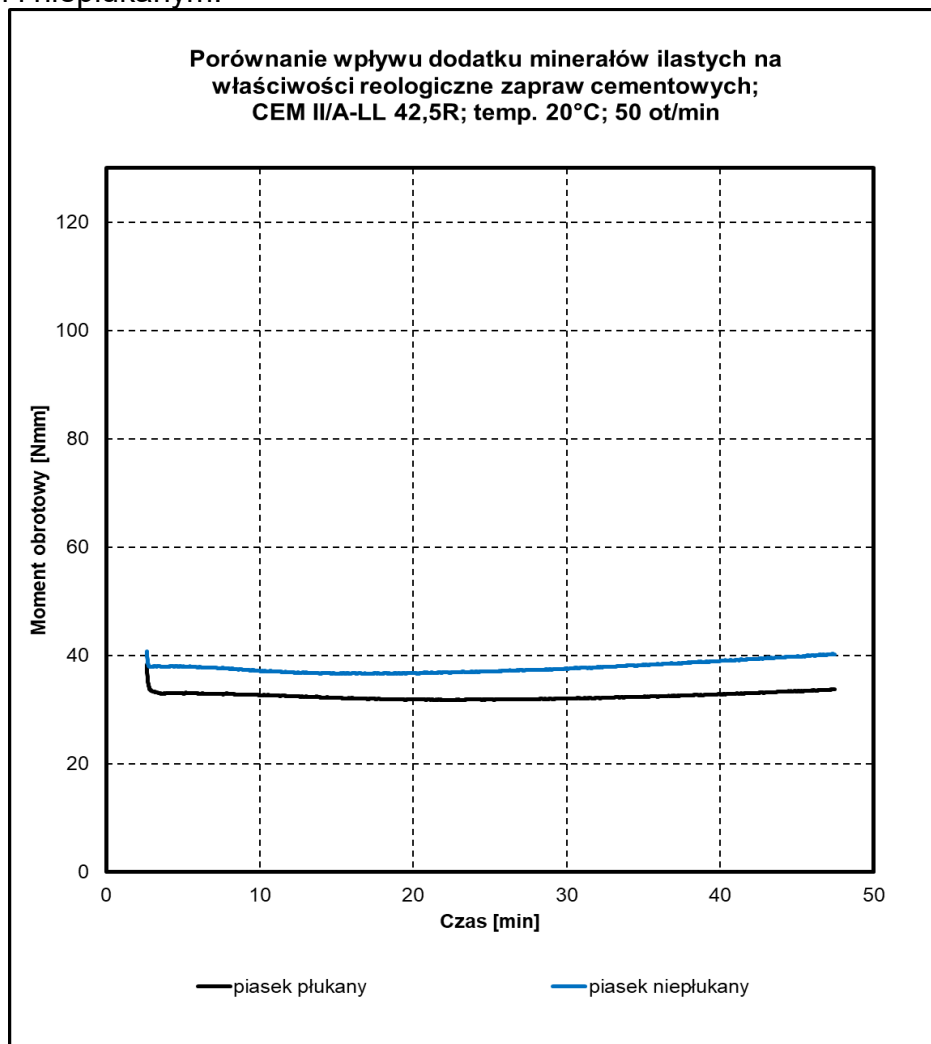
4 Wyniki badań

4.1 Ocena wpływu montmorylonitu na właściwości reologiczne zapraw cementowych

Rys.3. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem dodatku montmorylonitu w różnych ilościach.



Rys.4. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych na piasku płukany i niepłukany.



4.2 Ocena wpływu zastosowania środków alternatywnych

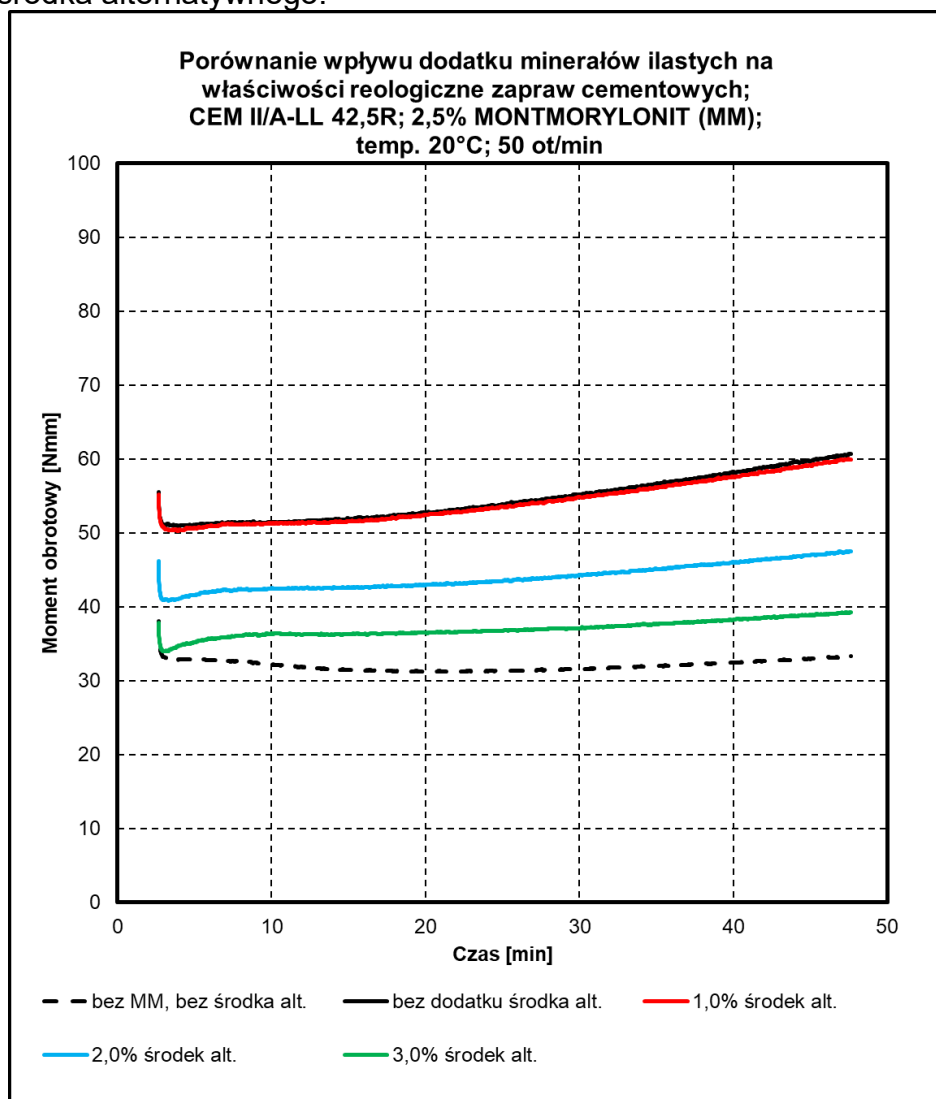
W ramach badań prowadzonych na tym etapie oceniono wpływ dwóch środków alternatywnych na właściwości reologiczne zapraw cementowych zawierających 2,5% dodatku montmorylonitu w stosunku do masy kruszywa.

Zastosowanie pierwszego z analizowanych środków bezpośrednio na etapie mieszania składników zaprawy doprowadziło do jej natychmiastowego zagęszczenia, skutkującego powstaniem zwartej, niemal suchej aglomeracji materiału.

Zaobserwowane zjawisko całkowicie wyeliminowało możliwość przeprowadzenia pomiarów reologicznych za pomocą reometru rotacyjnego ze względu na brak możliwości uzyskania wymaganej początkowej konsystencji próbki.

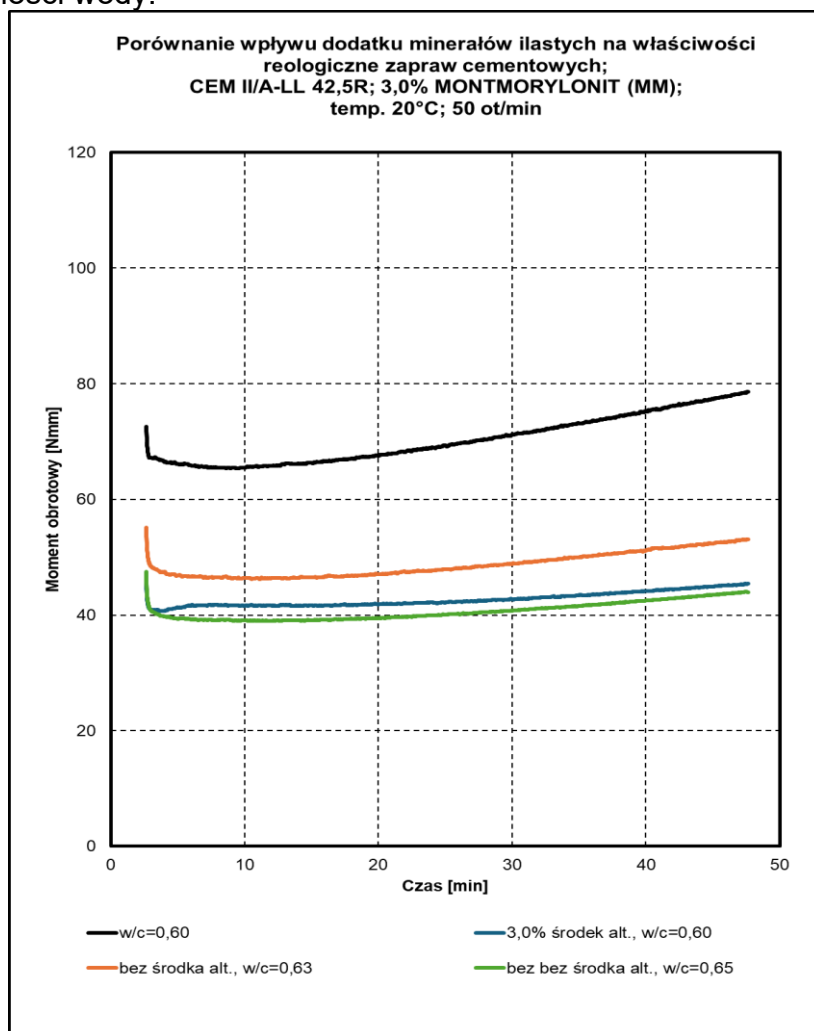
Wyniki pomiarów przeprowadzonych dla drugiego środka alternatywnego przedstawiono na Rys.5.

Rys.5. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem dodatku środka alternatywnego.



4.3 Ocena wpływu zastosowania zwiększonej ilości wody

Rys.6. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem zwiększonej ilości wody.

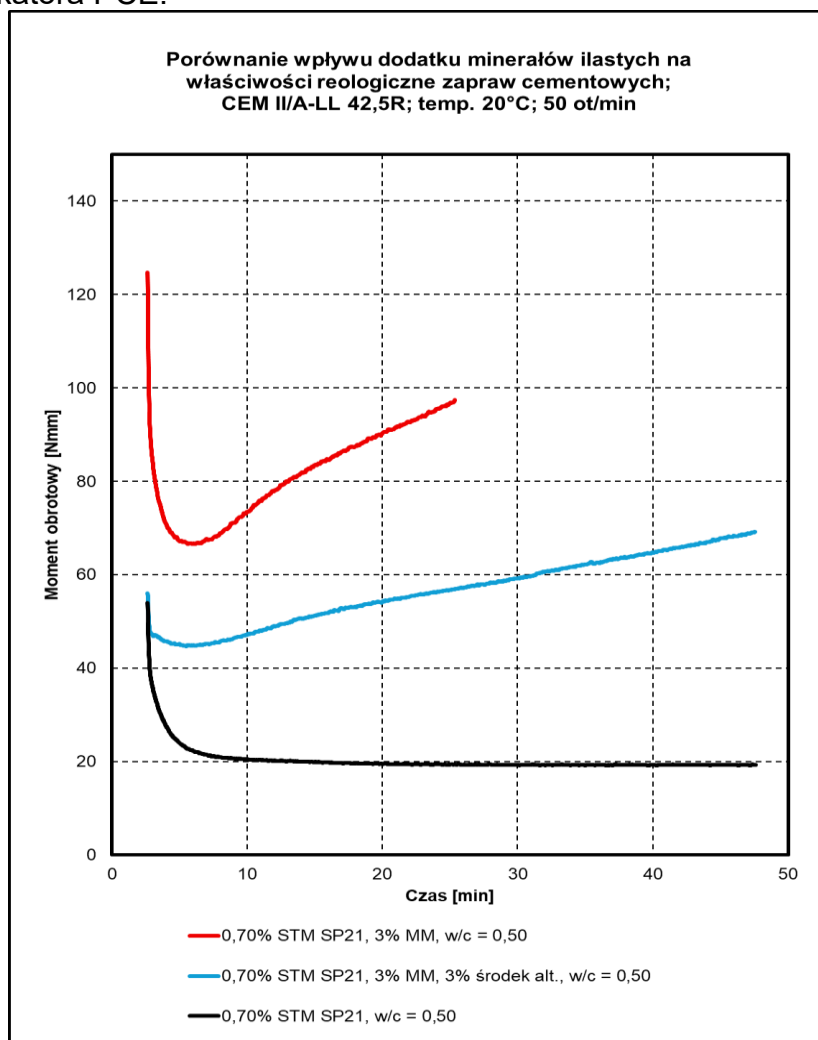


Tab.2. Właściwości zapraw cementowych po pomiarach na reometrze.

Oznaczenie receptury zaprawy cementowej	w/c	Dozowanie (%MM / %środek alternatywny)	Konsystencja [mm]	Masa próbki [g]	Gęstość próbki [kg/m³]	Fz [MPa] po 7 dniach	Fs [MPa] po 7 dniach
Montmorylonit (MM)	0,60	3,0% masy piasku	86	572,24	2235	7,6	33,7
Montmorylonit (MM), środek alternatywny	0,60	3,0% masy piasku / 3,0% masy cementu	105	569,15	2223	6,7	33,2
Montmorylonit (MM)	0,63	3,0% masy piasku	96	569,90	2226	6,9	32,6
Montmorylonit (MM)	0,65	3,0% masy piasku	104	565,19	2208	6,1	27,3

4.4 Ocena wpływu dodatku domieszki upłynniającej

Rys.7. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem superplastyfikatora PCE.



Tab.3. Właściwości zapraw cementowych po pomiarach na reometrze.

Oznaczenie receptury zaprawy cementowej	w/c	Dozowanie (%MM / %środek alternatywny)	Konsystencja [mm]	Masa próbki [g]	Gęstość próbki [kg/m ³]	Fz [MPa] po 7 dniach	Fs [MPa] po 7 dniach
PCE	0,5	-	206	591,07	2309	7,0	43,0
PCE+MM	0,5	3,0% masy piasku	85	570,40	2228	6,8	38,4
PCE+MM+środek alt.	0,5	3,0% masy piasku / 3,0% masy cementu	96	574,35	2244	6,9	39,7

5 Analiza wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność minerałów ilastych, w szczególności montmorylonitu, w piasku stosowanym do produkcji zapraw cementowych ma jednoznacznie niekorzystny wpływ na ich właściwości robocze i mechaniczne. Na podstawie Rys.3 stwierdza się, że zanieczyszczenie piasku montmorylonitem prowadzi do pogorszenia właściwości reologicznych zapraw, przy czym intensywność tego zjawiska rośnie wraz ze wzrostem zawartości minerałów ilastych w zaprawie. Pogorszenie urabialności wynika prawdopodobnie z wysokiej zdolności sorpcyjnej oraz znacznej powierzchni właściwej montmorylonitu, co skutkuje wiązaniem znacznych ilości wody zarobowej [1 – 4].

Analiza przedstawiona na Rys. 4 jednoznacznie wskazuje, że jakość kruszywa odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości zapraw cementowych – płukanie piasku przed jego zastosowaniem skutkuje wyraźną poprawą parametrów reologicznych zaprawy, co potwierdza istotne znaczenie eliminacji zanieczyszczeń ilastych dla zapewnienia stabilności technologicznej kompozytów cementowych.

Zastosowanie wybranych środków modyfikujących, określanych jako środki alternatywne, umożliwia częściową kompensację negatywnego wpływu montmorylonitu na reologię zapraw cementowych. Na podstawie Rys.5 stwierdza się, że efektywność działania tych dodatków uzależniona jest od ich charakterystyki chemicznej oraz dawkowania – wraz ze wzrostem udziału środka alternatywnego obserwuje się poprawę urabialności.

W kontekście poprawy urabialności badanych zapraw cementowych jedną z możliwych alternatyw jest zwiększenie ilości wody zarobowej, co znajduje potwierdzenie w wynikach zaprezentowanych na Rys.6. Choć zabieg ten może przynieść efekt reologiczny porównywalny do działania środków alternatywnych, to jednak prowadzi do istotnego pogorszenia końcowych właściwości mechanicznych zapraw, co czyni go rozwiązaniem niepożądanym z punktu widzenia trwałości materiału.

Na podstawie wyników przedstawionych na Rys.7 stwierdza się, że w przypadku zastosowania montmorylonitu w ilości 3,0% jako zamiennika piasku, zaobserwowano istotne pogorszenie zarówno właściwości reologicznych, jak i mechanicznych zapraw cementowych, nawet przy udziale domieszki upłynniającej na bazie eterów polikarboksylowych (PCE). Dopiero wprowadzenie środka alternatywnego umożliwiło znaczną poprawę reologii oraz częściowe ograniczenie spadku wytrzymałości na ściskanie. Wyniki te potwierdzają konieczność kontroli zawartości minerałów ilastych w kruszywach stosowanych w technologii betonu.

6 Podsumowanie

Przedstawione badania stanowią pierwszy etap kompleksowego projektu badawczo-rozwojowego ukierunkowanego na ocenę wpływu obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu. Jak wykazano we Wprowadzeniu, literatura przedmiotu jednoznacznie wskazuje, że nawet niewielkie ilości takich minerałów, jak montmorylonit, kaolinit czy illit mogą znacząco pogarszać właściwości reologiczne mieszanek betonowych oraz końcowe parametry stwardniałego betonu. Badania z wykorzystaniem reometru rotacyjnego do analizy zapraw cementowych pozwoliły na rozpoznanie kluczowych efektów oddziaływania montmorylonitu na właściwości

reologiczne oraz na ocenę efektywności zastosowanych środków alternatywnych i metod technologicznych ograniczających jego negatywny wpływ.

Otrzymane rezultaty wykazały, że nawet niewielka ilość minerałów ilastych w kruszywie może istotnie zaburzać właściwości zapraw cementowych, prowadząc do pogorszenia ich urabialności oraz właściwości mechanicznych. Równocześnie wskazano potencjalne sposoby modyfikacji składu zapraw, umożliwiające częściowe ograniczenie negatywnych efektów ich obecności.

W kolejnych fazach projektu badawczego przewiduje się rozszerzenie zakresu analiz o testy na mieszankach betonowych, co pozwoli na wszechstronną ocenę wpływu obecności minerałów ilastych na właściwości betonu zarówno w stanie świeżym, jak i po stwardnieniu. Planowane badania skoncentrują się na kluczowych aspektach technologicznych mieszanki, takich jak konsystencja i utrzymanie urabialności w czasie, a także na właściwościach mechanicznych i trwałościowych betonu, obejmujących m.in. wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na oddziaływanie czynników środowiskowych.

7 Literatura

- [1] Siddique, R., Klaus, J., Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 2009, 43(3), 392–400.
- [2] Wang, Y., Kong, X., Li, L., Zhang, Y., Effect of clay content in sand on the properties of fresh and hardened concrete. *Construction and Building Materials*, 2014, 68, 304–312.
- [3] Al-Rousan, R., Asi, I.M., Influence of clay content of fine aggregates on concrete compressive strength and flexural strength. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(9), 1315–1321.
- [4] Plank, J., Sachsenhauser, B., Influence of clay minerals on the rheology of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(5), 435–442.
- [5] Wild, S., Khatib, J.M., Jones, A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(10), 1537–1544.
- [6] Hossain, K.M.A., Properties of volcanic pumice based cement and lightweight concrete. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(10), 1601–1605.
- [7] Karpiński B., Szkodo M., Clay minerals – mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry, *ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE*, Vol. 15, No. 1 (43), March 2015, 37-55.
- [8] Suter, J.L., Coveney, P.V., Anderson, R.L., Greenwell, H.C., Cliffe, S., *Rule-based design of clay-swelling inhibitors*. *Energy & Environmental Science*, 4, 2011, 4572–4586
- [9] Luckham, P.F., Rossi, S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82, 43–92