

Daria JÓZWIAK-NIEDŹWIEDZKA¹
Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polska Akademia Nauk

MIKROSTRUKTURA I WYTRZYMAŁOŚĆ ZAPRAW Z CEMENTÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH ZAWIERAJĄCYCH POPIÓŁ LOTNY WAPIENNY

STRESZCZENIE

Tematem referatu jest ocena mikrostruktury, mikrotwardości i wytrzymałości zapraw wykonanych z cementów wieloskładnikowych, zawierających różne ilości dodatku popiołu lotnego wapiennego. Zakres badań objął prototypowe cementy CEM II i CEM V wykonane w skali laboratoryjnej. Do badań mikrostruktury zapraw i składników wyjściowych zastosowano mikroskopię optyczną z wykorzystaniem cyfrowej analizy obrazu, mikroskopię skaningową z mikrosondą i metodę mikroindentacji. Wytrzymałość zapraw oznaczono zgodnie z normą. Wytrzymałość zapraw z cementów wieloskładnikowych z udziałem popiołów wapiennych po 28 dniach twardnienia była niższa od zaprawy przyjętej za wzorzec, wykonanej z cementu CEM I bez dodatków. Obniżenie wytrzymałości w stosunku do wzorca zawierało się w granicach od 11 do 41% i było wyraźnie zależne od ilości dodatków popiołu lotnego wapiennego, krzemionkowego czy żużla wielkopieczowego. Wzrost ilości dodatku powodował obniżenie wytrzymałości. W mikrostrukturze matrycy cementowych zapraw badanych w SEM stwierdzono, że tworzące ją uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H mają we wszystkich badanych zaprawach zbliżoną budowę tzw. plastra miodu, wśród których są obecne tabliczki portlandytu i relikty nieuwodnionych ziarn cementu oraz ziarna kuliste, pochodzące z dodatku popiołu. Wyniki cyfrowej analizy obrazu potwierdziły jednakową wartość współczynnika wodno-cementowego w badanych zaprawach.

SŁOWA KLUCZOWE: mikrostruktura, popiół lotny wapienny, cementy wieloskładnikowe, wytrzymałość, SEM, mikroskopia optyczna

1. WSTĘP

W Polsce w roku 2008 zużycie cementu w przeliczeniu na jednego mieszkańca wynosiło 444 kg. W latach 2003 – 2005 wskaźnik ten utrzymywał się na poziomie tylko niewiele wyższym od 300 kg. Oznacza to, że w ostatnich latach zużycie cementu wzrosło prawie o 50 procent, [1]. Produkcja cementu jest procesem wymagającym dostarczenia zarówno dużych ilości energii jak i surowców. W europejskim przemyśle cementowym osiągnięto już maksymalne możliwości obniżenia niekorzystnego wpływu spowodowanego produkcją

¹ djozwiak@ippt.gov.pl

cementu na środowisko naturalne. Dalsze zmniejszanie negatywnego wpływu jest możliwe pod warunkiem, że obniży się zawartość klinkieru w cemencie poprzez wytwarzanie cementów wieloskładnikowych, [2]. Oprócz powszechnie stosowanych granulowanych żużli wielkopieczowych, popiołów lotnych krzemionkowych i niewyprażonego kamienia wapiennego, dodatkowo regionalnie są też dostępne inne surowce, które mogą być stosowane jako zamienniki składniki cementu.

Znaczne możliwości poszerzenia zakresu stosowanych dodatków mineralnych do cementu pojawiają się przy zastosowaniu popiołów lotnych wapiennych, które powstają ze spalania węgla brunatnego w energetyce – w Polsce w ilości około 4 mln ton rocznie. Krajowe popioły lotne wapienne nie były dotychczas stosowane do produkcji betonu z uwagi na wysoką zawartość wolnego wapna (powyżej 3%) oraz dużą zawartość SO_3 (powyżej 4%). W porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi popioły te charakteryzują się większą zmiennością składu chemicznego. Wysoka zawartość CaO oraz duże rozdrobnienie popiołów wapiennych wpływają na ich wysoką reaktywność [3-5].

Zgodnie z PN-EN 177-1 popiół lotny wapienny może być składnikiem głównym cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II, w których może stanowić od 6 do 35% składu cementu lub cementów pucolanowych CEM IV, w których może stanowić od 11 do 55% składu cementu [6]. Norma ta dopuszcza na zastosowanie popiołu „W” w produkcji cementów powszechnego użytku po spełnieniu określonych wymagań. Udział reaktywnego CaO nie powinien być mniejszy niż 10%. Dodatkowo ze względu na zawartość reaktywnego CaO popioły lotne wapienne można podzielić na dwie kategorie:

- jeśli zawartość reaktywnego CaO mieści się w przedziale 10-15% to popiół powinien zawierać, co najmniej 25% reaktywnego tlenku krzemu,
- jeśli zawartość reaktywnego CaO jest wyższa niż 15% to po odpowiednim zmieleniu (pozostałość na sicie 40 μ m pomiędzy 10 a 30%) popiół powinien osiągnąć po 28 dniach twardnienia wytrzymałość na ściskanie powyżej 10 MPa.

Stałość objętości oznaczana wg PN-EN 196-3 przy zastosowaniu mieszaniny 30% popiołu i 70% cementu CEM I nie powinna przekraczać 10mm.

Tematem referatu jest analiza mikrostruktury matrycy, wytrzymałości i mikrotwardości zapraw wykonanych z tych cementów wieloskładnikowych zawierających popiół lotny wapienny. Opis mikrostruktury zapraw jest uzupełniony danymi o własnościach składników wyjściowych. Do oceny mikrostruktury matrycy zapraw wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy oraz stereoskopowy mikroskop do światła przechodzącego.

2. ZAKRES BADAŃ

Celem badań była ocena wpływu popiołu lotnego wapiennego jako dodatku do cementu na wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie, mikrotwardość a także mikrostrukturę zapraw. Wykonano zaprawy wzorcowe z cementu portlandzkiego CEM I oraz pięć zapraw, z cementów zawierających popiół lotny wapienny. W Tablicy 1 przedstawiono skład chemiczny popiołu wapiennego „W” użytego do wykonania cementów. Popiół ten charakteryzował się gęstością równą 2,60 g/cm³, powierzchnią właściwą wg Blaine’a 2370 cm²/g oraz mialkością (pozostałość na sicie 45 μ m) 46,3%.

Tablica 1. Skład chemiczny popiołu lotnego wapiennego oznaczony metodą XRF

Straty prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	CaO _w
2,12	40,9	19	4,25	26	1,73	3,94	0,14	0,13	0,1	1,52	1,07

Do wykonania cementów wieloskładnikowych użyto klinkieru portlandzkiego z cementowni Rejowiec, który był wstępnie domielony w młynku kulowym do powierzchni około 2500 cm²/g wg Blaine'a. Następnie klinkier mielono z gipsem do powierzchni około 3800 cm²/g. Cementy z dodatkami wytwarzano przez wspólny przemiał składników w młynku kulowym do uzyskania powierzchni około 3800 cm²/g wg Blaine'a.

Cementy wieloskładnikowe oraz oznaczenie ich podstawowych parametrów wykonano w laboratorium krakowskiego oddziału Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych pod kierunkiem dr inż. Albina Garbacika. W Tabelicy 2 przedstawiono skład cementów wykorzystanych w badaniach, a także ich właściwości fizyczne i zawartość SO₃.

Tablica 2. Skład cementów i ich wybrane właściwości fizyko-chemiczne

Lp.	Rodzaj cementu	Klinkier portlandzki %	Popiół lotny wapienny %	Inne dodatki %	Gęstość właściwa g/cm ³	Powierzchnia wg Blaine'a cm ² /g	Zawartość SO ₃ % masy
1	CEM I	94,5	-	-	3,10	3830	2,82
2	CEM II/A-W	80,9	14,3	-	3,05	3840	3,11
3	CEM II/B-W	67,4	28,9	-	2,98	3760	3,13
4	CEM II/B-M (V-W)	66,6	14,3	14,3 V*	2,93	3750	3,13
5	CEM II/B-M (S-W)	66,6	14,3	14,3 S**	3,03	3720	3,33
6	CEM V/A (S-W)	47,9	23,9	23,9 S**	2,97	3810	3,33

* Popiół lotny V z El. Opole, ** żużel S z Górażdże

Z powyższych cementów wykonano zaprawy normowe. Po 24 godzinach przechowywania beleczek w formach pod folią, przełożono je do wanny laboratoryjnej wypełnionej wodą aż do czasu przeprowadzenia dalszych badań.

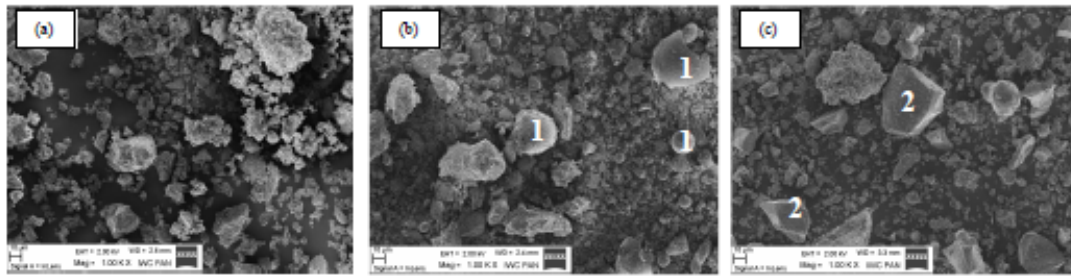
Wykonano cienkie szlify impregnowane żywicą z barwnikiem fluorescencyjnym. Próbkę przygotowano zgodnie z zaleceniami normy [7] do analizy w świetle przechodzącym i świetle UV. Obserwacje mikrostruktury w świetle przechodzącym przeprowadzono przy pomocy stereoskopowego mikroskopu optycznego. Mikrostrukturę cementów jako materiałów wyjściowych zbadano w SEM.

Wytrzymałość na zginanie oraz wytrzymałość na ściskanie zbadano zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006.

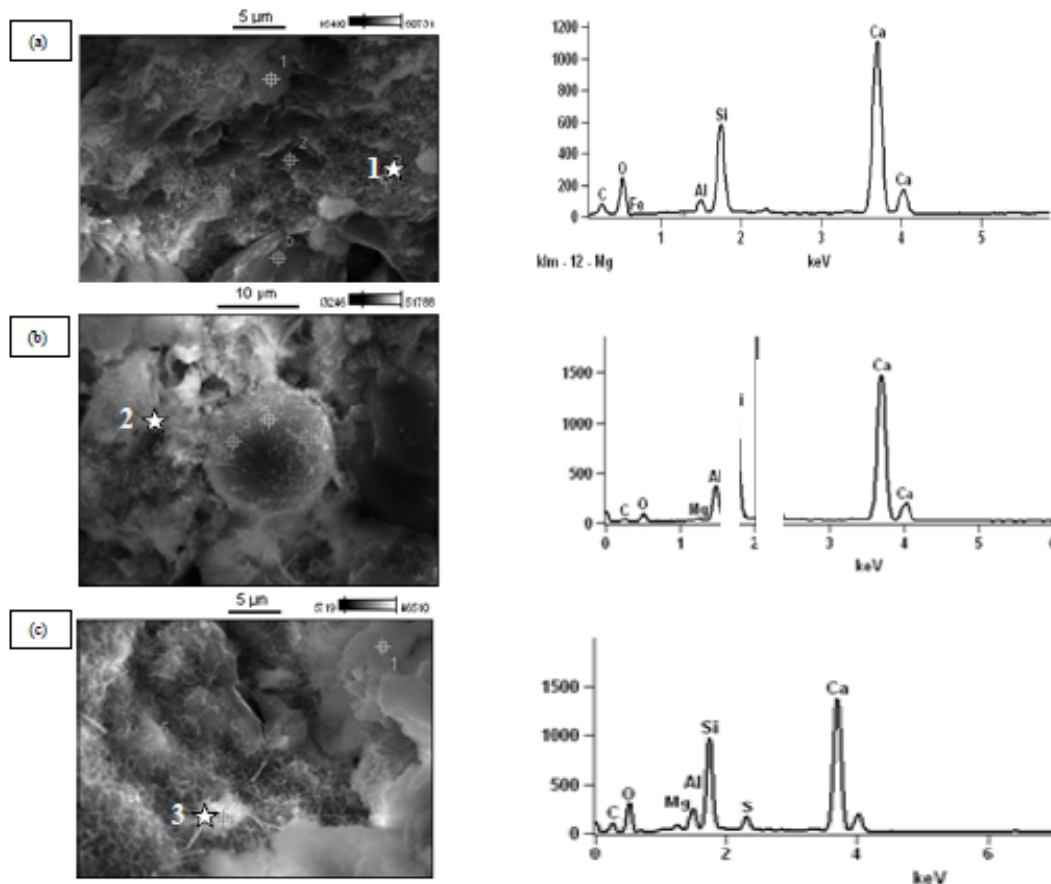
Badanie mikroindentacji odpowiednio przygotowanych zglądów z zapraw cementowych, zostało wykonane przy użyciu aparatury zestawionej na bazie maszyny wytrzymałościowej Lloyd EZ 50, sterowanej przy użyciu oprogramowania Ondio NEXYGEN (Lloyd Instruments), szczegółowo opisanej w [8]. W czasie całego pomiaru w sposób ciągły rejestrowane były siła i zagłębienie (przemieszczenie wglębniaka). Podstawową wielkością uzyskaną w trakcie testu była twardość badanych zapraw *HV* wg Vickersa.

3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki analizy SEM próbek cementów wieloskładnikowych wykazały, że we wszystkich cementach dominują ziarna o wielkości poniżej 10 μm oraz cząstki kuliste. Ponadto w cemencie CEM I występują ziarna o wielkości maksymalnej 60 μm, w cemencie CEM II/A-W - 80 μm, a w pozostałych cementach - 100 μm. Charakterystyczne obrazy mikrostruktury cementu przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Przykładowe obrazy cementów w SEM, (a) CEM I, (b) CEM II/B-W, (c) CEM V/A (S-W), pow. 1000x, 1-kuliste ziarna popiołu, 2- ostrokrawędziste ziarna żużla

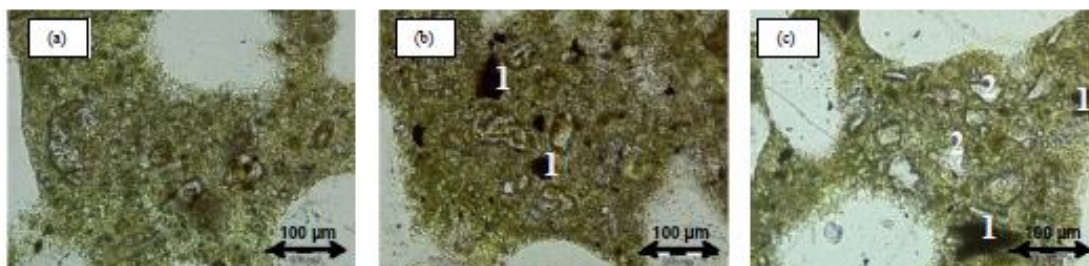


Rys. 2. Przykładowe mikrofotografie z mikroskopu skaningowego próbek z zapraw po 28 dniach pielęgnacji z analizą EDX w mikroobszarach: (a) CEM I, (b) CEM II/B-W, (c) CEM V/A (S-W),

Wszystkie zaprawy analizowane w SEM miały zbliżoną budowę fazy C-S-H tzw. plastra miodu, i charakteryzowały się obecnością tabliczek portlandytu, (rys. 2). W zaprawach zawierających cementy z popiołem wapiennym dobrze widoczne są kuliste ziarna popiołu, mniejsze od 15μm. Ziarna te są wbudowane w matrycę i tworzą z nią zwartą jednolitą strukturę. Analiza EDX w mikroobszarach wykazała, że faza C-S-H w zaprawach wykonanych z cementów wieloskładnikowych zawiera niewielkie ilości siarki i magnezu wynikające z obecności popiołu bądź żużla w cemencie, (rys. 2). Również większe ilości glinu występują w zaprawach z cementów wieloskładnikowych w porównaniu do zaprawy wzorcowej. Dodatkowo z przeprowadzonej analizy EDX wynika, że faza C-S-H w matrycy wzorcowej zawiera więcej

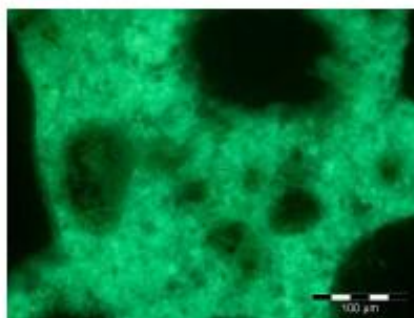
ziarn alitu C_3S , niż matryce w zaprawach z cementów wieloskładnikowych, gdzie przeważają ziarna belitu C_2S . Wynika to ze składu poszczególnych cementów, w których występują różne zawartości klinkieru portlandzkiego.

Wyniki analizy mikrostruktury cienkich szlifów zapraw uwidaczniają różnice między poszczególnymi rodzajami cementów w zawartości oraz rozmieszczeniu ziarn alitu, belitu oraz ferrytu. Widoczne są cząstki żużla występujące w cementach CEM II/B-M (S-W) i CEM V/A (S-W), oraz niespalone relikty węgla obecne we wszystkich zaprawach oprócz wzorcowej, (rys. 3). W cementach wieloskładnikowych zawartość $Ca(OH)_2$ jest mniejsza w porównaniu do CEM I, co w zacywie powoduje zwiększenie całkowitej objętości C-S-H. Potwierdzone zostały obserwacje w SEM dotyczące zawartości alitu i belitu.



Rys. 3. Mikrostruktura zapraw: (a) CEM I, (b) CEM II/B-W, (c) CEM V/A (S-W), światło przechodzące, nikole równoległe, powiększenie 200x, 1-niespalone cząstki węgla, 2- ziarna żużla

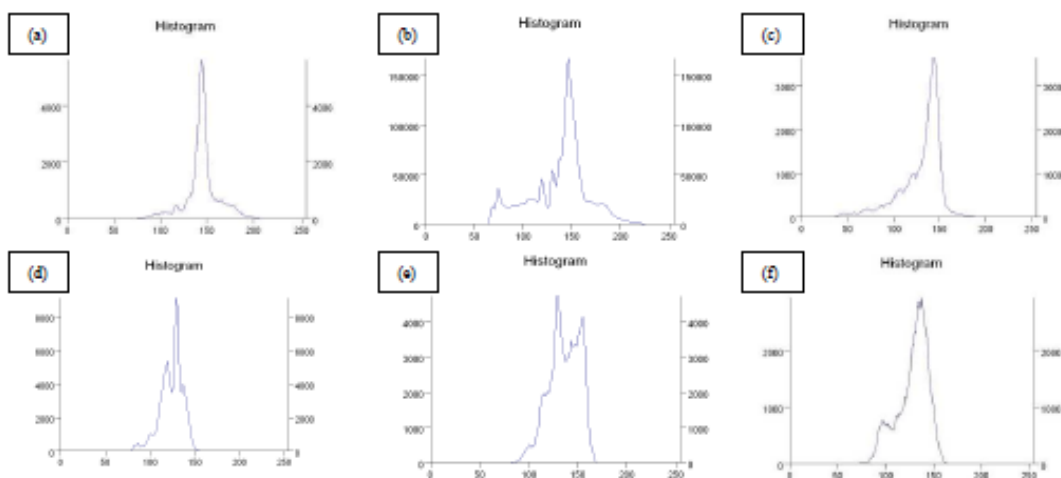
Obserwacje cienkich szlifów w świetle UV, (rys. 4) nie wykazały zwiększenia ilości porów w matrycach zawierających cementy wieloskładnikowe w porównaniu do cementu wzorcowego CEM I. Wynika to prawdopodobnie ze zbliżonej powierzchni właściwej badanych cementów ok $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$ wg Blaine'a, jednak wymaga to dalszych bardziej szczegółowych badań ukierunkowanych na ocenę rozkładu wielkości porów w matrycy cementowej.



Rys. 4. Przykładowe zdjęcie cienkiego szlifu wykonane w świetle przechodzącym UV, zaprawa CEM I, pow. 200x

Przykładowe zdjęcie cienkiego szlifu wykonane w świetle ultrafioletowym służące do wykonania analizy intensywności barwy matrycy cementowej w świetle UV przedstawiono na rys. 4. Różnice w barwie matrycy cementowej zostały ocenione na podstawie histogramów intensywności, (rys. 5). W cyfrowej skali szarości intensywność 0 odpowiada barwie czarnej a intensywność 225 – barwie białej.

Każdy z sześciu histogramów cechuje zbliżony kształt oraz pik intensywności odpowiadający barwie 140 w skali szarości. Badane zaprawy wykazały stosunkowo jednorodne wartości współczynnika w/c z wyłączeniem zaprawy. Zbliżone wartości powierzchni właściwej cementów (wg Blaine'a) wpłynęły na uzyskanie porównywalnej, założonej wartości w/c .



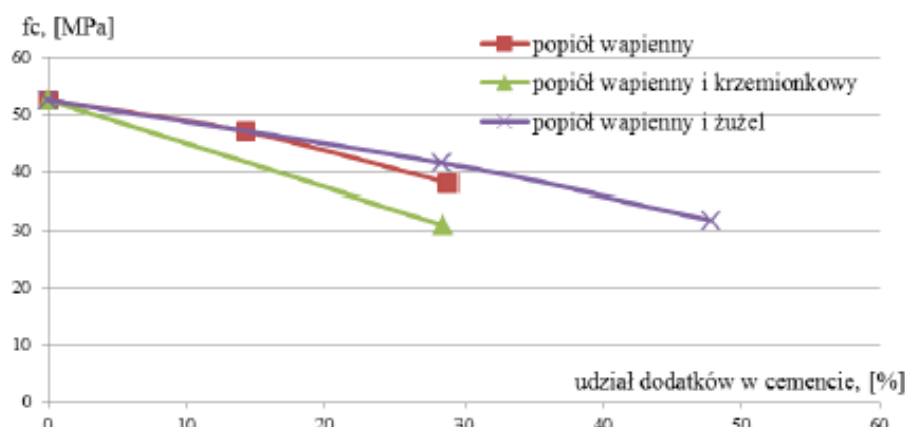
Rys. 5. Przykładowe histogramy intensywności barwy w próbkach zapraw badane w świetle UV: (a) CEM I, (b) CEM II/A-W, (c) CEM II/B-W, (d) CEM II/B-M (V-W), (e) CEM II/B-M (S-W), (f) CEM V/A (S-W)

Wytrzymałość na ściskanie f_c i zginanie f_t oraz mikrotwardość HV badana po 28 dniach dojrzewania zapraw przedstawione są w Tabeli 3. Najwyższe wytrzymałości uzyskano w zaprawach wzorcowych – 52,5 MPa.

W zaprawach zawierających cement dwuskładnikowy, klinkier portlandzki i popiół lotny wapienny, większą wytrzymałość na ściskanie o ok. 19% osiągnęły zaprawy z mniejszą zawartością popiołu. Jednak w cementach trójskładnikowych przy zdecydowanie większym zastąpieniu klinkieru - 48% przez popiół wapienny i żużel w porównaniu do 29% przez popiół wapienny i krzemionkowy, zaprawy te wykazały zbliżone wartości f_c , (rys. 6). Natomiast zaprawy wykonane z CEM II/A-W wykazały wytrzymałość na zginanie f_t mniejszą o 13% od zapraw z cementu z większą zawartości popiołu lotnego wapiennego. Najniższe wartości f_c i f_t osiągnęły zaprawy z cementów trójskładnikowych CEM II/B-M (V-W) i CEM V/A (S-W).

Tablica 3. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie oraz mikrotwardości po 28 dniach dojrzewania zapraw

Oznaczenie cementu / Badana cecha	CEM I	CEM II/A-W	CEM II/B-W	CEM II/B-M (V-W)	CEM II/B-M (S-W)	CEM V/A (S-W)
f_c [MPa]	52,5	47	38,1	30,9	41,5	31,8
f_t [MPa]	6,9	5,3	6,1	4,5	5,5	4,4
HV [MPa]	708,5	735,5	412,1	481,8	502,3	424,4



Rys. 6. Zależność wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania od pozaklinkierowych składników głównych cementów

Najwyższą wartość mikrotwardości HV po 28 dniach dojrzewania wykazały zaprawy wykonane z cementu z 14% dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Zbliżoną wartość HV uzyskiwały zaprawy wzorcowe. Mikrotwardość badanych zapraw można sklasyfikować w trzech grupach:

- HV powyżej 700 MPa, tj. CEM I i CEM II/A-W;
- HV ok. 500 MPa znajdują się zaprawy z CEM II/B-M (V-W) i CEM II/B-M (S-W);
- HV poniżej 430 MPa - CEM II/B-W i CEM V/A (S-W).

14% zastąpienie klinkieru przez popiół lotny wapienny najkorzystniej wpływa na rozwój mikrotwardości, dalej 14% zastąpienie popiołem wapiennym i drugim dodatkiem w cementach trójskładnikowych a na końcu powyżej 20% zastąpienie popiołem wapiennym.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania strukturalne wykazały, że chociaż cementy z dodatkami były mielone do uzyskania zbliżonej powierzchni wg Blaine'a i we wszystkich cementach uzyskano dominujące ziarna o wielkości poniżej 10 μm oraz cząstki kuliste, to jednak w cemencie CEM I występują najmniejsze ziarna - 60 μm , a w pozostałych cementach ok. 100 μm . Zbliżone wartości powierzchni właściwej cementów (wg Blaine'a) wpłynęły na uzyskanie porównywalnej, założonej wielkości w/c. Wszystkie zaprawy charakteryzowały się zbliżoną budową fazy C-S-H tzw. plastra miodu, oraz obecnością tabliczek portlandytu.

Przyjmując normowo wymaganą 28-dniową wytrzymałość na ściskanie zapraw, wczesna f_c zapraw z cementów wieloskładnikowych jest nieco niższa od wytrzymałości zapraw z cementu wzorcowego CEM I i obniża się wraz ze wzrostem zawartości dodatków do cementu. Jednak w cementach trójskładnikowych przy większym o 50% zastąpieniu klinkieru przez popiół wapienny i żużel w porównaniu do popiołu wapiennego i krzemionkowego zaprawy te wykazały zbliżone wartości f_c .

Najkorzystniej na mikrotwardość matrycy cementowej w badanych zaprawach wpływa 14% dodatek popiołu lotnego wapiennego do cementu.

Planuje się kontynuację badań w celu określenia wytrzymałości 90-dniowej na ściskanie i zginanie zapraw z cementów wieloskładnikowych, a także sprawdzenia trwałości betonu wykonanego z powyższych cementów w środowiskach agresywnych.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały uzyskane w ramach projektu „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego”, POIG.01.01.02-24-005/09 finansowanego przez Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007-2013

Piśmiennictwo

- [1] Peterlik M.: Perspektywy rozwoju rynku cementu w Polsce, Cement Wapno Beton, 2009/2, s. 75-85.
- [2] Muller Ch.: Środowiskowe i techniczne aspekty stosowania cementów mieszanych w betonach, Drogi i Mosty, 3/2006, s. 43-72.
- [3] Giergiczny Z.: Rola popiołów lotnych wapieniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Monografia 325, Seria Inżynieria Lądowa, Politechnika Krakowska, Kraków 2006, ss. 193.
- [4] Papadakis V.G.: Effect of fly ash on Portland cement systems Part II: High-calcium fly ash, Cement and Concrete Research 30, 2000, s.1647-1654.
- [5] Józwiak-Niedźwiedzka D., Gibas K., Glinicki M.A., Nowowiejski G.: Szczelność betonów z popiołem lotnym wapiennym wobec wnikania mediów agresywnych, Drogi i Mosty, 3, 2011, s. 39-61.
- [6] Giergiczny Z., Gołaszewski J., Szwabowski J., Łaźniewska-Piekarczyk B., Ponikiewski T., Brandt A.M., Glinicki M. A., Dąbrowski M., Gibas K., Garbacik A., Zięba A.: Stan wiedzy i techniki w zakresie wykorzystania wapieniowych popiołów lotnych w produkcji mineralnych materiałów budowlanych, Sprawozdanie POIG 01.01.02.-24-005/09 "Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego", Gliwice 2010, 159 stron.
- [7] Nordtest Method BUILD 361, Edition 2, 1999, Concrete, Hardened: Water-Cement Ratio.
- [8] Glinicki M.A., Kasperkiewicz J., Sobczak M., Zieliński.: Badanie mikrotwardości betonu za pomocą wglębniaka Vickersa, XLIX Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 2003, 139-146.

MICROSTRUCTURE AND STRENGTH OF MORTARS MADE WITH BLENDED CEMENTS CONTAINING HIGH CALCIUM FLY ASH

Summary

The focus of the paper is on the microstructure, microhardness and strength of mortars made with different blended cement containing high calcium fly ash. The research concerned prototype cement CEM I and CEM V made in laboratory conditions. Optical microscopy with image analysis, scanning electron microscopy with EDX analysis and depth-sensing indentation were applied. The compressive and tensile strength was determined according to relevant standards. The compressive strength of mortars made with blended cements containing high calcium fly ash after 28 days of hardening was lower than compressive strength of reference mortar from cement CEM I. The decrease of the strength in comparison with reference mortar contained between 11 and 41% and it was clearly dependent on the content of high calcium fly ash, siliceous fly ash or ground granulated blast furnace slag in to the cement. The compressive strength was decreasing with increase of addition content into the cement. All the pastes were characterized by a similar C-S-H structure, so-called "honey comb" the presence of the portlandite plates, relicts of nonhydrated cement grains and spherical grains from fly ash. The results of the image analysis confirmed a similar water/cement ratio in tested mortars.