

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Zastosowanie termicznej analizy różnicowej i mikroskopii skaningowej w analizie strukturalnej betonów modyfikowanych pastą asfaltową

MICHAŁ BOŁTRYK, EDYTA PAWLUCZUK

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

### STRESZCZENIE

Artykuł jest poświęcony kontynuacji badań strukturalnych potwierdzających uzyskane zależności w procesie modyfikacji właściwości kompozytów cementowych domieszką pasty asfaltowej z wykorzystaniem termicznej analizy różnicowej i mikroskopii skaningowej. W poprzednim artykule [1] wyjaśniono wiele nowych mechanizmów przyczynowo-skutkowych w technologii kompozytów betonowych. Obecny artykuł daje pogląd na ocenę jakościową wpływu obecności pasty asfaltowej na mikrostrukturę i skład fazowy stwardniałego zaczynu cementowego w betonach oraz na zmianę struktury porowatości stwardniałych zaczynów.

### Use of differential thermal analysis and scanning electron microscopy in structural analysis of concrete modified by asphalt paste

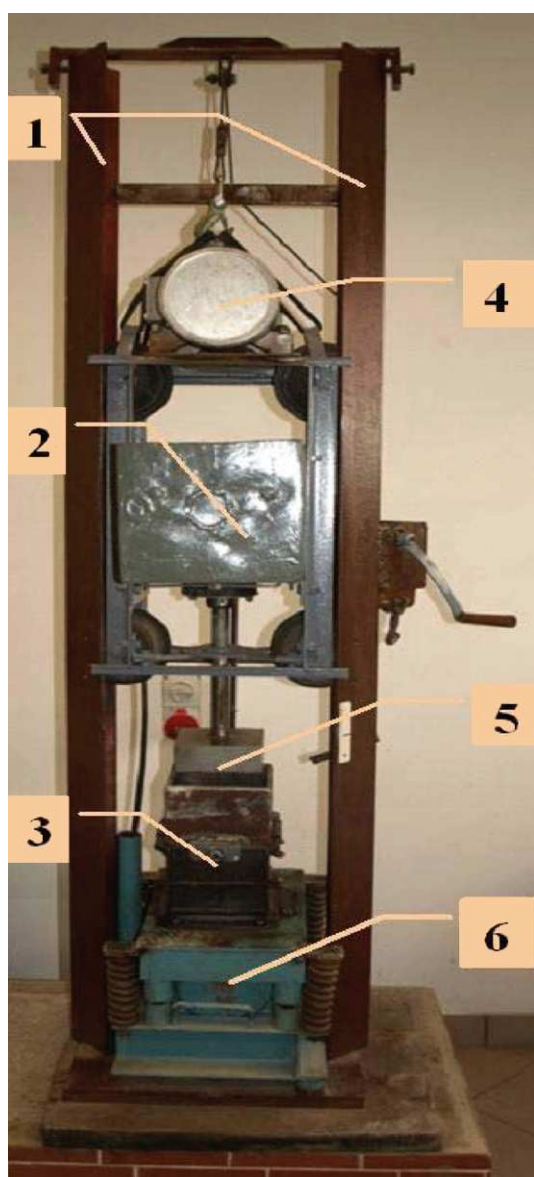
### ABSTRACT

This paper is a continuation of structural research confirming relationships that were got in process of modification of cement composites properties by addition of asphalt paste. For this purpose Differential Thermal Analysis (DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used. In previous paper [1] many new reason-effect mechanisms in concrete technology were explained. This one makes a quality view on the influence asphalt paste upon microstructure and composition phase of hard cement paste in concrete and changes its porosity structure.

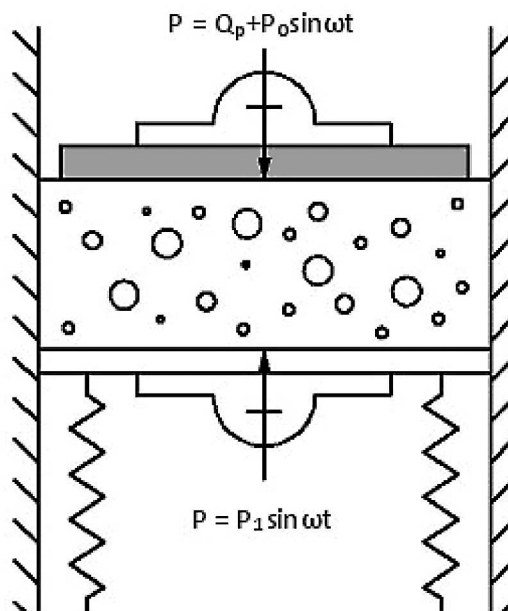
## 1. WSTĘP

Autorzy w ramach grantu rozwojowego nr R14 009 03 opracowali technologię ochrony materiałowo-strukturalnej elementów drobnowymiarowych i konstrukcji betonowych monolitycznych przed korozją, realizowaną poprzez zastosowanie domieszki asfaltowej w ilości 2÷4% w stosunku do masy cementu oraz zagęszczanie mieszanki betonowej z wykorzystaniem oryginalnego stanowiska badawczego o wibro-wibroprasującym charakterze działania (Rys. 1, Rys. 2) [2].

Uzyskano betony wysokich wytrzymałości o  $f_{cm}$  w przedziale 60÷70 MPa i bardzo jednorodnej strukturze, niskiej nasiąkliwości oraz odpornych na agresywne oddziaływanie środowiska [1]. Dzięki powyż-



**Rysunek 1.** Stanowisko do wibro-wibroprasowania mieszanek betonowych, 1 – prowadnice, 2 – obciążenie inercyjne, 3 – forma z nadstawką, 4 – wibrator górny z regulowaną siłą wymuszającą, 5 – tłok dociskowy, 6 – wibrator dolny



**Rysunek 2.** Schemat ideowy stanowiska.

$Q_p$  – siła docisku,  $P_0$  – siła wymuszająca górnego wibratora,  $P_1$  – siła wymuszająca dolnego wibratora

szej metodzie zmniejszono zużycie pasty asfaltowej z 10 % (dotychczas zalecanej) do 2÷4 % w stosunku do masy cementu. Ustalono optymalną recepturę betonu i technologię formowania wyrobów (krawężników mostowych) w warunkach półprzemysłowych: współczynnik woda-cement ( $w/c = 0,3$ ); kruszywo frakcji 0÷16 mm; zawartość pasty 2÷4% w stosunku do masy cementu; stosunek obciążenia tłoka ( $Q_p$ ) do siły wymuszającej górnego wibratora ( $P_0$ ) powinien wynosić od 0,4 do 0,5; wartość siły wymuszającej górnego wibratora równa 4 kN.

Technologia wibro-wibroprasowania betonów modyfikowanych domieszką asfaltową w ilości 2÷4% w stosunku do masy cementu może znaleźć zastosowanie w zakładach prefabrykacji wytwarzających prefabrykaty na potrzeby budownictwa drogowego, mostowego i hydrotechnicznego (tunele, jazy, zapory wodne, itp.).

## 2. BADANIA STRUKTURALNE BETONÓW MODYFIKOWANYCH PASTĄ ASFALTOWĄ

### 2.1. Termiczna analiza różnicowa

Badanie metodą analizy termicznej (DTG, DTA, TG) stosuje się do oznaczania zawartości składników cementów, zaczynów, zapraw i betonów [3, 4]. W cementach oraz w zaczynach cementowych wyseparowanych z betonów określono zawartość wody związanej w produktach hydratacji i hydrolizy oraz zawartość wodorotlenku i węgla wapnia. Zawartość wody związanej obliczono jako sumę ubytków masy próbki rejestrowanych na krzywej TG w zakresie temperatur od 20°C do około 580°C.

Z badanych betonów wyseparowano próbki zaczynu cementowego. Następnie materiał rozdrobniono w metalowym moździerzu i przesiano przez sito o boku oczka 0,063 mm. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C do stałej masy, próbkę zaczynu umieszczano w eksykatorze. Do badania pobierano próbkę o masie 100 mg a pozostałość przechowywano do czasu ukończenia badań. Każdą z prób powtórzono dwukrotnie.

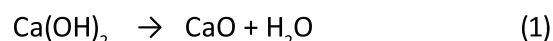
Badania prowadzono na stanowisku do przeprowadzania analizy termicznej znajdującym się na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej. Składało się ono z następujących części:

- część pomiarowa (jednostka pomiarowa STA 409 LUXX wraz z piecem, mikrowagą, kompensacją elektromagnetyczną obciążenia, zintegrowanym wstępnym wzmacniaczem; zintegrowany wysokotemperaturowy piec rurowy z elementem grzejnym SiC, termoparą kontrolną typu S, temperaturą pracy 25÷1550°C, zasilany 75V; TG-DTA system podnośnikowy próbki z izolacją promieniowaniem i czujnikiem typu S; termostat obiegowy z pompą ciśnieniową o wydajności grzania 2000W z wyświetlaczem cyfrowym)
- regulacja, pomiary, zbieranie danych (system sterowania TASC 414/4 przeznaczony do regulacji temperatury i zbierania danych; układ zasilania pieca 2,0kVA)
- oprogramowanie PROTEUS dla STA 409.

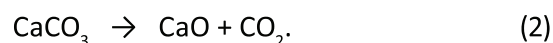
Graficzny obraz przemian zachodzących w badanych cementach i betonach w wyniku ich ogrzewania do

temperatury 1000°C przedstawiono na Rysunku 3÷6 na przykładzie próbek kontrolnych i próbek zawierających 4% pasty asfaltowej.

Wodę związaną oznaczono najpierw jako zawartą w produktach hydratacji w zakresie temperatur 20÷480°C (oznaczono jako  $H_f$ ), a następnie dodano do niej wodę związaną w  $Ca(OH)_2$  w zakresie temperatur 480÷580°C i oznaczono jako  $H_{CH}$ . Oznaczenie zawartości  $Ca(OH)_2$  oparte jest na założeniu, że cały wodorotlenek wapnia w betonie ulega rozkładowi w zakresie temperatur 480÷580°C zgodnie z reakcją [5, 6]:



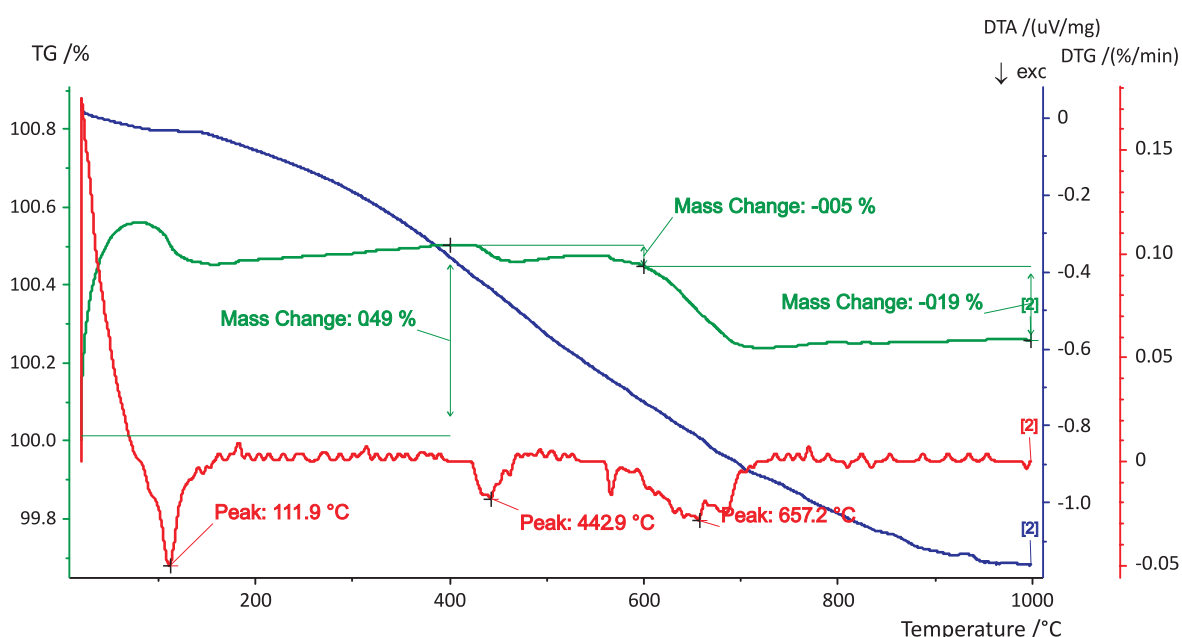
Oznaczenie zawartości węglanu wapnia oparte jest na założeniu, że cały  $CaCO_3$  w betonie ulega rozkładowi w zakresie temperatur 580÷1000°C wg wzoru:



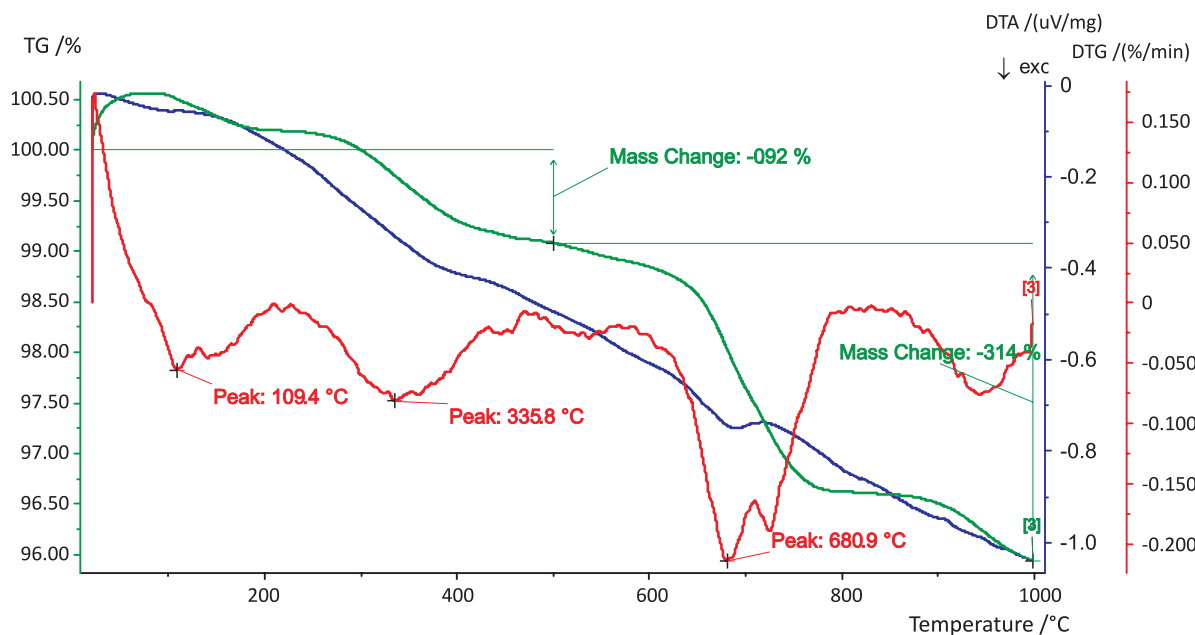
Obliczoną zawartość wybranych składników w badanych próbkach cementów oraz zaczynów cementowych wyseparowanych z betonu kontrolnego i betonów zawierających pastę asfaltową przedstawiono w Tabeli 1.

Z danych zamieszczonych w Tabeli 1 wynika, że dodatek pasty asfaltowej spowodował ponad 3-krotny wzrost zawartości wodorotlenku wapnia w badanym cemencie.

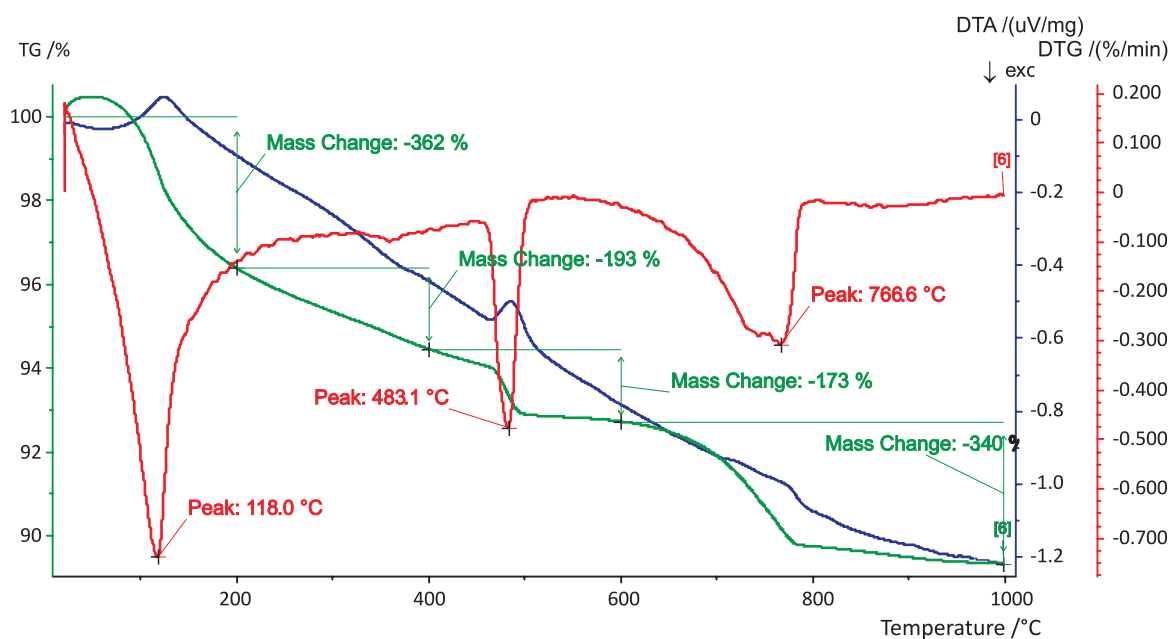
W przypadku separatów pochodzących z badanych betonów zarejestrowano zbliżoną zawartość wody



Rysunek 3. Derywatogram próbki stosowanego cementu CEM I 42,5N-HSR/NA



Rysunek 4. Derywatogram próbki cementu CEM I 42,5N-HSR/NA z 4% zawartością pasty asfaltowej



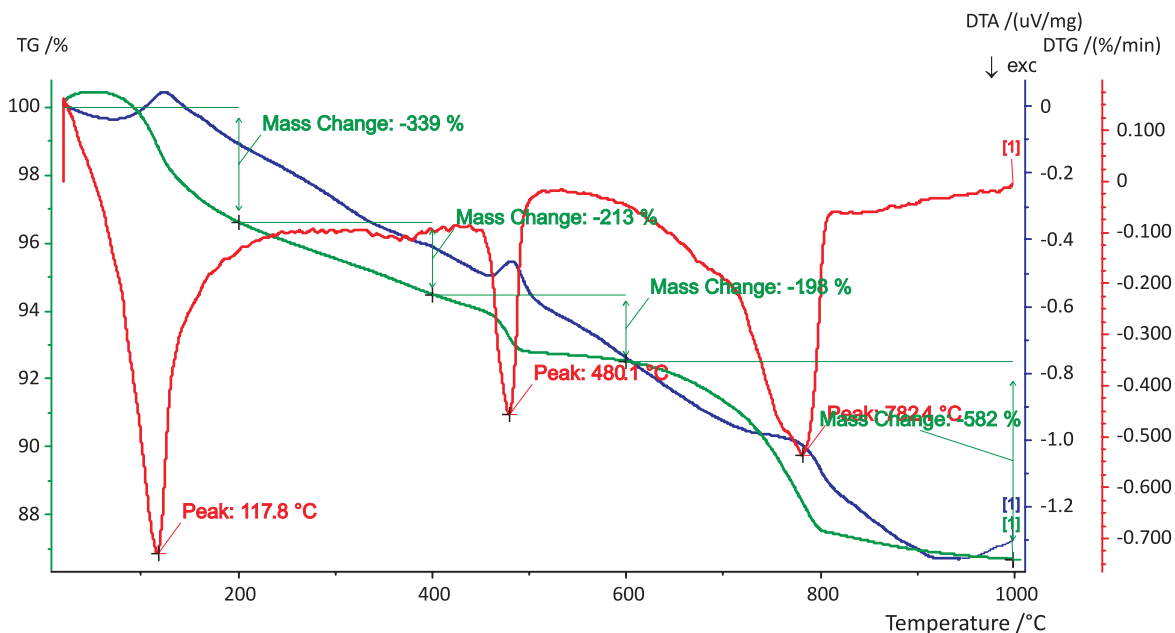
Rysunek 5. Derywatogram próbki zaczynu cementowego wyseparowanego z betonu kontrolnego

związanej w produktach hydratacji w zakresie temperatur 20÷580°C. Dodatek pasty asfaltowej w ilości 4% w stosunku do masy cementu spowodował spadek zawartości  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w stosunku do betonu bez pasty o ok. 2%, co potwierdza tylko nieznaczne spowolnienie procesu hydratacji cementu. Natomiast w przypadku betonu zawierającego 2% pasty odnotowano spadek zawartości portlandytu o ok. 23%. Ubytek masy spowodowany rozkładem węgla wapnia w zakresie temperatur 580÷1000°C wykazywał wzrost zarówno w przypadku badanych próbek

cementów oraz separatów z betonów wraz ze wzrostem pasty asfaltowej. Zawartość  $\text{CaCO}_3$  w separacie pochodzącym z betonu zawierającego 4% pasty asfaltowej wzrosła niemal 2-krotnie w porównaniu z separatem z betonu kontrolnego.

## 2.2. Mikroskopia skaningowa z mikroanalizą rentgenowską

Mikroskopia skaningowa pozwala między innymi na identyfikację różnorodnych defektów mikrostruktury betonów i określenie ich wpływu na właściwości



Rysunek 6. Derywatogram próbki zaczynu cementowego wyseparowanego z betonu zawierającego 4% pasty asfaltowej

Tabela 1. Zawartość wybranych składników w badanych próbkach cementów oraz zaczynów cementowych wyseparowanych z poszczególnych serii betonów

Lp.	Rodzaj próbki	w/s	Składnik zaczynu, % masy					Ĉ*
			woda związana			Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
			H <sub>I</sub>	H <sub>CH</sub>	Σ			
1.	CEM I 42,5-1	-	0,44	0,30	0,74	1,23	0,43	0,19
	CEM I 42,5-2		0,24	0,19	0,43	0,78	0,39	0,17
	<b>Średnia:</b>		<b>0,34</b>	<b>0,25</b>	<b>0,59</b>	<b>1,01</b>	<b>0,41</b>	<b>0,18</b>
2.	CEM I 42,5-2%-1	-	**	1,07	1,07	4,40	6,67	2,94
	CEM I 42,5-2%-2		**	0,56	0,56	2,30	3,34	1,47
	<b>Średnia:</b>		**	<b>0,82</b>	<b>0,82</b>	<b>3,35</b>	<b>5,01</b>	<b>2,21</b>
3.	CEM I 42,5-4%-1	-	**	0,92	0,92	3,78	7,13	3,14
	CEM I 42,5-4%-2		**	0,93	0,93	3,82	6,83	3,01
	<b>Średnia:</b>		**	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>	<b>3,80</b>	<b>6,98</b>	<b>3,08</b>
4.	B0-1	0,30	5,55	1,73	7,28	7,11	7,72	3,40
	B0-2		5,81	1,74	7,55	7,15	7,72	3,40
	<b>Średnia:</b>		<b>5,68</b>	<b>1,74</b>	<b>7,42</b>	<b>7,13</b>	<b>7,72</b>	<b>3,40</b>
5.	B2-1	0,29	5,82	1,21	7,03	4,97	10,76	4,74
	B2-2		6,33	1,45	7,78	5,96	10,51	4,63
	<b>Średnia:</b>		<b>6,08</b>	<b>1,33</b>	<b>7,41</b>	<b>5,47</b>	<b>10,63</b>	<b>4,69</b>
6.	B4-1	0,29	5,52	1,98	7,50	8,14	13,21	5,82
	B4-2		6,08	1,43	7,51	5,88	14,98	6,60
	<b>Średnia:</b>		<b>5,80</b>	<b>1,71</b>	<b>7,51</b>	<b>7,01</b>	<b>14,10</b>	<b>6,21</b>

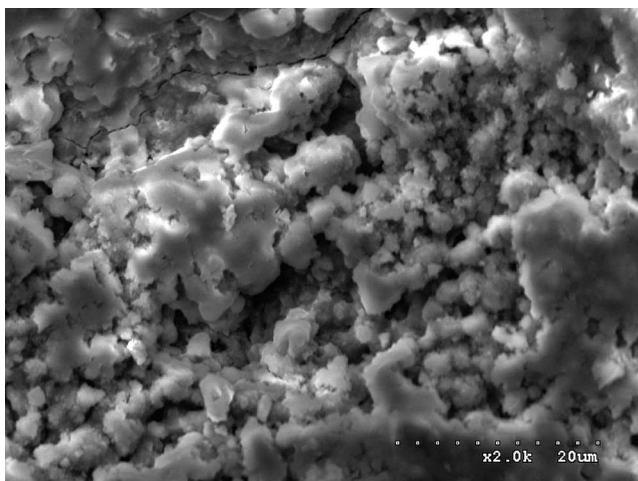
\* ubytek masy na krzywej TG spowodowany rozkładem CaCO<sub>3</sub>

\*\* brak wyników wynikający z tego, iż urządzenie nie pozwalało na ujednoczenie skali w poszczególnych odczytach



kompozytu. Ponadto umożliwia wyjaśnienie wielu zachodzących w betonach zjawisk wpływających na zmianę ich właściwości [7, 8].

Badania strukturalne przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego próbek betonów z pastą asfaltową i bez realizowano dla próbek sezonowanych przez 90 dni. Badania prowadzono w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Technologii Maszyn Wydziału Mechanicznego Politechniki Białostockiej na mikroskopie skaningowym Hitachi S-3000N (z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej – EDS) firmy THERMO NORAN typ QUEST. Badania przeprowadzono na przełamach próbek betonowych. W celu ustalenia wpływu obecności pasty asfaltowej na mikrostrukturę betonu przeprowadzono obserwacje przełamów próbek na mikroskopie skaningowym z jednoczesną mikroanalizą rentgenowską identyfikującą obecność pierwiastków wraz z ich procentową zawartością. Na Rysunku 7 przedstawiono obraz mikrostruktury zaczynu w betonie kontrolnym.



**Rysunek 7.** Seria B0. Faza CSH. Powiększenie 2 000x.  
Foto T. Koziółkiewicz

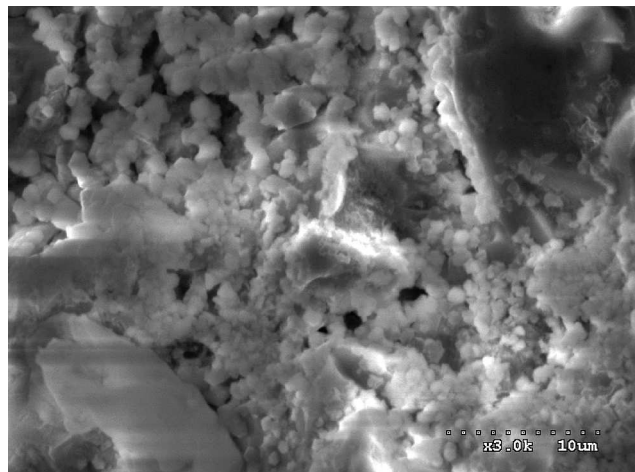
Zwarta struktura, nie wykazująca mikropęknięć wynika z przyjętej metody zagęszczania polegającej na wibroprasowaniu mieszanki betonowej. Strukturę betonu zawierającego pastę asfaltową w ilości 2% i 4% przedstawiono odpowiednio na Rysunku 8 i Rysunku 9.

Na Rysunku 10÷12 przedstawiono wyniki mikroanalizy rentgenowskiej betonu kontrolnego i betonu zawierającego pastę asfaltową.

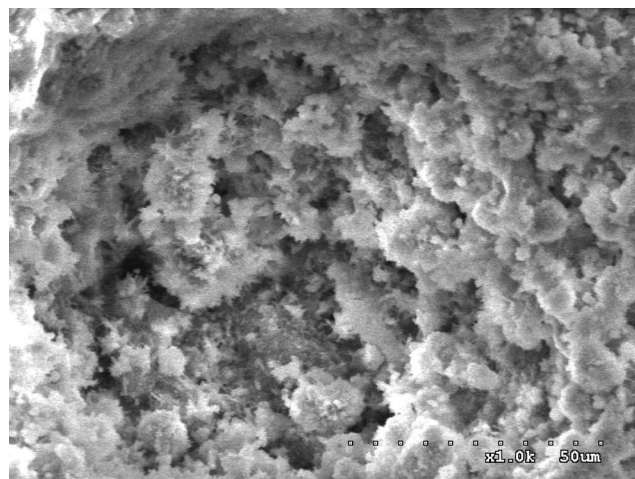
Zawartość pierwiastków ciężkich na Rysunku 11 i Rysunku 12 potwierdza obecność pasty asfaltowej.

### 3. PODSUMOWANIE

Obserwacje prowadzone na przełamach próbek za pomocą mikroskopu skaningowego umożliwiły jakościową ocenę wpływu obecności pasty asfalto-



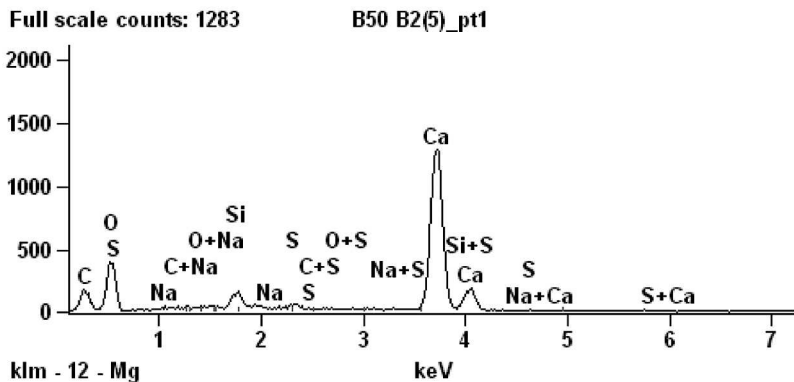
**Rysunek 8.** Seria B2. Faza żelu CSH z płytkami portlandytu. Widoczne skupiska zamkniętych porów powietrznych. Powiększenie 3 000x. Foto T. Koziółkiewicz



**Rysunek 9.** Seria B4. Produkty hydratacji cementu. Częściowo włóknista faza CSH. Powiększenie 1 000x.  
Fot. T. Koziółkiewicz

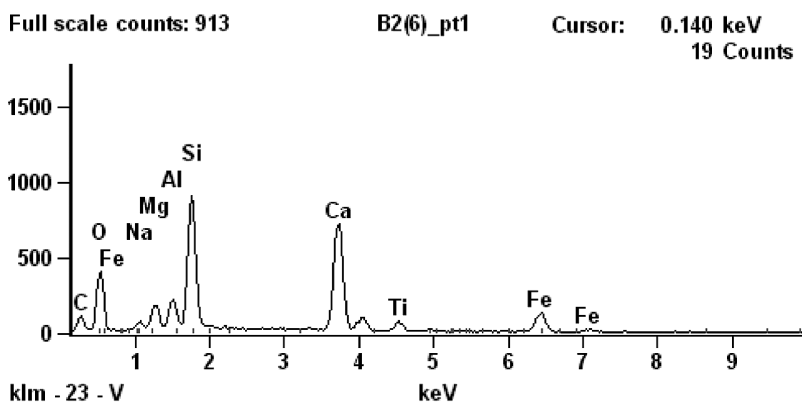
wej na mikrostrukturę i skład fazowy stwardniałego zaczynu cementowego w betonach. W betonach bez dodatku pasty występuje typowa zbita forma żelu CSH. Dodatek pasty w ilości 2% i 4% w stosunku do masy cementu wpływa na powstanie fazy CSH o zróżnicowanej morfologii od żelowej do włóknistej, ze wskazaniem na tę ostatnią. Można również wyróżnić inne fazy stwardniałego zaczynu, jak uwodnione krzemiany, płytkowe kryształy portlandytu czy pałeczkowatą formę ettringitu. Potwierdzają to również wyniki mikroanalizy rentgenowskiej. Główną jednak część budowy zaczynu cementowego stanowi uwodniona faza żelu C-S-H decydująca o wytrzymałości betonu.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że obecność pasty asfaltowej w mieszance betonowej, poprzez działanie hydrofobizujące, zmienia strukturę porowatości stwardniałych zaczynów [9].

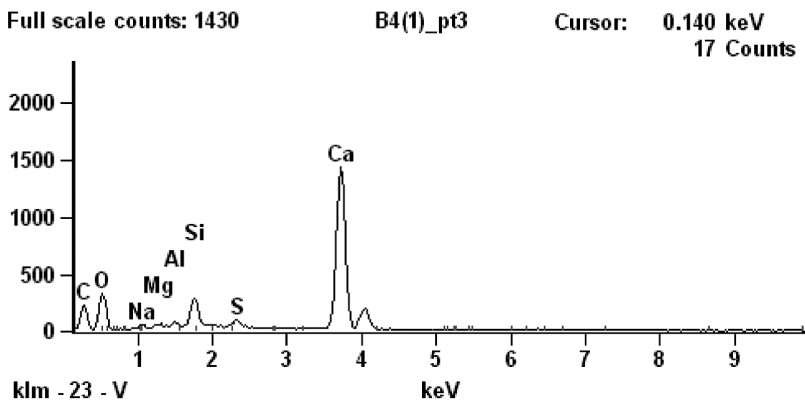


Rysunek 10. Seria B0. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej dla próbki betonu kontrolnego

W modyfikowanych betonach pory powietrzne są głębsze, mają nieregularne kształty i występują w skupiskach. Nie zaobserwowano gromadzenia się pasty w porach, ale może ona pokrywać cienką warstwą ich ścianki.



Rysunek 11. Seria B2%. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej próbki betonu z pastą asfaltową w ilości 2% masy cementu



Rysunek 12. Seria B4%. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej próbki betonu z pastą asfaltową w ilości 4% masy cementu

#### LITERATURA

- [1] Michał Bołtryk, Grzegorz Wieczorek, Józef Wiszniewski, Wioleta Rutkowska, Kształtowanie właściwości betonu modyfikowanego asfaltem na agresję chemiczną, *Przegląd Budowlany*, nr 5, 29-32, 2010.
- [2] Bołtryk M., Pawluczuk E., Rutkowska, Influence of asphalt addition and consolidation method on the durability of cement concrete, *JCEM*, 2011 – przyjęty do druku.
- [3] Chaipanich A., Nochaiya T., Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Nr 2, Vol. 99, 487-493, 2010.
- [4] Mitchell L.D., Margeson J.C., The use of thermal analysis in the approximate determination of the cement content in concrete, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Nr 3, Vol. 86, 591-594, 2006.
- [5] Krzywobłocka-Laurów R., Badania składu fazowego betonu, Instrukcja ITB, 357/98.
- [6] Krzywobłocka-Laurów R., Oznaczanie składu fazowego cementu powszechnego użytku CEM I, ITB, 2002.
- [7] Brandt A. M. i inni, Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych. IPPT PAN, NATO, Warszawa, 2003.
- [8] Mehta P.K., Monteiro P.J.M., *Concrete. Microstructure, properties and materials*, McGraw Hill, NY, USA, 2006.
- [9] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, PWN, Warszawa, 2010.