

Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych



■ **prof. dr hab. Stanisław Stryczek**, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Odpowiednio dobrany rodzaj oraz koncentracja superplastyfikatorów wpływa korzystnie na parametry reologiczne zaczynu uszczelniającego, sporządzanego na osnowie cementu hutniczego.

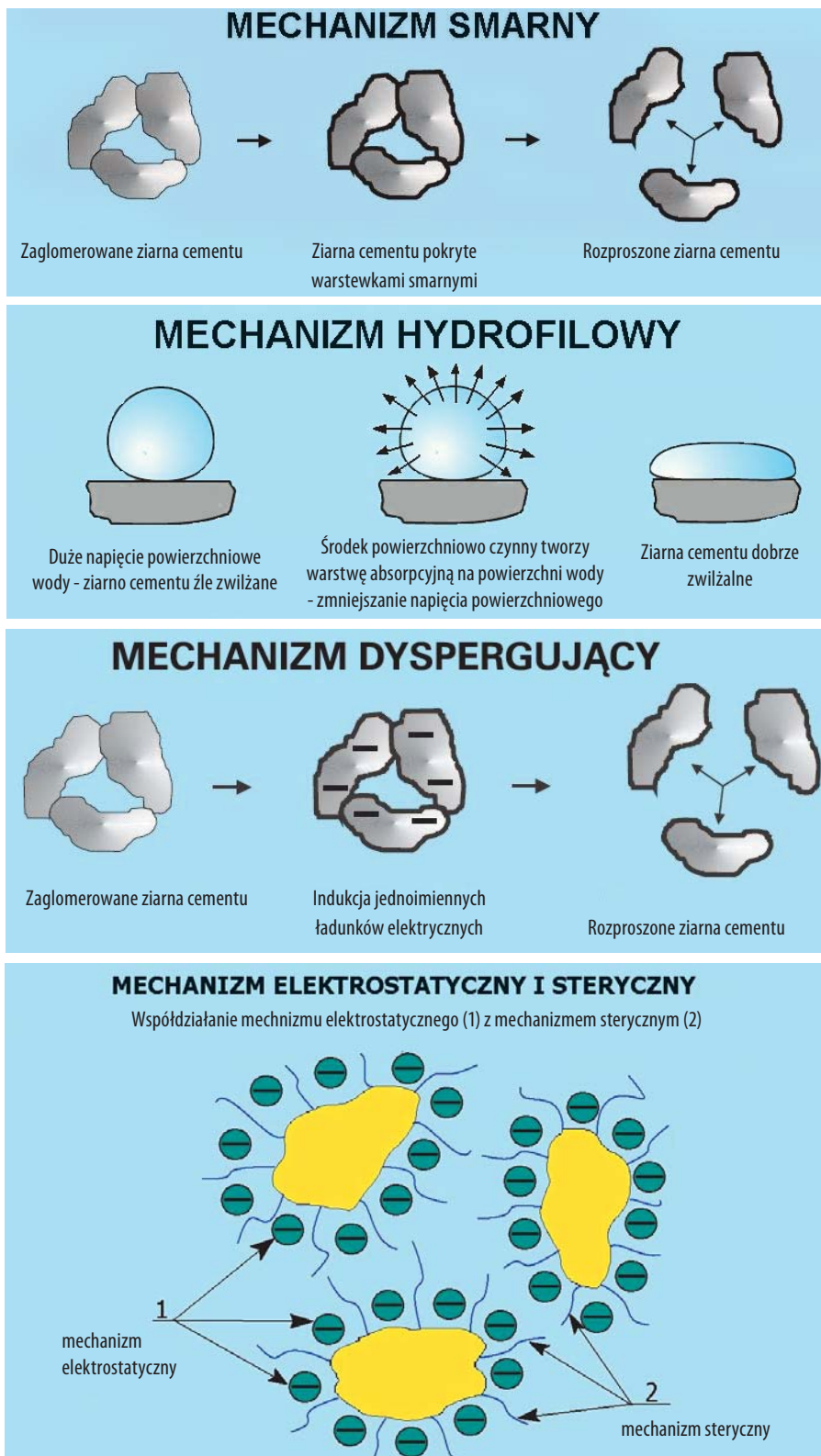
W zależności od składu chemicznego superplastyfikatorów mogą one wywoływać w zaczynie cementowym następujące zjawiska (ryc. 1) [2, 3, 11]:

- powstawanie na ziarnach cementu oraz na wprowadzonych dodatkach mineralnych warstwy „smarnej”, zmniejszającej tarcie wewnętrzne w zaczynie cementowym
- adsorpcję na ziarnach cementu i nadanie powierzchni tych ziaren jednoimiennego ładunku elektrycznego, co wywołuje ich odpychanie siłami coulombowskimi; rośnie równocześnie ich potencjał elektrokinetyczny
- zmniejszanie powierzchniowego napięcia wody; są to domieszki powierzchniowo czynne
- efekt steryczny związany z obecnością w cząsteczkach plastyfikatora łańcuchów bocznych, utrudniających zbliżanie cząstek cementu; są to przede wszystkim domieszki z grupy polikarboksylantów (PC), kopolimerów kwasu akrylowego z akrylanami (CAE) oraz usieciowanych żywic akrylowych (CLAP).

Obecność różnych grup funkcyjnych w cząsteczkach plastyfikatorów (grupy eterowej, hydroksylowej i grupy karboksylowej) wywołuje zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody, powodując deflokulację asocjantów i zwiększenie zwilżalności nie tylko ziaren cementu, ale całego szkieletu mineralnego.

Bywają również superplastyfikatory, które charakteryzują się działaniem tylko dyspergującym, nie zmniejszając napięcia powierzchniowego fazy ciekłej. Są to np. sole kwasów hydrokarboksylowych, sulfonowane żywice melaminowo-formaldehydowe, sole pikondensatów formaldehydowych kwasu beta-naftalensulfonowego [11].

W dotychczas prowadzonych badaniach stwierdzono, że superplastyfikatory spowalniają wydzielanie ciepła twardnienia, a więc również hydratację cementu, w tym większym stopniu, im wyższy jest ich udział w zaczynie. Wpływ ten



Ryc. 1. Rodzaje mechanizmów wywołanych oddziaływaniem superplastyfikatora [1, 3, 4, 11]

jest najsilniej zaznaczony w przypadku cementów z dodatkami mineralnymi, np. CEM II i CEM III [8]. Równocześnie w zaczynach cementowych, zwłaszcza w przypadku cementu z dodatkiem popiołu lotnego, następuje zmniejszenie przewodnictwa w porównaniu z zaczynami z cementów bez domieszek. Prawdopodobnie adsorpcja domieszki na warstwie hydratu pierwotnego utrudnia dyfuzję cząsteczek wody i jonów do fazy ciekłej. W badaniach hydratacji cementu z dodatkiem pyłu krzemionkowego stwierdzono przyspieszenie wydzielania ciepła, jednak po dodaniu domieszki wydłuża się okres indukcji. Łączne działanie domieszki i pyłu krzemionkowego powoduje zmniejszenie całkowitej ilości wydzielonego ciepła w porównaniu do zaczynu z cementu z pyłem krzemionkowym. Prawdopodobnie ma tu miejsce nie tylko opóźnienie hydratacji cementu, ale również spowolnienie reakcji pucolanowej.

Ze względu na skład mineralogiczny cementu należy wziąć pod uwagę istnienie dużego wpływu C_3A , spowodowanego największą adsorpcją superplastyfikatorów na tej fazie. Z drugiej strony niektórzy badacze wysuwają przypuszczenie, że adsorpcja zachodzi raczej na produktach hydratacji niż na fazach cementowych. Znaczna część autorów wyraża przekonanie, że jony SO_4^{2-} konkurują z grupami SO_3^- sulfonowanych plastyfikatorów, ulegając adsorpcji na aktywnych centrach fazy C_3A . Trzeba także zwrócić uwagę na prace podkreślające duże znaczenie dobrze rozpuszczalnych siarczanów sodu i potasu, szybko przechodzących do roztworu. Szczególnie praca Jianga [2] wykazała, że decydujący wpływ na dobre współdziałanie plastyfikatorów sulfonowanych mają siarczany sodu i potasu. Wyjaśnia to także duży wpływ składu fazowego klinkieru, w którym mogą występować te siarczany w ilościach przekraczających 1% lub może ich być bardzo mało.

Reasumując, można stwierdzić, że efektywność działania superplastyfikatorów zależy od wielu czynników takich, jak [1, 2, 3, 4, 5], a więc od rodzaju cementu (niektóre superplastyfikatory nie mogą być stosowane z cementami hutniczymi), uziarnienia dodatków mineralnych (zwłaszcza zawartości frakcji pylistych), rodzaju gipsu wprowadzonego do cementu jako regulatora czasu wiązania, konsystencji zaczynu, koncentracji domieszki upłynniającej, rodzaju i składu chemicznego domieszki, współczynnika

wodno-spoiwowego; sposobu i czasu wprowadzenia domieszki do zaczynu.

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne parametrów reologicznych zaczynów uszczelniających przeprowadzono na podstawie norm:

1. PN-EN 1971: 2002. *Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*;

2. PN-EN ISO 10426-2. *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2. Badania cementów wiertniczych*, 2003.

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu udowodnienie następującej tezy: odpowiednio dobrany rodzaj oraz koncentracja superplastyfikatorów [firmy BASF Polska Sp. z o.o. (The Chemical Company) – Dział Domieszek do Betonu] wpływa korzystnie na parametry reologiczne zaczynu uszczelniającego, sporządzanego na osnowie cementu hutniczego CEM III/A 32,5 R [7, 10, 15].

W przeprowadzanych badaniach zmiennymi były: rodzaj superplastyfikatora (o stałej koncentracji 0,5% wagowo w stosunku do masy suchego cementu); współczynnik wodno-cementowy dla badanych zaczynów uszczelniających wynosił 0,4. Do badań stosowano następujące superplastyfikatory firmy BASF [7, 15]: SKY 591, SKY 501, SKY 503, Glenium 430.

Badania laboratoryjne związane z określeniem parametrów reologicznych świeżych zaczynów uszczelniających obejmują pomiary:

- właściwości reologicznych (lepkość plastyczna, lepkość pozorna, granica płynięcia) – za pomocą lepkościomierza obrotowego o współosiowych cylindrach typu Chan – 35 API Viscometer – Tulsa, Oklahoma USA EG.G Chandler Engineering, o 12 prędkościach obrotowych (600, 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6, 3, 2, 1 obr/min, co odpowiada szybkościom ścinania: 1022,04; 511,02; 340,7; 170,4; 102,2; 51,1; 34,08; 17,04; 10,22; 5,11; 3,41; 1,70 s^{-1})
- określenie modelu reologicznego – dobór optymalnego modelu reologicznego zaczynów uszczelniających polegał na określeniu krzywej reologicznej umożliwiającej najlepsze opisanie wyników pomiarów w układzie współrzędnych: naprężenia styczne (τ) – szybkość ścinania ($\dot{\gamma}$).

Wykorzystując metodę analizy regresji, wyznaczano parametry reologiczne dla poszczególnych modeli. Następnie za pomocą przeprowadzonych testów staty-

stycznych określono optymalny model reologiczny dla danej receptury zaczynu uszczelniającego.

Analizie poddano następujące modele reologiczne [12, 13, 14]:

model Newtona

$$\tau = \eta \cdot \left(- \frac{dv}{dr} \right),$$

model Binghama

$$\tau = \tau_y + \eta \cdot \left(- \frac{dv}{dr} \right),$$

model Ostwalda de Waele

$$\tau = k \cdot \left(- \frac{dv}{dr} \right)^n,$$

model Cassona

$$\tau = \sqrt{\tau_y} + \sqrt{\eta} \cdot \sqrt{\left(- \frac{dv}{dr} \right)},$$

model Herschela – Bulkleya

$$\tau = \tau_y + k \cdot \left(- \frac{dv}{dr} \right)^n,$$

gdzie:

n – wykładnik potęgowy [-]

k – współczynnik konsystencji [Pa · sn]

τ_y – granica płynięcia [Pa]

η – dynamiczny współczynnik lepkości dla modelu Newtona, lepkość plastyczna dla modelu Binghama, lepkość plastyczna Cassone dla modelu Cassona [Pa · s]

dv/dr – gradient prędkości ścinania – $\dot{\gamma}$ [s^{-1}].

W celu ułatwienia obliczeń związanych z ustaleniem optymalnych modeli reologicznych dla badanych zaczynów skorzystano z programu komputerowego Rheo Solution. Program ten, będący własnością Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, jest wykorzystywany w pracach naukowo-badawczych [12, 13, 14].

Omówienie wyników badań laboratoryjnych

W tabeli 1 zestawiono parametry reologiczne zaczynu cementowego o współczynniku w/c = 0,40 i koncentracji różnych superplastyfikatorów równej 0,5%. Analizując dane z tabeli 1, można stwierdzić, że:

- najwyższą wartość lepkości dynamicznej Newtona posiada zaczyn z dodatkiem SKY 501 – praktycznie dwukrotnie wyższą niż zaczyn z dodatkiem Glenium 115
- najwyższą wartość lepkości plastycznej (według modelu Binghama) posiada zaczyn z dodatkiem SKY 503, a najniższą z Glenium 115

Tab. 1. Parametry reologiczne zaczynu uszczelniającego (w/c = 0,4; koncentracja = 0,5%) określone dla różnych modeli reologicznych płynów w temperaturze 20° C przy różnych rodzajach superplastyfikatorów

Rodzaj superplastyfikatora		SKY 591	SKY 501	SKY 503	Glenium 430	Glenium 115
Parametry reologiczne						
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa · s]	0,2022	0,3269	0,2983	0,2057	0,1761
	Współczynnik korelacji [-]	0,9659	0,9194	0,9918	0,9987	0,9889
	Lepkość pozorna przy 600 obr/min [Pa · s]	-	-	-	-	-
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa · s]	0,1766	0,2704	0,2792	0,2001	0,1634
	Granica płynięcia [Pa]	8,6411	19,0515	6,4480	1,8965	4,2891
	Współczynnik korelacji [-]	0,9976	0,9855	0,9988	0,9999	0,9980
	Lepkość pozorna przy 600 obr/min [Pa · s]	-	-	-	-	-
Model Ostwalda de Waele	Współczynnik konsystencji [Pa · s ⁿ]	3,4899	6,5730	2,1555	0,9148	1,4301
	Wykładnik potęgowy [-]	0,4882	0,4781	0,6391	0,7104	0,6189
	Współczynnik korelacji [-]	0,9593	0,9892	0,9734	0,9587	0,9728
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa · s]	0,1181	0,1787	0,2247	0,1731	0,1295
	Granica płynięcia [Pa]	4,0127	8,8351	1,9090	0,4357	1,3334
	Współczynnik korelacji [-]	0,9997	0,9963	1,0000	0,9995	0,9998
Model Herschel-Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	6,1963	6,6248	3,6977	1,4721	2,1919
	Współczynnik konsystencji [Pa · s ⁿ]	0,4638	2,6823	0,5758	0,2381	0,4044
	Wykładnik potęgowy [-]	0,8449	0,6353	0,8836	0,9719	0,8544
	Współczynnik korelacji [-]	0,9997	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

- najwyższą wartość lepkości Cassona posiada zaczyn z dodatkiem SKY 503, a najniższą ze SKY 591
- najwyższą wartość granicy płynięcia posiada zaczyn z dodatkiem SKY 501 – według modelu Cassona ponaddwudziestokrotnie wyższą (według modelu Binghama ponaddziesięciokrotnie) od zaczynu z dodatkiem Glenium430
- najwyższą wartość współczynnika konsystencji posiada zaczyn z dodatkiem SKY 01 – ponaddziesięciokrotnie wyższą od zaczynu z dodatkiem Glenium 430, który posiada najwyższy wykładnik potęgowy dla współczynnika konsystencji. Modelem reologicznym najdokładniej opisującym parametry reologiczne zaczynów z dodatkami SKY 591 i SKY 503 jest model Cassona, a dla zaczynów z dodatkami SKY 503, Glenium 430 i Glenium 115 model Herschela – Bulkleya. Posiadają one najwyższe współczynniki korelacji ze wszystkich przedstawionych modeli.

PRACA ZOSTAŁA ZREALIZOWANA W RAMACH BADAŃ STATUTOWYCH O NUMERZE 11.11.190.01 NA WYDZIALE WIERTNICTWA, NAFTY I GAZU AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE.

Literatura

1. Czarnecki L., Łukowski P.: *Wpływ dodatków i domieszek polimerowych na trwałość betonu*. „Cement. Wapno. Beton” 2003, t. 8/70, nr 6.
2. Garbacik A., Grzeszczyk S., Kurdowski W.: *Reologia modelowych zaczynów cementowych z dodatkiem melaminy*. „Cement. Wapno. Beton” 2007, nr 6.
3. Gołaszewski J.: *Superplastyfikatory w kształtowaniu urabialności mieszanek betonowych*. „Materiały Budowlane” 2008, nr 11.
4. Kon E., Józwiak H.: *Klasyfikacje i wymagania dla domieszek do betonu, zaprawy i zaczynu*. „Cement. Wapno. Beton” 2000, nr 1.
5. Kucharska L.: *Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej*. „Cement. Wapno. Beton” 2000, nr 2.
6. Kurdowski W.: *Chemia cementu*. Warszawa 1991.
7. Materiały informacyjne firmy BASF, The Chemical Company, BASF Polska Sp. z o.o. Dział Domieszek do Betonu.
8. Nocuń-Wczelik W., Wasąg T., Styczyńska M., Miklaszewski G.: *Oddziaływanie wybranych domieszek do betonu na hydratację cementu portlandzkiego*. „Cement. Wapno. Beton” 2000, nr 5.
9. Pinka J., Wittenberger G., Engel.: *Dobywanie łóżek vrtni*. AMS F BERG, TU v Kosciach. Košice 2006.
10. Połowniak Ł.: *Wpływ polikarboksy-lanów na własności reologiczne zaczynów sporządzonych na osnowie cementu hutniczego*. WVNIG AGH, Kraków 2009, mps.
11. Szwabowski J., Łażniewska-Piekarczyk B.: *Zwiększenie napowietrzania mieszanki SCC pod wpływem działania superplastyfikatorów karboksylowych*. „Cement. Wapno. Beton” 2008, nr 4.
12. Wiśniowski R., Stryczek S., Skrzypaszek K.: *Wyznaczanie oporów laminarnego przepływu zaczynów cementowych, opisywanych modelem Herschela – Bulkleya*. „Wiertnictwo. Nafta. Gaz” 2006, nr 23/1.
13. Wiśniowski R.: *Metodyka określania modeli reologicznych cieczy wiertniczej*. „Wiertnictwo. Nafta. Gaz” 2001, nr 18/1.
14. Wiśniowski R.: *O oporach przepływu cieczy wiertniczych*. „Wiertnictwo. Nafta. Gaz” 2003, nr 20/2.
15. www.basf-admixtures.pl.

TECHNOLOGIE WIERTNICZE



Usługi wiertnicze

- Wiercenia pionowe oraz poziome – z powierzchni oraz wyrobisk górniczych,
- Budowa studni,
- Wiercenia hydrogeologiczne – poszukiwawcze i rozpoznawcze wraz z obsługą geologiczną,
- Wiercenia otworów inżynierskich dla odwadniania, wentylacji, podsadzania pustek, itp.,
- Wiercenia otworów wielkośrednicowych (do średnicy 2,0 m).



Usługi geotechniczne

- Palowanie (do średnicy 0,5 m),
- Iniekcje cementowe i środkami chemicznymi,
- Kotwienie,
- Zabezpieczanie skarp, zboczy oraz nasypów,
- Wypełnianie pustek poeksploatacyjnych,
- Odwodnienia.



Oferujemy

Kompleksowe wykonawstwo robót wg projektów zleconych lub własnych z zastosowaniem nowoczesnych technologii robót wiertniczych i z wykorzystaniem własnego sprzętu



Śląskie Towarzystwo Wiertnicze Spółka z o.o.
41-922 Radzionków, ul. Strzelców Bytomskich 100
tel./fax.: 32 289 67 39; 32 289 82 15
www.dalbis.com.pl, e-mail: info@dalbis.com.pl