

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wykorzystanie porozymetrii rtęciowej i dyfraktometrii rentgenowskiej w badaniach strukturalnych betonów modyfikowanych pastą asfaltową

MICHAŁ BOŁTRYK, EDYTA PAWLUCZUK

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

STRESZCZENIE

Do interpretacji uzyskanych zależności w procesie modyfikacji właściwości technicznych betonów wysokich wytrzymałości domieszką pasty asfaltowej zastosowano porozymetrię rtęciową i dyfraktometrię rentgenowską. Na podstawie przeprowadzonych badań mikrostruktury modyfikowanych kompozytów cementowych przeprowadzono analizę i wyjaśniono wiele nowych mechanizmów przyczynowo-skutkowych w technologii betonu. W ramach realizacji grantu rozwojowego nr R14 009 03 zbudowano oryginalne stanowisko badawcze do wibro-wibroprasowania wyrobów betonowych odpornych na silną agresywność środowiska.

Use of mercury intrusion porosimetry and x-ray diffraction in structural research of concrete modified by asphalt paste

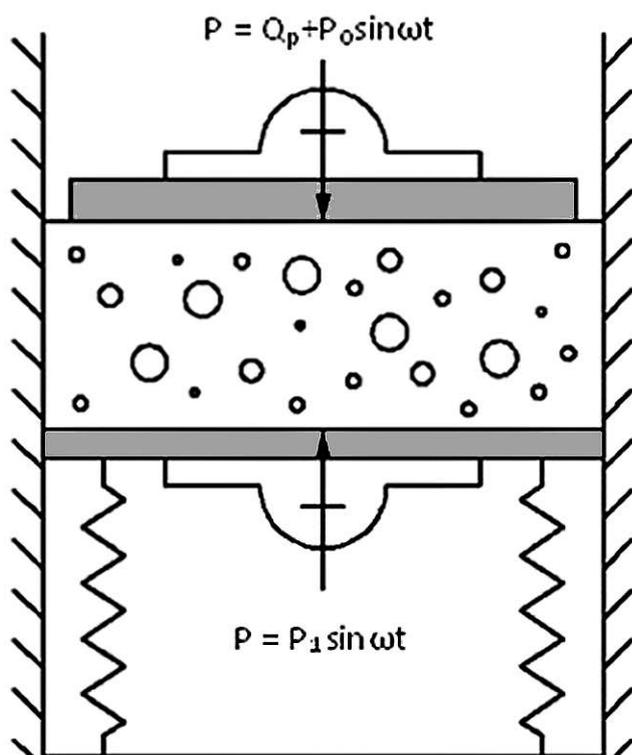
ABSTRACT

Mercury intrusion porosimetry and X-ray diffraction methods were used to explain relationships that were get in process of modification of high performance concrete properties by addition of asphalt paste. On this base the analysis was conducted and many new reason-effect mechanisms in concrete technology were explained. A special device with vibro-vibropressing technique for the consolidation of concrete products resistant to high environment aggression was employed as a part of the research and development grant no R14 009.

1. WSTĘP

W praktyce budowlanej coraz powszechniej wykorzystywane są betony wysokich wytrzymałości [1-3]. Na konstrukcje szkieletowe wieżowców, mostów i tuneli stosuje się często betony klas C55/67 i wyższych. Dzięki tak wysokiej jakości betonu, konstrukcje inżynierskie realizuje się o większych rozpiętościach, mniejszych przekrojach poprzecznych oraz mniejszej grubości warstwy betonu otulającej zbrojenie. Powstaje więc problem zachowania trwałości i sztywności przez tak smukłe konstrukcje z betonu zbrojonego w trakcie ich pracy często w ekstremalnych warunkach takich jak agresywne środowisko oraz przy obciążeniach dynamicznych [4, 5].

Autorzy w ramach grantu rozwojowego pt. „Ochrona materiałowo-strukturalna elementów drobnowymiarowych przed korozją realizowana poprzez modyfikację betonu asfaltem” pracują nad technologią betonu o wysokiej odporności na silną agresywność środowiska, poprzez ukształtowanie chemiczne mikrostruktury i mechaniczne struktury tworzywa betonowego. Do modyfikacji chemicznej mikrostruktury betonu stosowano w badaniach pastę asfaltową wg patentu RP nr 136449, zaś do formowania struktury betonów urządzenie do zagęszczania mieszanki betonowej (Rys. 1), na którym uzyskiwano różne metody formowania, w tym metodą specjalną wibro-wibroprasowania z możliwością regulacji siły wymuszającej górnego wibratora oraz siły prasującej



Rysunek 1. Schemat ideowy stanowiska: Q_p – siła docisku, P_o – siła wymuszająca górnego wibratora, P_1 – siła wymuszająca dolnego wibratora

działającej na tłok dociskający mieszankę betonową w trakcie jej zagęszczania.

2. MATERIAŁY STOSOWANE DO BADAŃ

Do przygotowania betonu zastosowano następujące materiały:

- cement portlandzki CEM I 42,4N-HSR/NA z Cementowni Rejowiec,
- mieszaninę piasku normowego i kruszywa łamanego bazaltowego,
- pastę bitumiczną.

Pasta bitumiczna składa się w odpowiednich proporcjach z asfaltu przemysłowego, nafty, stearynianu wapnia oraz rokanolu L-10. Może być stosowana do betonu w postaci domieszki lub dodatku [6]. Równomierne rozmieszczenie w objętości zarobu uzyskuje się poprzez wykorzystanie cementu jako nośnika. Wstępne badania wykazały, że najlepsze właściwości struktury betonów cementowych uzyskuje się podczas wibroprasowania mieszanek betonowych o konsystencjach V0 lub V1 według aparatu Vebe i współczynnika pasta/cement (p/c) nie większym niż 0,05 [7].

3. STANOWISKO BADAWCZE

Na podstawie analizy wyników badań wstępnych dotyczących właściwości fizykomechanicznych betonu na stanowisku wibroprasowania stwierdzono, że dalsze badania optymalizacyjne w zakresie technologii formowania powinny być realizowane z wykorzystaniem techniki wibro-wibroprasowania. Wykorzystano w tym celu stanowisko laboratoryjne, którego schemat ideowy przedstawiono na Rysunku 1. Konstrukcja stanowiska badawczego pozwala uzyskiwać specjalne metody zagęszczania mieszanek betonowych, w tym bardzo skuteczną metodę w warunkach przemysłowych wibro-wibroprasowania. Do ruchomego tłoka zamocowano wibrator przyczepny z regulowaną siłą wymuszającą w sześciu zakresach. Konstrukcja wibratora pozwala regulować siłę wymuszającą, odpowiednio 0,8 kN; 2,50 kN; 3,15 kN; 4,00 kN i 6,30 kN. Ponadto można regulować siłę docisku tłoka, praktycznie w dowolnym przedziale naprężeń.

Wstępne wyniki badań własnych oraz opublikowane przez naukowców zagranicznych pozwoliły ustalić wartość optymalną stosunku siły docisku tłoka (Q_p) do siły wymuszającej górnego wibratora (P_o), która powinna wynosić $0,4 \div 0,5$. Wartości mniejsze od 0,4 powodują, że tłok dociskowy posiada wibrouderzeniowy charakter drgań, które są bardzo skuteczne w

procesie zagęszczania mieszanek betonowych o konsystencjach wilgotnych. Przy wartościach wyższych niż 0,5 uzyskujemy drgania prawie harmoniczne, które w zupełności wystarczają do dobrego zagęszczania mieszanek o konsystencjach plastycznych.

Ustalono, że w przypadku zastosowania wibro-wibroprasowania z optymalną siłą docisku (dodatkowy czynnik), istnieje możliwość zmniejszenia zawartości pasty bitumicznej do 2÷4% w stosunku do masy cementu z równoczesnym zapewnieniem uzyskania szczelnej struktury betonu bez znacznego zmniejszenia jego mechanicznych właściwości.

4. PLAN EKSPERYMENTU

Badania optymalizacyjne w zakresie technologii formowania wykazały, że badania betonów modyfikowanych pastą bitumiczną należy prowadzić wykorzystując wibro-wibroprasowanie przy sile docisku (wymuszającej) równej 4kN, naprężeniu ściskającym 0,1 MPa i czasie wibrowania 30 s.

Dalsze badania specjalistyczne prowadzono zatem stosując powyższe parametry na trzech składach betonów, które oznaczono w sposób podany wcześniej, a więc:

- B0 – beton bez domieszki pasty bitumicznej,
- B2 – beton z 2% zawartością pasty bitumicznej w stosunku do cementu,
- B4 – beton z 4% zawartością pasty bitumicznej w stosunku do cementu.

Udział poszczególnych składników mieszanek betonowych podano w Tabeli 1.

5. BADANIA STRUKTURALNE BETONÓW MODYFIKOWANYCH PASTĄ ASFALTOWĄ

5.1. Porozymetria rtęciowa

Badaniom strukturalnym poddano próbki betonów kontrolnych bez pasty (B0) i zawierających 2% i 4% pasty asfaltowej w stosunku do masy cementu (B2 i B4) sezonowanych przez 90 dni: 28 dni w komorze o wilgotności ok. 90% oraz przez ok. 60 dni w warunkach powietrzno suchych.

Badania porozymetryczne przy zastosowaniu porozymetrii rtęciowej wykonano w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN. Właściwości fizyczne próbek poddanych badaniom porozymetrycznym w zakresie gęstości objętościowej oraz gęstości właściwej zamieszczono w Tabeli 2.

Skomputeryzowany zestaw pomiarowy umożliwił realizację niezbędnych oznaczeń, takich jak:

- porowatość całkowita rtęciowa (szkieletowa), cm^3/g (kol. 2) $P_{c(szkielek)}$
- całkowita powierzchnia porów dla modelu porów cylindrycznych, m^2/g (kol. 3) $S_{całk}$
- średnica porów (wartość średnia) w objętości, nm (kol. 4) $\overline{\varnothing}_{obj}$
- średnica porów (wartość średnia) z pola powierzchni, nm (kol. 5) $\overline{\varnothing}_{pow}$
- średnica zastępcza (*average pore diameter*), nm (kol. 6) $\overline{\varnothing}_{zast}$
- rozkład wielkości porów (procentowy) według rozmiarów (Tab. 4).

Tabela 2. Właściwości fizyczne próbek betonów

Skład	Gęstość objętościowa (bulk density)	Gęstość właściwa (apparent density)
	ρ_o	ρ_w
	[g/cm ³]	[g/cm ³]
B0	2,536	2,756
	2,540	2,756
	2,560	2,774
Średnia:	2,545	2,762
B2	2,536	2,755
	2,402	2,697
	2,518	2,518
Średnia:	2,485	2,657
B4	2,506	2,748
	2,499	2,721
	2,463	2,645
Średnia:	2,490	2,705

Tabela 1. Składy mieszanek betonowych

Skład	Ilość składników, kg/m ³						
	Cement	Pasta bitumiczna	Piasek normowy	Grys			Woda
				2 ÷ 4 mm	4 ÷ 8 mm	8 ÷ 16 mm	
B0	500	-	824	341	683	114	150
B2	500	10	818	329	678	113	150
B4	500	20	811	336	672	112	150

Tabela 3. Wyniki badań porozymetrycznych próbek betonów

Skład	Porowatość całkowita $\rho_{c(szkciel)}$	Powierzchnia porów $S_{całk}$	$\overline{\phi}_{obj}$	$\overline{\phi}_{pow}$	ϕ_{zast}
	[cm ³ /g]	[m ² /g]	[nm]		
1	2	3	4	5	6
B0	0,0314	5,4470	85,6	4,4	23,0
	0,0310	5,9300	84,2	4,7	20,9
	0,0301	4,8290	100,3	4,9	24,9
Średnia:	0,0308	5,4020	90,0	4,7	22,9
B2	0,0314	5,7750	71,2	4,8	21,8
	0,0456	7,2790	121,6	4,9	25,1
	0,0317	6,0350	52,2	5,5	21,0
Średnia:	0,0362	6,3630	81,7	5,1	22,6
B4	0,0352	4,9390	157,5	5,0	28,5
	0,0326	4,7490	196,9	5,6	27,5
	0,0278	3,8410	176,9	5,3	29,0
Średnia:	0,0319	4,5097	177,1	5,3	28,3

Wyniki powyższych oznaczeń na próbkach badanych betonów zamieszczono w Tabeli 3 i Tabeli 4.

Jak wynika z Tabeli 3 badane próbki betonów charakteryzują się zbliżoną porowatością całkowitą bez

względem na obecność pasty asfaltowej. Najmniejszą całkowitą powierzchnią porów, o ok. 16% niższą w porównaniu z betonem kontrolnym, zaobserwowano w betonie zawierającym 4% pasty asfaltowej. W tych

Tabela 4. Struktura porowatości badanych betonów

Skład	Porowatość całkowita $\rho_{c(szkciel)}$	Udział porów według rozmiarów, %						
		3 ÷ 10	10 ÷ 30	30 ÷ 100	100 ÷ 300	300 ÷ 3 000	3 000 ÷ 30 000	30 000 ÷ 300 000
	[cm ³ /g]	[nm]						
B0	0,0314	14,07	9,34	29,85	12,05	19,28	6,66	9,72
	0,0310	16,96	9,04	27,92	13,58	17,11	3,53	12,71
	0,0301	13,22	9,21	28,49	10,30	30,16	5,40	4,06
Średnia:	0,0308	14,75	9,20	28,75	11,98	22,18	5,20	8,83
B2	0,0314	15,15	11,34	30,02	9,29	18,83	8,85	7,80
	0,0456	13,32	9,51	25,01	14,75	20,98	9,30	8,03
	0,0317	14,62	15,52	38,91	11,26	14,08	4,00	3,55
Średnia:	0,0362	14,36	12,12	31,31	11,76	17,96	7,38	6,46
B4	0,0352	10,85	10,79	23,92	11,70	26,76	10,97	6,18
	0,0326	11,20	15,04	19,51	8,61	28,05	13,37	5,60
	0,0278	11,18	10,46	19,90	16,18	29,55	7,22	6,32
Średnia:	0,0319	11,08	12,10	21,11	12,16	28,12	10,52	6,03

próbkach odnotowano blisko 2-krotny wzrost średnicy porów z objętości oraz zwiększenie o ok. 16% średnicy porów z pola powierzchni w stosunku do betonu bez pasty. Obecność pasty asfaltowej wpłynęła również na wzrost średnicy zastępczej porów o ok. 23% w porównaniu z betonem kontrolnym.

Wyniki przedstawione w Tabeli 4 wskazują, iż dodatek pasty asfaltowej w ilości 2% i 4% masy cementu nieznacznie wpłynął na zmianę struktury porowatości betonów. Jej korzystny wpływ przejawiał się w zwiększeniu zawartości drobnych porów kapilarnych (10÷30 nm) z jednoczesnym zmniejszeniem udziału makroporów w strukturze porowatości badanych betonów.

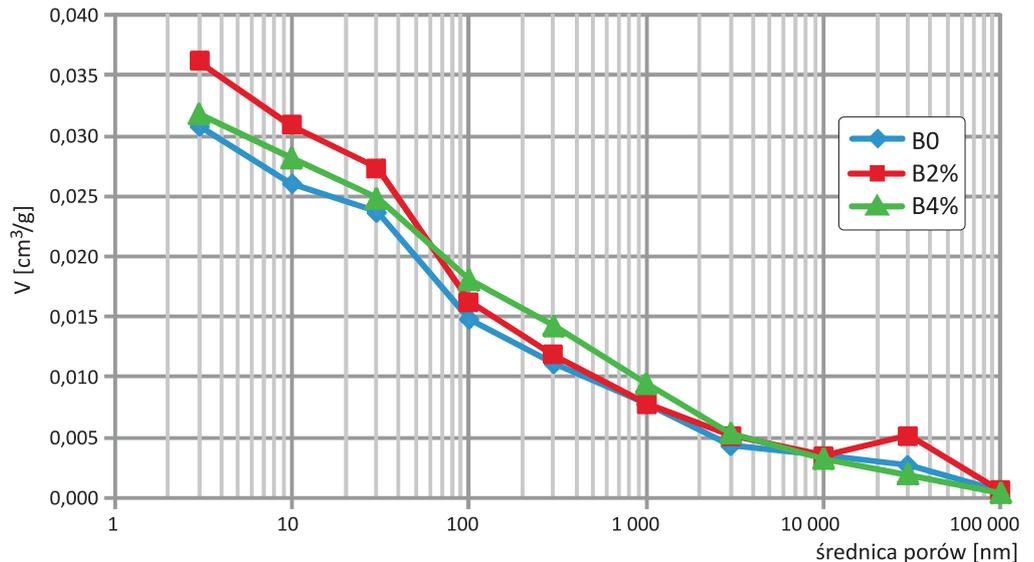
Przedstawione wyniki porowatości wskazują, że modyfikacja pastą asfaltową wibro-wibroprasowanych betonów cementowych umożliwia

otrzymanie tworzywa o zbliżonej strukturze porowatości w stosunku do betonów nie modyfikowanych z niewielkim przesunięciem porowatości w kierunku drobnych porów kapilarnych. Betony modyfikowane wibro-wibroprasowane charakteryzują się:

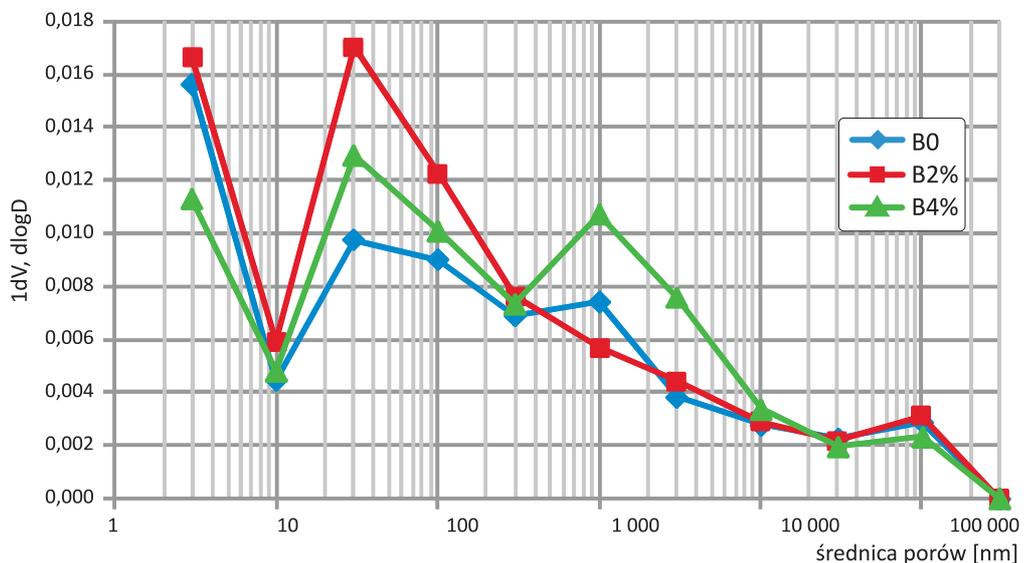
- zbliżoną porowatością całkowitą w porównaniu z betonem niemodyfikowanym,
- najmniejszą zawartością porów żelowych o $\Phi < 10$ nm oraz makroporów o $\Phi > 10\,000$ nm,
- największą zawartością drobnych porów kapilarnych o $\Phi < 30$ nm.

Właściwości te są korzystne ze względu na odporność korozyjną i trwałość w warunkach oddziaływania czynników atmosferycznych.

Na Rysunkach 2÷4 przedstawiono graficznie charakterystyki porowatości betonów z pastą asfaltową i bez pasty.



Rysunek 2. Charakterystyki porowatości betonów z pastą asfaltową i bez pasty



Rysunek 3. Różniczkowy rozkład porów w betonach z pastą asfaltową i bez pasty

5.2. Dyfraktometria rentgenowska

Badanie metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej wykonuje się w celu oznaczenia jakościowego składu fazowego materiałów budowlanych i zidentyfikowaniu faz krystalicznych w badanych materiałach. Rentgenowską analizę dyfrakcyjną próbek zaczynów wykonano w dyfraktometrze TUR-M62, przy następujących warunkach:

- promieniowanie $\text{CuK}\alpha - 1,5418\text{\AA}$, filtr monochromator;
- napięcie i natężenie prądu lampy rtg: 40kV/20mA;
- licznik BDS-7;
- krok 0,05 s, stała czasowa 5 s.

Na uzyskanych dyfraktogramach oznaczano wartości dwóch parametrów: odległości międzypłaszczyznowe refleksów diagnostycznych i ich intensywność.

ności bezwzględne. Przy identyfikacji składników w badanych próbkach korzystano ze zbioru kart JCPDS. Oznaczenia składu badanych próbek miały cechy jakościowe.

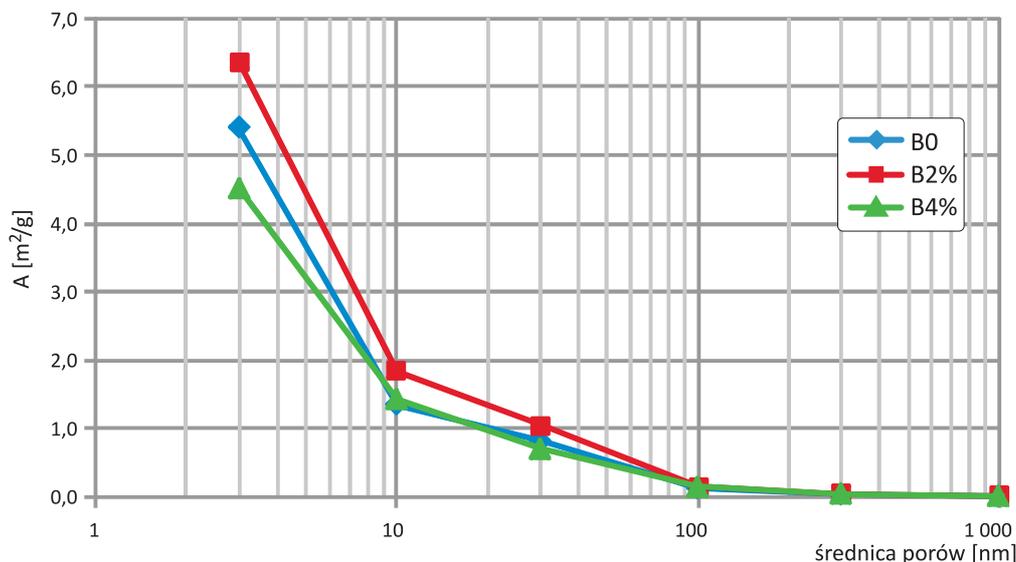
Badania wykonano w Instytucie Techniki Budowlanej w Warszawie wg instrukcji wewnętrznej LB-01/2008 [8].

Na Rysunku 5 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie zaczynów wyseparowanych z betonu kontrolnego B0 oraz z betonów zawierających odpowiednio 2 % i 4 % pasty asfaltowej.

Na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich zidentyfikowano jakościowo następujące składniki krystaliczne występujące w wyseparowanych zaczynach cementowych z badanych próbek betonów:

- relikty cementu: alit, belit
- relikty kruszywa: pirokseny (augit), kwarc, skalenie (sanidyn, plagioklasy)
- produkty hydrolizy cementu: faza C-S-H, portlandyt, ślady uwodnionych glinianów (C_3AH_6 , C_4AH_{7-11}) i ettringitu
- produkty karbonatyzacji (lub relikty kruszywa): kalcyt.

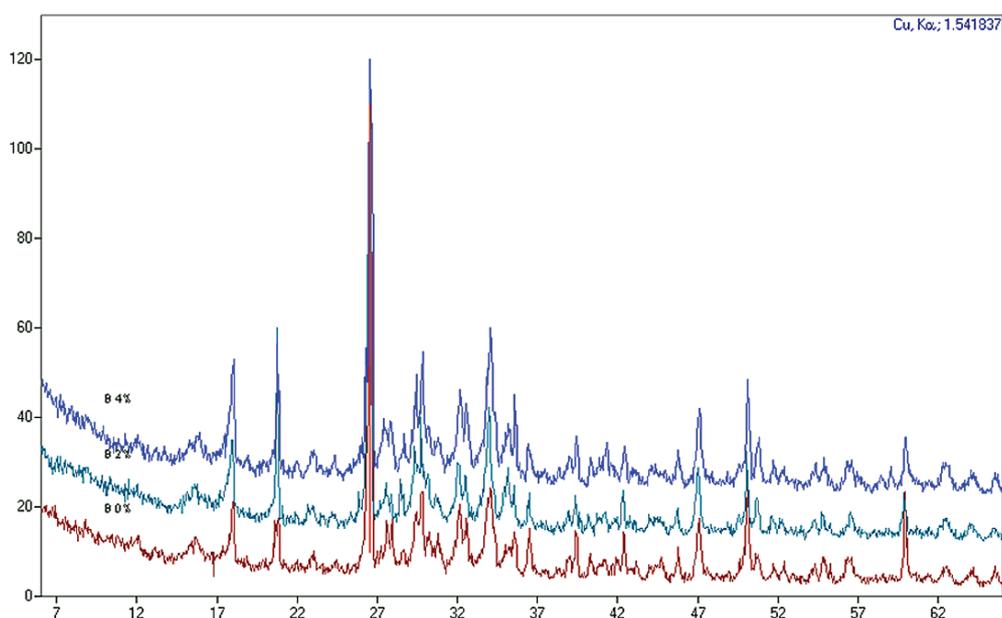
Oprócz jakościowej charakterystyki badanych próbek betonów przedstawiono również intensywności re-



Rysunek 4. Powierzchnia porów w betonach z pastą asfaltową i bez pasty

fleksów wybranych składników zaczynu w badanych próbkach betonów (Tab. 5).

Dane zamieszczone w Tabeli 5 wskazują, że ilość nie przereagowanego alitu we wszystkich badanych seriach betonów jest zbliżona, z występującą nieznaną tendencją wzrostową wraz ze zwiększaniem się zawartości pasty asfaltowej. Tak więc można przypuszczać, że obecność modyfikatora nieznacznie spowolniła proces hydratacji cementu. Z kolei intensywność refleksów pozostałych składników klinkieru takich jak belit o $d = 2,40\text{\AA}$ i fazy glinianowe o $d = 7,36\text{\AA}$ zmniejszyła się nieznacznie w obecności pasty asfaltowej. Po 90 dniach hydratacji refleksy fazy CSH o $d = 3,03\text{\AA}$ są intensywniejsze w przypadku betonów modyfikowanych pastą asfaltową. Hydratacja

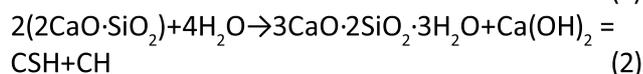
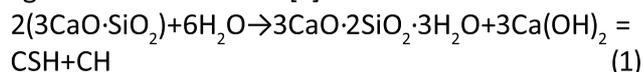


Rysunek 5. Zestawienie dyfraktogramów rentgenowskich badanych betonów

Tabela 5. Intensywności wybranych refleksów składników zaczynów

Skład	Intensywności refleksów wybranych składników				
	Alit (C ₃ S)	Belit (C ₂ S)	Fazy glinianowe (C ₄ AH ₇ -C ₄ AH ₁₁)	Ettringit (C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂)	Żel (CSH)
B0	120	240	223	220	311
B2	123	202	235	235	365
B4	130	170	199	204	364

krzemianu trójwapniowego (alitu) oraz reagującego z opóźnieniem krzemianu dwuwapniowego (belitu) zgodnie z równaniami [9]:



spowodowała zwiększanie się ilości żelu a tym samym ogólny wzrost szczelności kamienia cementowego. Powstały żel CSH wypełnia miejsca pomiędzy ziarnami cementu, stanowiąc około 50÷60 % objętości faz stałych w całkowicie hydratyzowanym zaczynie cementowym [10].

Porównując wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej można zauważyć, że domieszka w postaci pasty asfaltowej nie wpływa znacząco na przebieg procesu hydratacji cementu w ciągu 90 dni. Ostatecznie jednak do ustalenia ilościowej zawartości poszczególnych składników zaczynu cementowego niezbędne jest wykonanie badania w zakresie termicznej analizy różnicowej.

6. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań mikrostruktury można stwierdzić, że modyfikacja pastą asfaltową wibro-wibroprasowanych betonów cementowych umożliwia otrzymanie tworzywa o zbliżonej strukturze porowatości w stosunku do betonów

nie modyfikowanych z niewielkim przesunięciem porowatości w kierunku drobnych porów kapilarnych. Taki układ struktury porowatości pozwala osiągnąć mniejszą nasiąkliwość, kapilarność i wyższą mrozoodporność materiału z jednoczesnym obniżeniem wytrzymałości na ściskanie. Właściwości te są korzystne ze względu na odpor-

ność korozyjną i trwałość w warunkach oddziaływania czynników atmosferycznych. Betony modyfikowane wibro-wibroprasowane charakteryzują się zbliżoną porowatością całkowitą w porównaniu z betonem niemodyfikowanym.

Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej wskazują, że ilość nie przereagowanego alitu we wszystkich badanych seriach betonów jest zbliżona, z występującą nieznaczoną tendencją wzrostową wraz ze wzrostem zawartości pasty asfaltowej. Tak więc można przypuszczać, że obecność modyfikatora nieznacznie spowolniła proces hydratacji cementu w ciągu 90 dni. Z kolei intensywność refleksów pozostałych składników klinkieru takich jak belit i fazy glinianowe zmniejszyła się nieznacznie w obecności pasty asfaltowej. Po 90 dniach hydratacji refleksy fazy CSH były intensywniejsze w przypadku betonów modyfikowanych pastą asfaltową. Wpływ pasty asfaltowej na budowę mikrostruktury betonu uznano za korzystny z uwagi na jego właściwości użytkowe. Pasta asfaltowa działając jako środek hydrofobizujący, pokrywa ściany porów przez co zmniejsza ich powierzchnię oraz przerywa ciągłe pory kapilarne. Zapobiega to m.in. podciąganiu kapilarnemu soli rozpuszczalnych na powierzchnię betonu, co prowadzić może do powstania wykwitów. W przypadku, kiedy wewnątrz porów pokryte jest pastą asfaltową, Ca(OH)₂ nie dyfunduje na powierzchnię betonu a ilość powstających wykwitów jest znacznie ograniczona.

LITERATURA

- [1] Brandt A.M. i inni, Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych. IPPT PAN, NATO, Warszawa, 2003.
- [2] Mazanec O., Lowke D., Schießl P., Mixing of high performance concrete: effect of concrete composition and mixing intensity on mixing time. *Mat. and Struc.*, 43, 357-365, 2010.
- [3] Hale M.W., Freyne S.F., Russell B.W., Examining the frost resistance of high performance concrete. *Constr. and Building Mat.*, 23, 878-888, 2009.
- [4] Monteiro P.J.M., Kirchheim A.P., Chae S., Fischer P., MacDowell A.A., Schaible E., Wenk H.R., Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability, *Cem. & Concr. Comp.*, 31, 577-584, 2009.

- [5] Elahi A., Basheer P.A.M., Nanukuttan S.V., Khan Q.U.Z., Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials. *Constr. and Build. Mat.*, 24, 292-299, 2010.
- [6] Kosior-Kazberuk M., Ezerskiy V., Surface scaling resistance of concrete modified with bituminous addition, *JCEM*, Nr 1, Vol. 10, 25-30, 2004.
- [7] Bołtryk M., Pawluczuk E., Rutkowska, Influence of asphalt addition and consolidation method on the durability of cement concrete, *JCEM*, 2011 – przyjęty do druku.
- [8] Instrukcja wew. LB-01/2008 – oznaczanie składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej. ITB, 2008.
- [9] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, PWN, Warszawa, 2010.
- [10] Mehta P.K., Monteiro P.J.M., *Concrete. Microstructure, properties and materials*, McGraw Hill, NY, USA , 2006.