

Ewa Osiecka*

Róża Krzywobłocka-Laurów**

Elżbieta Krawczyk***

ZAPRAWY PERLITOWE O MATRYCY CEMENTOWEJ ZAWIERAJĄCE MATERIAŁY ODPADOWE Z ENERGETYKI

W artykule podano wyniki badań zapraw perlitowych o matrycy cementowej sporządzonych z udziałem materiałów odpadowych, takich jak gips dwuwodny z odsiarczenia spalin oraz popiół lotny. Uwzględniono także zaprawy modyfikowane domieszką superplastyfikatora. Szczególną uwagę zwrócono na badania fizykochemiczne mające na celu wyjaśnienie zachowania się zaprawy perlitowej w warunkach oddziaływania wody. Przedstawione badania składu fazowego i morfologii produktów reakcji w zaprawach poddanych działaniu zmiennych warunków powietrze woda pozwalają wyjaśnić przyczyny braku destrukcji materiału, pomimo tworzenia się znacznych ilości ettringitu.

1. Wprowadzenie

Podjmując tematykę wykorzystania odpadów przemysłowych, w szczególności gipsu dwuwodnego powstającego w instalacjach odsiarczenia spalin (zwanego gipsem syntetycznym) i popiołów lotnych, przedstawiono w artykule rozwiązania materiałowe lekkich zapraw budowlanych wykonywanych z tymi materiałami oraz z cementem i kruszywem perlitowym. Na podstawie wcześniej prowadzonych prac w zakresie tworzyw łączących trzy pierwsze składniki, wybrano skład podstawowy o proporcji masowej gips/cement/popiół lotny 50/20/30 [1], [2], [3] i wykonano z tego spoiwa zaprawy z udziałem perlitu. Uzyskane zaprawy, dość lekkie, o korzystnych cechach cieplnych, mogą być wykorzystane do produkcji elementów budowlanych, przede wszystkim przeznaczonych do wewnętrznej zabudowy budynków. Przedstawione rozwiązanie materiałowe wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju między innymi poprzez ukazanie możliwości:

- zagospodarowania w produkcji materiałów budowlanych odpadów z energetyki, powstających w bardzo dużych ilościach: gipsu dwuwodnego z odsiarczenia spalin i popiołów lotnych,

* prof.dr hab.inż. – Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

** doc. dr n.t. – Zakład Betonu ITB

*** mgr inż. – Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

- wytwarzania materiałów budowlanych z zastosowaniem odpadów bez ich specjalnego uzdatniania, w szczególności bez obróbki termicznej (np. bez wypalania gipsu), a zatem bez dodatkowych nakładów energetycznych,
- uzyskania lekkich materiałów pod kątem wymagań budownictwa energooszczędnego, z wykorzystaniem kruszywa perlitowego krajowej produkcji.

Ze względu na złożoność zagadnienia w odniesieniu do reakcji, które zachodzą w układzie gips-cement-pucolana-perlit, w artykule skoncentrowano się na próbie wyjaśnienia przyczyn uzyskiwania zmian niektórych właściwości fizykomechanicznych zapraw w warunkach oddziaływania wody i zastosowania domieszki upłynniającej. Celem badań zapraw było też sprawdzenie przydatności perlitu jako nie tylko lekkiego kruszywa zmniejszającego gęstość objętościową tworzywa, ale również jako składnika modyfikującego strukturę tworzywa pod kątem polepszenia jego zachowania w warunkach oddziaływania wody – w wyniku zapewnienia przez ziarna perlitu kompensacji naprężeń powstających podczas tworzącego się zwykle w tego rodzaju układach ettringitu.

2. Wybrane dane dotyczące teorii twardnienia spoiw gipsowo-cementowo-popiołowych

Przeważającym ilościowo składnikiem rozpatrywanych zapraw jest gips w postaci dwuwodnego siarczanu wapnia. Ogólnie wiadomo, że stosowanie materiałów gipsowych w budownictwie jest hamowane ich niską wodoodpornością. Współczynnik rozmiękania (stosunek wytrzymałości tworzywa gipsowego w stanie nasycenia wodą do wytrzymałości gipsu w stanie suchym) tworzyw gipsowych z zaczynu o konsystencji normowej ma wartość około 0,3. Główną przyczyną małej wodoodporności wyrobów gipsowych jest stosunkowo duża rozpuszczalność gipsu w wodzie – w przypadku gipsu dwuwodnego równa 2,05 g/l w temperaturze 20°C. Przy zawilgoceniu wyrobu tworzy się w jego porach nasycony roztwór siarczanu wapnia kosztem rozpuszczania bardziej podatnych na przemiany małych kryształów gipsu, tworzących zrosty międzykryształiczne, co w efekcie powoduje osłabienie więzi między kryształami i prowadzi do spadku wytrzymałości wyrobu. Zjawisko to w warunkach zawilgocenia jest związane z pochłanianiem wody przez wewnętrzne powierzchnie mikroszczelin w kryształach gipsu. Występujące przy tym rozklinowujące działanie otoczek wodnych powoduje rozsuwanie nie zrośniętych kryształów i zanik najsłabszych wiązań w tworzywie (uwarunkowanych siłami Van der Waalsa), prowadząc również do spadku wytrzymałości tworzywa. Efekt adsorpcyjny materiałów gipsowych jest potęgowany przez ich porowatość. Niska wodoodporność wyrobów gipsowych tłumaczy się jednoczesnym działaniem wymienionych czynników.

Ograniczenie stosowania wyrobów gipsowych w budownictwie spowodowane niską wodoodpornością gipsu próbowano zmniejszać w różny sposób, na przykład przez łączenie gipsu z cementem i pucolaną. Z dotychczasowych doświadczeń ze spoiwami tego typu, w których stosowano gips półwodny, wynika, że szczególnej wagi nabiera zagadnienie trwałości uzyskiwanych wyrobów w czasie. Spoiwo gipsowo-cementowo-pucolanowe po zarobieniu wodą stanowi układ, w którym ze względu na wytrzymałość tworzącej się struktury ważną rolę odgrywają uwodnione siarczanogliniany wapnia, tworzące się w wyniku reakcji gipsu z glinianem trójwapniowym zawartym w cemencie.

Uwodnione siarczanogliniany wapnia mogą występować w postaci wysokosiarczanowej jako ettringit $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ i niskosiarczanowej jako uwodniony monosiarczanoglinian wapnia $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$.

Ettringit charakteryzuje się tym, że może wzmacniać lub wyraźnie osłabiać, a nawet niszczyć strukturę, zależnie od warunków krystalizacji [4]. Istotne znaczenie ma w tym procesie stężenie wodorotlenku wapnia, powstającego w fazie ciekłej układu w wyniku hydrolizy minerałów cementu. Przy stężeniu CaO powyżej określonej granicy proces krystalizacji ettringitu rozciąga się w czasie i przy zawilgoceniu wyrobu może zachodzić w układzie stwardniałym, dając wtórny ettringit, który w wyniku wywieranego ciśnienia krystalizacyjnego może z kolei powodować niszczenie struktury tworzywa [5]. Istotną rolę odgrywa w tego typu układzie pucolana (np. popiół lotny), a w szczególności obecna w niej aktywna krzemionka. Składnik ten, reagując z wodorotlenkiem wapnia, wiąże go i powoduje powstanie trudno rozpuszczalnych w wodzie uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H, a tym samym wpływa na obniżenie stężenia wodorotlenku wapnia w układzie oraz na polepszenie wodoodporności całego układu. Należy jednak zaznaczyć, że w realnych układach gips-cement-pucolana-woda zachodzą złożone procesy fizykochemiczne, dotychczas jeszcze nie całkowicie rozpoznane.

Poza omówioną rolę ettringitu w kształtowaniu struktury wyrobu, wywierają na nią wpływ również inne fazy, powstające w układzie. Wytrzymałość i trwałość wyrobów z tego złożonego spoiwa zależy od wielu czynników, takich jak skład i właściwości materiałów wyjściowych, wzajemne proporcje składników w spoiwie, warunki dojrzewania itd. [6].

W zaprawach rozpatrywanych w artykule zastosowanie gipsu dwuwodnego z odsiarczania, a nie szybkowiążącego gipsu półwodnego, powoduje znaczne spowolnienie czasu wiązania układu, w związku z czym duża część powstającego ettringitu może tworzyć się w jeszcze plastycznej masie. Stanowiąc rodzaj mikrozbroyenia, wspomaga na tym etapie kształtowanie się wytrzymałości struktury, a także zmniejsza ryzyko późniejszego powstawania większej ilości ettringitu w stwardniałym materiale. Na tworzenie się ettringitu w czasie wiązania zaprawy może mieć wpływ odpowiednia domieszka modyfikująca, co było również tematem badań.

3. Zakres badań

Badaniami objęto materiały wyjściowe: gips syntetyczny, popiół lotny, cement, perlit oraz zaprawy wykonane z tych materiałów, bez i z udziałem domieszki upłynniającej.

Zaprawy badano w zakresie podstawowych cech technicznych w stanie powietrzno-suchym, nasycenia wodą i po przemiennym działaniu wody i powietrza. Jako kryteria oceny zapraw przyjęto dla stwardniałych materiałów takie cechy, jak gęstość objętościowa, wytrzymałość na ściskanie i zginanie, nasiąkliwość, współczynnik rozmiękania. W celu wyjaśnienia uzyskiwanych cech badanych zapraw przeprowadzono analizę ich składu i struktury. Wykorzystano do tego metodę analizy termicznej (DTG, DTA, TG), rentgenowską analizę dyfrakcyjną i mikroskopię skaningową. Badaniami tymi objęto zaprawy w stanie powietrzno-suchym przechowywane w środowisku powietrznym (zaprawy bez domieszki i z domieszką) oraz zaprawy poddane działaniu przemiennych cykli woda-powietrze (zaprawy bez domieszki).

4. Wyniki badań materiałów wyjściowych i właściwości zapraw

4.1. Charakterystyka materiałów wyjściowych

Gips syntetyczny. Charakterystykę zastosowanego gipsu syntetycznego przedstawiono w tabelicy 1, morfologię ziarn w preparacie proszkowym w SEM na rysunku 1, a jego skład ziarnowy oznaczony techniką laserową w aparacie firmy Fritsch – na rysunku 2. Stosowany w pracy gips dwuwodny ma uziarnienie w zakresie od 0,5 μm do 300 μm , w tym 50% stanowią ziarna o wymiarach od 0,5 μm do 60 μm .

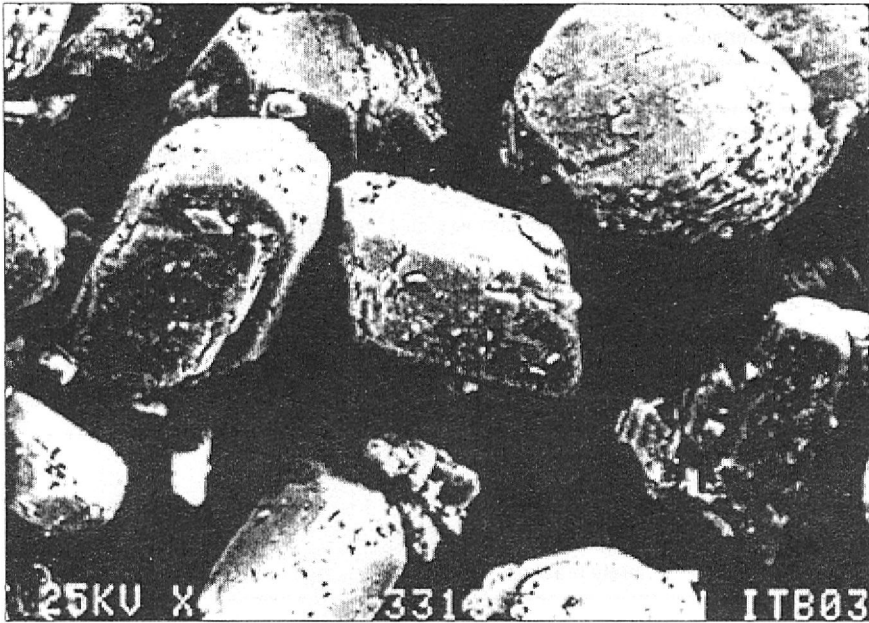
Tabela 1. Charakterystyka gipsu dwuwodnego z odsiarczenia
Table 1. Characteristics of gypsum from desulfurization process

Cechy badane	Wynik
Charakterystyka makroskopowa postać barwa	proszkowa kremowa z odcieniem różowym
Charakterystyka mikroskopowa na podstawie analizy w SEM wielkość ziarn, μm max min. przeważająca dominujący pokrój ziarn	200 \times 100; 150 \times 100 10 \times 10 50 \times 30 płytkowy, powierzchnie ziarn z licznymi porami i mikrospełkaniami
Jakościowy skład fazowy na podstawie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej	gips
Zawartość gipsu obliczona na podstawie analizy termicznej, % m/m	96,6

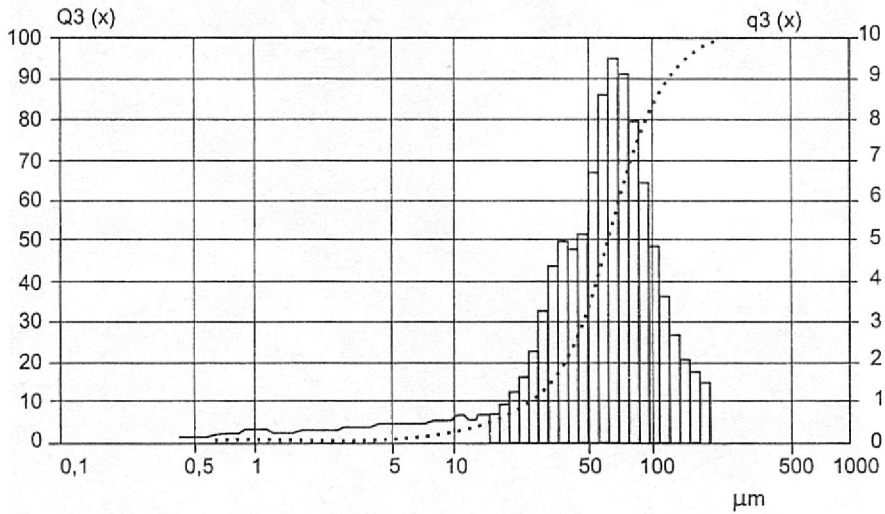
Popiół lotny. Stosowano popiół lotny krzemionkowy, średnioziarnisty, ze spalania węgla kamiennego. Charakterystykę popiołu zestawiono w tabelicy 2. Morfologię ziarn tego popiołu przedstawiono na rysunku 3, jego skład ziarnowy oznaczony w aparacie Fritscha na rysunku 4. Popiół ten charakteryzuje uziarnienie w zakresie od 0,2 μm do 200 μm , w tym 50% stanowią ziarna o wymiarach od 0,2 μm do 20 μm . Stopień rozdrobnienia popiołu jest zatem większy niż gipsu.

W zakresie zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych zastosowany popiół lotny wykazał wartości współczynników: $f_1 = 1,01 \pm 0,09$ i $f_2 = 155,89 \pm 23,68$ Bq/kg.

Współczynnik $f_{1\text{max}}$ nie przekracza o więcej niż 20% wartości granicznej, co pozwala na dopuszczenie badanego popiołu do produkcji materiałów budowlanych pod warunkiem ograniczenia masy popiołu w składzie końcowym wyrobu, tak by spełniał on oba kryteria zgodności, według wymagań Instrukcji ITB 234/95: $f_{1\text{max}} \leq 1$, $f_{2\text{max}} \leq 200$ Bq/kg) [7].



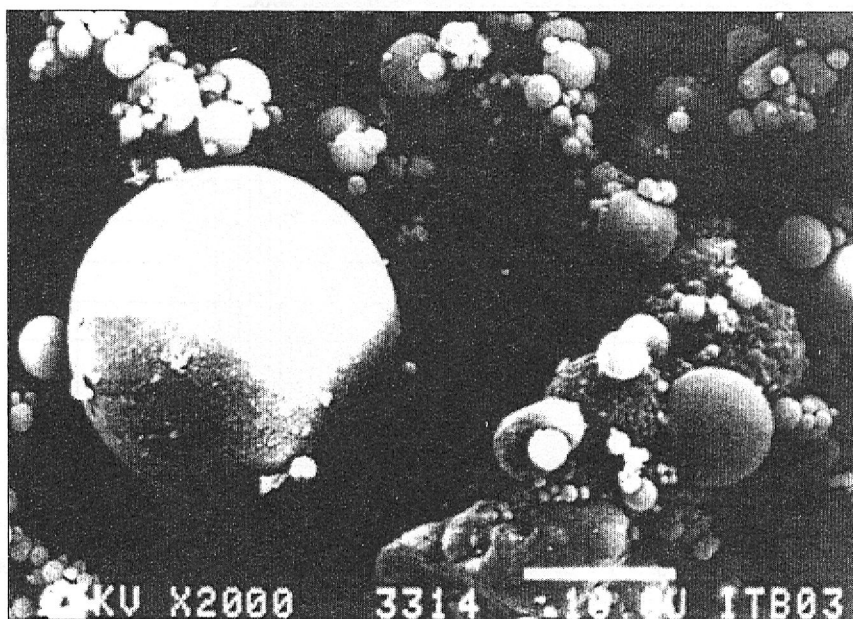
Rys. 1. Gips syntetyczny, preparat proszkowy, SEM, pow. 400x
 Fig. 1. Synthetic gypsum, powder, SEM (magnification 400x)



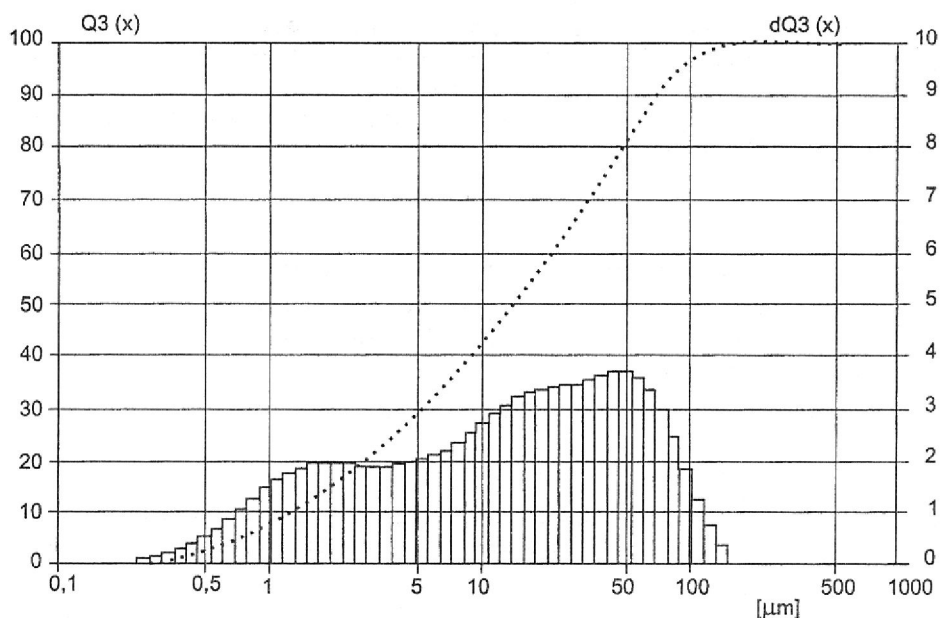
Rys. 2. Skład ziarnowy gipsu syntetycznego, oznaczony w aparacie firmy Fritsch
 Fig. 2. Particle size distribution of synthetic gypsum, obtained from the laser Fritsch apparatus

Tablica 2. Charakterystyka popiołu lotnego z węgla kamiennego
 Table 2. Characteristics of fly-ash from coal

Cechy badane	Wynik
Charakterystyka makroskopowa postać barwa	proszkowa szara
Charakterystyka mikroskopowa na podstawie analizy w SEM wielkość ziarn, μm : max min. przeważająca dominujący kształt ziarn	100 poniżej 0,5 5–10 kulisty
Jakościowy skład fazowy na podstawie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej	kwarc, mullit, faza szklista
Zawartość wybranych składników na podstawie analizy chemicznej, % m/m <ul style="list-style-type: none"> • siarczany jako SO_3 • chlorki jako Cl^- • CaO wolne • straty prażenia 	0,84 0,065 0,018 2,31



Rys. 3. Popiół lotny z węgla kamiennego, preparat proszkowy, SEM, pow. 2000x
 Fig. 3. Fly-ash from bituminous coal, powder, SEM (magnification 2000x)



Rys. 4. Skład ziarnowy popiołu lotnego krzemionkowego oznaczony w aparacie Fritscha
 Fig. 4. Particle size distribution of silicate fly-ash obtained from the laser Fritsch apparatus

Cement portlandzki. Zastosowany został portlandzki CEM I 32,5 R.

Perlit. Określany w Polsce również nazwą perlitoporyt, jest niezwykle lekkim kruszywem pochodzenia naturalnego, otrzymywanym w wyniku obróbki termicznej wulkanicznych skał krzemionkowych. Kruszywo w postaci bardzo drobnych kuleczek szklawa wypełnionych suchym powietrzem ma barwę jasnoszarą. Zastosowany w badaniu perlit produkcji krajowej, klasy II, miał gęstość nasypową około 150 kg/m^3 , współczynnik przewodności cieplnej od $0,045 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ do $0,050 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, ognioodporność $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Charakterystyki trzech klas perlitu produkowanego obecnie w Polsce podano w tablicy 3.

Tablica 3. Charakterystyka perlitu klas I, II, III
 Table 3. Characteristics of perlite classes I, II, III

Klasa	I	II	III
Gęstość nasypowa max, kg/m^3	100	150	180
Gęstość nasypowa występująca najczęściej, kg/m^3	50–70	50–80	100–150
Pozostałość ziarn, %, na sicie: <ul style="list-style-type: none"> • powyżej 1,00 mm • poniżej 1,00 mm • poniżej 0,32 mm 	max 2 98–100 max 90	max 30 70–100 max 70	20–70 30–80 max 40

Na podstawie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w zastosowanym do badań perlicie oprócz fazy szklistej stwierdzono obecność małej ilości kwarcu oraz kilka silniejszych refleksów składnika lub składników krystalicznych, których nie zidentyfikowano.

Domieszka upłynniająca. Zastosowana została domieszka nowej generacji, na bazie niesulfonowanego polimeru akrylowego.

4.2. Zaprawy

4.2.1. Skład zapraw i ich wybrane cechy fizykomechaniczne

Badaniom poddano zaprawy o składzie objętościowym: spoiwo (gips-cement-popiół lotny) – perlit 1:0,5, wykonane w dwóch seriach (tablica 4), jako:

- zaprawy niemodyfikowane,
- zaprawy modyfikowane domieszką upłynniająca w ilości 3,5% masy cementu.

Tablica 4. Skład zapraw perlitowych
Table 4. The composition of perlit mortars

Składniki	Zawartość składników i ich wzajemne proporcje w zaprawach	
	zaprawy niemodyfikowane domieszką upłynniająca serie: A, AC	zaprawy modyfikowane domieszką upłynniająca serie: AD, ADC
Spoiwo, g: gips cement popiół lotny razem	500 200 300 1000	500 200 300 1000
Objętość spoiwa, cm ³	860	860
Kruszywo: perlit, g perlit, cm ³	39,2 430	39,2 430
Woda, cm ³	390 (38%)	290 (28%)
Domieszka upłynniająca, g	–	7,0 (3,5% masy cementu)
Stosunek masowy spoiwo : perlit Stosunek objętościowy spoiwo : perlit	25,5:1 1:0,5	25,5 1:0,5
Stosunek masowy woda : spoiwo woda : (spoiwo + perlit)	0,39 0,30	0,29 0,22

Zaprawy wykonywano w mieszarce laboratoryjnej, formowano próbki 4 × 4 × 16 cm, lekko zagęszczając je na stoliku wibracyjnym. Rozformowane próbki przechowywano 10 dni w komorze wilgotnej, 3 dni w wodzie i następnie w otoczeniu powietrzno-suchym

do końca przyjętego 28-dniowego okresu dojrzewania. Zaprawy z domieszką upłynniającą można było uzyskać z mniejszą ilością wody zarobowej w stosunku do zapraw bez domieszki (około 10%) – wykazały one lepszą urabialność i lepszą podatność do układania. Podstawowe cechy techniczne zapraw oznaczone po 28 dniach dojrzewania (zaprawy A i AD) przedstawiono w tabelicy 5.

Część zapraw (serie AC, ADC) po 28 dniach dojrzewania poddano działaniu 5 przemiennych cykli kolejnego nawilżania i wysychania – jeden cykl obejmował 7 dni przechowywania próbek w wodzie i 7 dni na powietrzu. Wyniki badań tych zapraw podano w tabelicy 5.

Tabela 5. Wybrane cechy fizyko mechaniczne zapraw perlitowych (w stanie powietrzno-suchym)
Table 5. Selected physical and mechanical properties of tested perlite mortars (in dry-air conditions)

Cecha	Zaprawy niemodyfikowane		Zaprawy modyfikowane domieszką upłynniającą	
	A po 28 dniach dojrzewania	AC po 28 dniach dojrzewania i 5 cyklach woda-powietrze (70 dni)	AD po 28 dniach dojrzewania	ADC po 28 dniach dojrzewania i 5 cyklach woda-powietrze (70 dni)
Gęstość objętościowa, kg/m ³	1260	1330	1360	1410
Nasiąkliwość, % m/m	19,9	–	11,4	–
Wytrzymałość, MPa na ściskanie na zginanie	6,96 1,54	13,0 1,08	15,78 2,39	21,24 2,08
Współczynnik rozmiękania	0,68	–	0,40	–
Wygląd próbek po 5 cyklach woda-powietrze	–	sporadyczne drobne rysy na powierzchni po 4 cyklu, także po 5 cyklu	–	drobne, cienkie, nieliczne rysy po 5 cyklu

Zaprawy niemodyfikowane (serii A) miały gęstość objętościową w stanie powietrzno-suchym 1260 kg/m³, zaprawy modyfikowane (serii AD) większą – 1380 kg/m³. Zaprawy poddane działaniu przemiennych cykli woda-powietrze wykazały wzrost gęstości objętościowej. Wytrzymałość na ściskanie zapraw niemodyfikowanych po 28 dniach była rzędu 7 MPa, natomiast zapraw AD z domieszką ponad 2,5 razy większa, osiągając 15,8 MPa. Zaprawy te miały mniejszą nasiąkliwość – 11,4%. Natomiast współczynnik rozmiękania korzystnie kształtował się w przypadku zapraw niemodyfikowanych – niemniej należy zauważyć, że przy dużej wytrzymałości zapraw z domieszką, rzędu 15,78 MPa, tworzywo to nawet przy charakteryzującym go współczynniku rozmiękania $k = 0,4$ ma w stanie zawilgocenia wytrzymałość 6,3 MPa, a więc jeszcze przekraczającą analogiczną wartość zapraw bez domieszki (4,7 MPa).

Zaprawy poddane 5 cyklom woda-powietrze (70 dni) wykazały stosunkowo dobrą odporność na działanie wody w przyjętym w badaniach bardzo ostrym reżimie przemiennych warunków nasycania wodą i wysychania – seria zapraw AC nie wykazała zmian wyglądu w pierwszych 3 cyklach, natomiast w 4 cyklu powstały sporadyczne drobne rysy powierzchniowe, kilka rys pojawiło się także w 5 cyklu. Serię zapraw z domieszką ADC charakteryzują mniejsze zmiany, widoczne w 5 cyklu.

Obie zaprawy – serie AC i ADC – wykazały po zakończeniu badania znacząco duży wzrost wytrzymałości na ściskanie; seria zapraw bez domieszki – z 7 MPa do 13 MPa, natomiast seria z domieszką – z około 16 MPa do 21 MPa.

W celu wyjaśnienia właściwości zapraw i ich zachowania, zwłaszcza w warunkach przemiennej działalności wody (wzrost wytrzymałości, znaczna wodoodporność), jak też wpływu domieszki upłynniającej (znaczący wzrost wytrzymałości, spadek nasiąkliwości), przeprowadzono badania składu fazowego zapraw oraz obserwacje ich mikrostruktury.

4.2.2. Badania składu fazowego stwardniałych zapraw

Badania przeprowadzono na próbkach zapraw A, AC i AD. Charakterystykę składu stwardniałych zapraw oparto na wynikach rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej i analizy termicznej (DTG, DTA i TG) przedstawionych w tablicach 6 i 7.

Tablica 6. Charakterystyka składu zapraw perlitowych na podstawie wyników rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej

Table 6. Characteristics of perlit mortars composition based on the results of diffraction analysis

Wyróżniony składnik zaprawy	Refleksy diagnostyczne d, Å	Intensywność refleksów diagnostycznych składników zapraw, jednostki umowne		
		zaprawy serii A	zaprawy serii AC	zaprawy serii AD
Składniki wyjściowe				
Gips	7,68	1627	1988	3411
	4,28	926	1073	1039
	1,898	230	230	293
Alit	2,77	253	212	249
	1,76	159	93	101
Kwarc	3,34	248	238	267
Nowo powstałe produkty hydratacji				
Ettringit	9,76	196	269	272
	5,61	147	194	213
Portlandyt	4,92	218	148	266
	2,62	–	–	–

Tablica 7. Charakterystyka składu zapraw na podstawie wyników analizy termicznej
 Table 7. Characteristics of perlit mortars composition based on the results of thermal analysis

Zakres temperatury efektów termicznych towarzyszących rozkładowi składników zapraw °C	Wartość ubytku masy w wybranych zakresach temperatury związanych z rozkładem składników zapraw					
	zaprawy serii A		zaprawy serii AC		zaprawy serii AD	
	% m/m	kg/m ³	% m/m	kg/m ³	% m/m	kg/m ³
20–320 Woda związana w C-S-H, ettringicie i gipsie (w tym do 160°C)	12,7	162	15,5	207	14,4	189
	2,6	33	4,0	53	4,5	62
320–740 Woda związana w C-S-H i Ca(OH) ₂	3,7	47	3,6	48	3,6	50
740–1000 Dwutlenek węgla związany w węglanie wapnia i resztkowa woda związana w C-S-H	1,2	15	1,3	17	0,9	13
20–1000 Ogólna strata prażenia	17,6	224	20,4	272	18,9	262

Rentgenowska analiza dyfrakcyjna wykazała, że pod względem jakościowym badane zaprawy nie różnią się zasadniczo między sobą. W składzie badanych zapraw wyróżniono następujące składniki:

- gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jako składnik dominujący ilościowo, przy czym najwięcej jest go w zaprawach serii AD, a najmniej w serii A,
- relikty nieuwodnionego cementu, głównie w postaci krzemianu trójwapniowego (alitu) występującego w największej ilości w próbkach serii A, a w najmniejszej w serii AC,
- krystaliczne, nowo powstałe produkty uwodnienia cementu w postaci ettringitu i portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przy czym ettringit stwierdzono we wszystkich próbkach – najwięcej w serii AD, nieznacznie mniej w serii AC i najmniej w serii A; portlandyt występuje w bardzo małych ilościach we wszystkich seriach zapraw – nieznacznie więcej jest go w serii AD, a najmniej w serii AC; obecne są też uwodnione krzemiany wapniowe typu C-S-H, ze względu na swe wymiary i budowę wewnętrzną w zasadzie rentgenoamorficzne,
- kwarc, pochodzący z popiołu lotnego i perlitu, który występuje w porównywalnych ilościach w seriach A i AC i w nieco większej ilości w serii AD,
- kalcyt, powstały w wyniku karbonatacji produktów hydratacji cementu, który występuje w niewielkiej ilości we wszystkich seriach zapraw.

Na podstawie wyników przeprowadzonej termicznej analizy różnicowej wyodrębniono w badanych zaprawach następujące składniki:

- uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H,
- ettringit,
- gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

- wodorotlenek i węgiel wapnia oraz pozostałości nie spalonego węgla z popiołu lotnego.

Pierwsze trzy składniki zidentyfikowano na podstawie silnego, złożonego efektu endotermicznego w zakresie od 60°C do 320°C. Następne składniki ustalono odpowiednio na podstawie słabszych już efektów endotermicznych w wyższej temperaturze.

Towarzyszące tym efektom ubytki masy posłużyły do porównania zawartości wyróżnionych składników w zaprawach (tabl. 7). Największym ubytkiem masy do temperatury 160°C charakteryzowały się zaprawy serii AD (4,5% m/m), nieco mniejszym zaprawy serii AC (4% m/m), a wyraźnie najmniejszym serii A (2,6% m/m). W celu uproszczenia założono, że ubytek ten jest związany z częściową dehydratacją ettringitu, pomijając ubytek wody związanej w C-S-H. We wszystkich próbkach zaznaczył się słaby efekt związany z dehydroksylacją $\text{Ca}(\text{OH})_2$, którego zawartość oszacowano na poniżej 0,5% we wszystkich próbkach. Zawartość węgla wapnia oszacowano jako maksymalnie możliwą – w zaprawach serii A i AC w ilości odpowiednio 2,7% i 3,0%, minimalną zaś w serii AD – 2,0%. We wszystkich próbkach występował efekt egzotermiczny (980°C) związany zprzemianą C-S-H w bezwodny krzemian wapnia (8).

4.2.3. Mikrostruktura stwardniałych zapraw

Badania mikrostruktury zapraw przeprowadzono na preparatach ze świeżych przetańców zapraw, po pokryciu ich przewodzącą warstwą złota w urządzeniu Fine Coat. Obserwacje prowadzono w mikroskopie skaningowym typu JSM-35 C firmy JEOL. Zakres powiększeń wynosił od 20x do 6000x. Wyniki obserwacji zestawiono w tablicy 8, reprezentatywne obrazy mikrostruktury na rysunkach 5, 6 i 7. W wyniku badań mikrostruktury w SEM wyróżniono w zaprawach następujące grupy składników:

I grupa – składniki materiałów wyjściowych w postaci kryształów gipsu, utworów kulistych szkliwa z popiołu lotnego, reliktywów nieuwodnionego cementu i ziarn perlitu,

II grupa – składniki powstałe w wyniku wzajemnych reakcji materiałów wyjściowych w trakcie wiązania i twardnienia wszystkich badanych zapraw oraz w okresie działania przemiennych cykli woda-powietrze w serii AC: są to ettringit, wodorotlenek wapnia (portlandyt), uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H.

We wszystkich zaprawach występowały pory powietrzne.

W odniesieniu do kryształów gipsu i kulistych utworów popiołu lotnego zaobserwowano ich zmiany powierzchniowe i pokrycie produktami hydratacji – stosunkowo najmniejsze zmiany wystąpiły w serii zapraw AD, modyfikowanych domieszką. Najwięcej produktów hydratacji stwierdzono w serii AC (po przemiennych cyklach). Relikty nieuwodnionego cementu są nieliczne i bardzo podobne morfologicznie we wszystkich próbkach. Ziarna perlitu, o charakterystycznych porach zbliżonych zarysem do sześciokątów, we wszystkich zaprawach są ściśle połączone z otaczającą zhydratyzowaną masą wypełniającą, która wnika także w pory ziarn perlitu w części powierzchniowej.

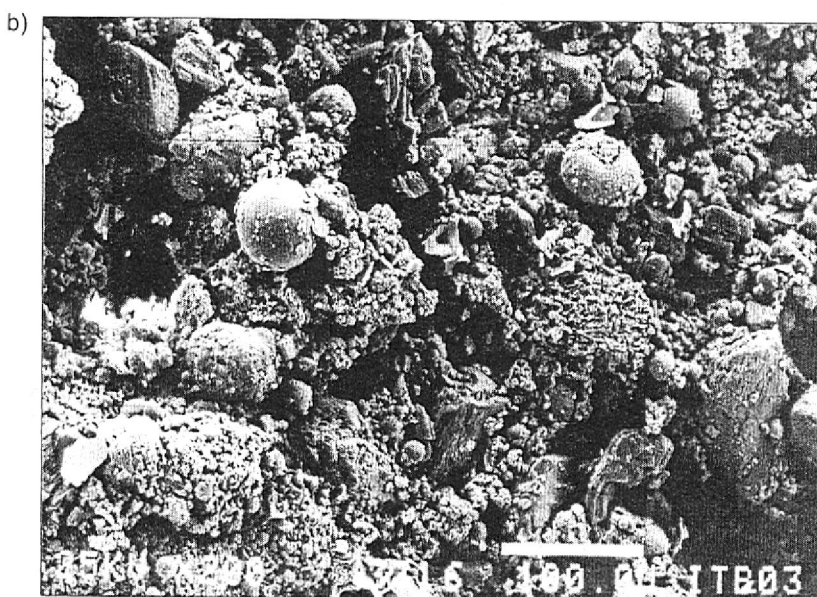
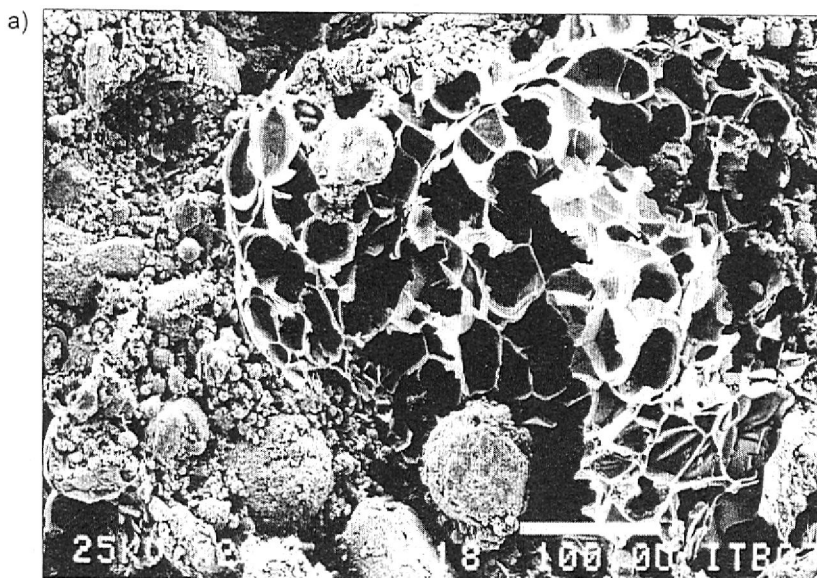
Badania wykazały, że zdecydowanie największe kryształy ettringitu (o długości do 20 μm) występują w serii AC – są to najprawdopodobniej kryształy wtórnego ettringitu. W pozostałych zaprawach, nie poddanych działaniu wody, kryształy ettringitu są wyraźnie mniejsze (od 0,5 μm do 2 μm). Uwodnione krzemiany wapnia C-S-H są we wszystkich zaprawach bardzo drobne, wielkości poniżej 0,5 μm . Wodorotlenek wapnia w postaci tabliczek sześciokątnych zaobserwowano jedynie w zaprawie AD.

Tablica 8. Wyniki obserwacji mikrostruktury zapraw perlitowych w SEM

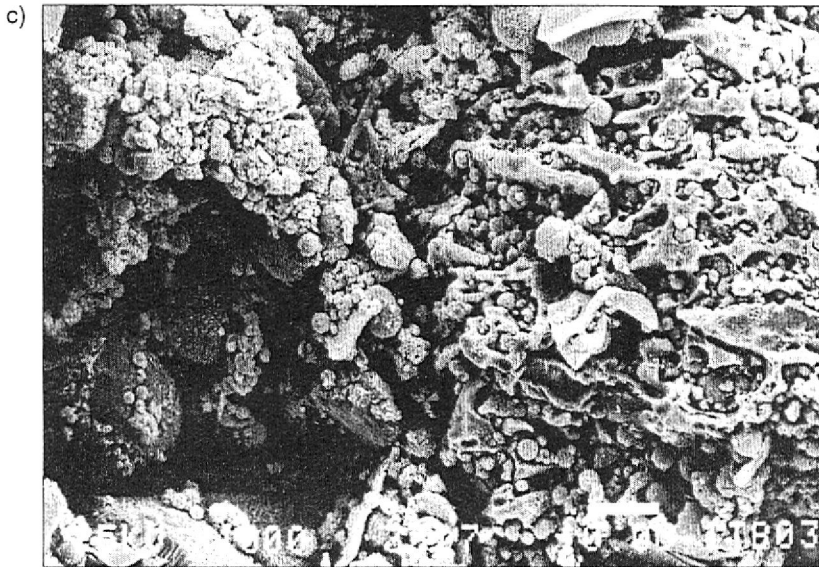
Table 8. The results of micrstructure observations of perlit mortars obtained from SEM

Wyróżnione składniki	Wyniki badania		
	zaprawy serii A	zaprawy serii AC	zaprawy serii AD
I. Składniki materiałów wyjściowych			
Gips syntetyczny dwuwodny	zmienione powierzchniowo kryształy gipsu, obrośnięte nowo powstałymi produktami hydratacji	jak w A, większa ilość produktów hydratacji	kryształy nieznacznie zmienione
Utwory kuliste szkliva z popiołu lotnego	zmienione powierzchniowo, o zróżnicowanej wielkości	pokryte licznymi, drobnymi, nowo powstałymi produktami	nieznacznie zmienione powierzchniowo
Relikty nieuwodnionego klinkieru cementowego	nieliczne, o nieregularnych kształtach ziarna	podobnie jak w A	podobnie jak w A
Perlit	silnie porowate, większe, zaokrąglone ziarna, w których powierzchnię wnikają nowo powstałe produkty hydratacji	podobnie jak w A	podobnie jak w A
II. Nowo powstałe składniki			
Ettringit	liczne, bardzo drobne kryształy o długości do 1 μm	bardzo liczne kryształy o długości do 20 μm , obrastające wszystkie składniki wyjściowe	bardzo liczne kryształy, bardzo drobne, do 2 μm
Portlandyt	nie stwierdzono		nieliczne kryształy o pokroju heksagonalnym
Uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H	liczne, bardzo drobne włókna o długości poniżej 0,5 μm	jak w A	jak w A
Pory powietrzne	liczne, o nieregularnych kształtach i zróżnicowanych wymiarach, występujące w zhydratyzowanej masie, liczne w perlicie, o zarysach sześciokątnych		

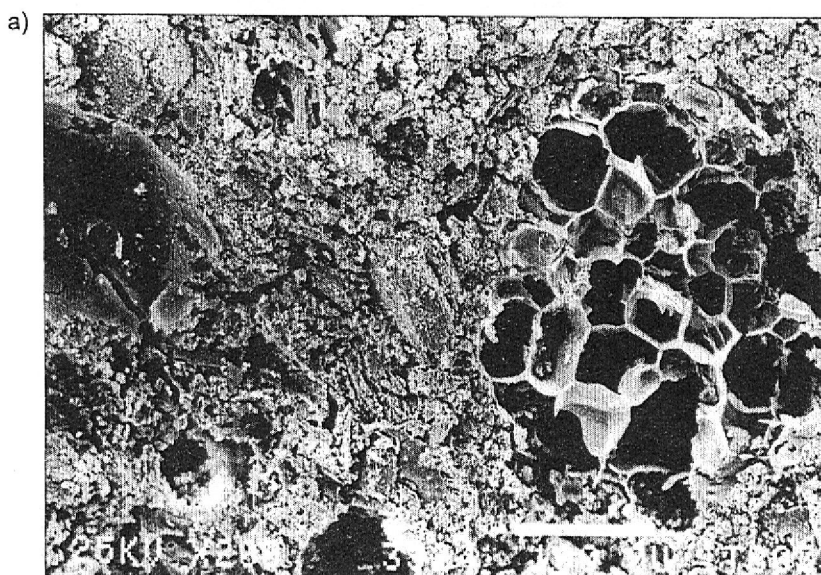
Analizując wyniki badań można stwierdzić, że stosowanie perlitu wpływa korzystnie na kształtowanie struktury rozpatrywanych zapraw, zwłaszcza w warunkach zawilgoce-
nia materiału i dłuższego działania wody, przy powstawaniu wtórnego ettringitu. Lekkie,
sprężyste ziarna perlitu zapobiegają skutkom krystalizacji dużych kryształów ettringitu,
umożliwiając im swobodniejsze lokowanie się między ziarnami i w porach ziarn.



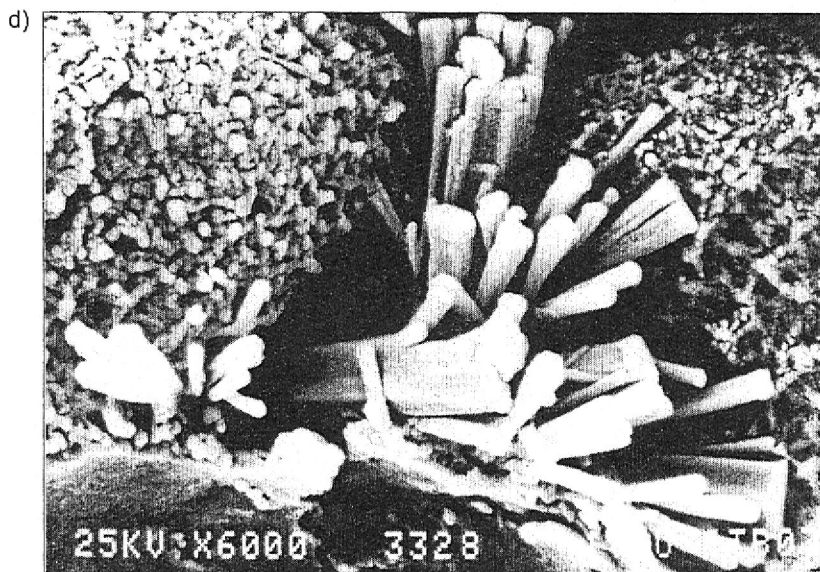
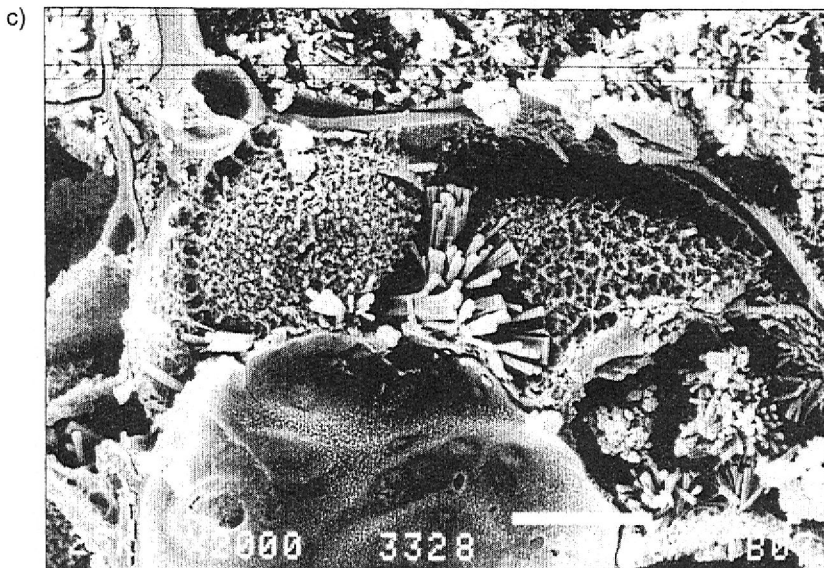
Rys. 5. Zaprawa perlitowa, seria A, przełam, SEM: a – pow. 200x, porowate ziarno perlitu, zmienione powierzchniowo kryształy gipsu, utwory kuliste i pory powietrzne, b – pow. 200x, zmienione powierzchniowo kryształy gipsu, utwory kuliste i pory powietrzne
 Fig 5. Perlite mortar, series A, fracture, SEM: a – magnification 200x, porous grain of perlite, surface changes of gypsum crystals, spherical objects and air pores, b – magnification 200x, surface changes of gypsum crystals, spherical objects and air pores



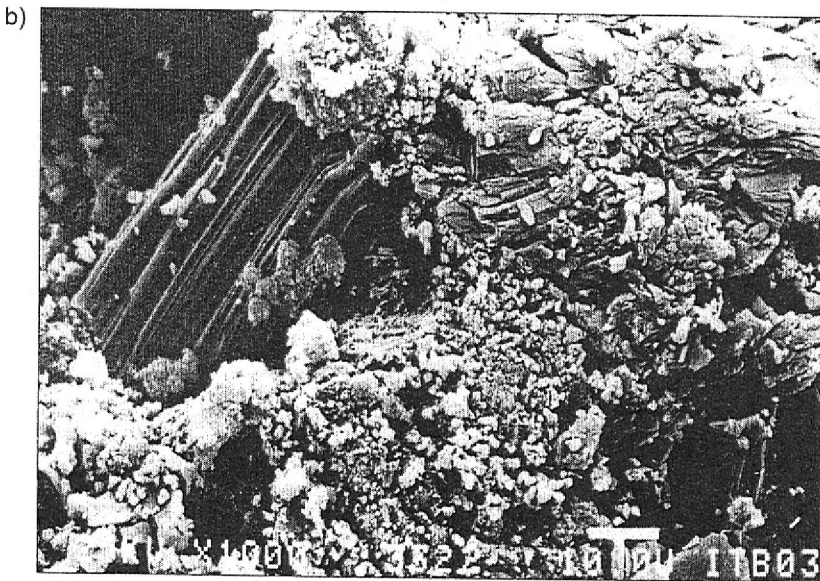
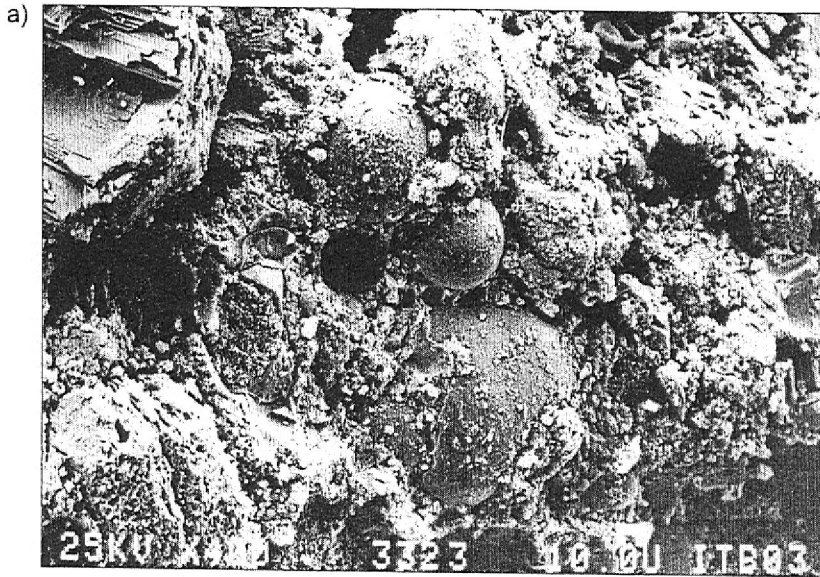
c – pow. 1000x, zmienione powierzchniowo kryształy gipsu, utwory kuliste i pory powietrzne, d – pow. 6000x, nowo powstałe produkty w postaci drobnych płytek i słupków
c – magnification 1000x, surface changes of gypsum crystals, spherical objects and air pores, d – magnification 6000x, new products in form of small plates and pillars



Rys. 6. Zaprawa perlitowa, seria AC, przełam, SEM: a – pow. 200x, porowate ziarno perlitu, zmienione powierzchniowo kryształami gipsu, utwory kuliste i pory powietrzne, b – pow. 200x, mikroobszar zaprawy z krystalizacją ettringitu i C-S-H oraz pory powietrzne
 Fig. 6. Perlite mortar, series AC, fracture, SEM: a -- magnification 200x, porous grain of perlite, surface changes of gypsum crystals, spherical objects and air pores
 b – magnification 200x, micro area of mortar with ettringite and C-S-H phase crystallization and air pores



c – pow. 2000x, bogata krystalizacja nowo powstałych produktów hydratacji na powierzchni utworów kulistych, a między nimi duże kryształy ettringitu, całość w porze perlitu, d – pow. 6000x, powiększony fragment rysunku 6 c
c – magnification 2000x, crystallization of new products of hydration process on the surface of spherical objects, between them large crystals of ettringite, as a whole in perlit pore, d – magnification 600x, enlarged area from picture 6 c



Rys. 7. Zaprawa perlitowa, seria AD, przełam, SEM: a – pow. 400x, zmienione powierzchniowo kryształy gipsu i twory kuliste, relikty klinkieru i pory powietrzne, b – pow. 1000x, większe ziarno klinkieru cementowego, bogata krystalizacja nowopowstałych, bardzo drobnych utworów słupkowych i tabliczek oraz pory powietrzne

Fig. 7. Perlite mortar, series AD, fracture, SEM: a – magnification 400x, surface changes of gypsum crystals and spherical objects, relicts of clinker and air pores, b – magnification 1000x, big grain of cement clinker, rich crystallization of new products, very small pillars and plates, air pores

Wykazany badaniami wzrost wytrzymałości tworzywa w warunkach działania wody wynika z dalszej hydratacji cementu, a także z reakcji między gipsem, składnikami popiołu i produktami uwodnienia cementu. W szczególności powstający ettringit, znajdując miejsce w strukturze zaprawy, uszczelnia ją i wzmacnia, a – jak wskazują badania – tym lepiej, im jest drobniejszy. Badane zaprawy, mimo pewnych powierzchniowych rys, miały bardzo dobrą wytrzymałość. Należy dodać, że analogiczne ograniczenie, a nawet eliminację skłonności do powstawania rys stwierdzono przy stosowaniu granulatu styropianowego (bardziej sprężystego od perlitu) w podobnych materiałach gipsowo-cementowo-popiołowych [2]. Niemniej w celu ograniczenia nadmiernych ilości ettringitu wskazane jest stosowanie zamiast cementu portlandzkiego cementów z mniejszą zawartością glinianu trójwapniowego C_3A , na przykład cementów hutniczych i wieloskładnikowych, co było uwzględnione w innych pracach [9].

Rozpatrując z kolei wpływ zastosowanej w badaniach domieszki akrylowej nowej generacji na właściwości zapraw (duży wzrost wytrzymałości, spadek nasiąkliwości, lepsze zachowanie w środowisku wody w porównaniu z zaprawą niemodyfikowaną), na podstawie badań strukturalnych zmiany te można przypisać – oprócz zmniejszenia stosunku w/c – wpływowi domieszki na proces hydratacji cementu i wynikającej stąd zmianie morfologii tworzących się produktów hydratacji. Badania strukturalne wykazały bardziej wyraźny proces hydratacji cementu (mniejszą ilość nieuwodnionego cementu, większą zawartość portlandytu), a także największą spośród badanych zapraw ilość ettringitu drobnokrystalicznego, który szczególnie korzystnie może wpływać na wytrzymałość materiału. Modyfikacja struktury materiału przy zastosowaniu domieszek opartych na akrylanach, wynikająca z mechanizmu ich działania, polega przede wszystkim na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego wody i zwiększeniu hydrofilności powierzchni ziarn cementu [10]. Wpływ tego typu domieszek na powstawanie drobnokrystalicznych produktów hydratacji cementu, w tym także drobnokrystalicznego ettringitu, wykazano ostatnio również w badaniach krajowych [11].

5. Wnioski

- Przeprowadzone kompleksowe badania składu struktury i cech fizykomechanicznych zapraw perlitowych wykazały przydatność zastosowanych materiałów odpadowych, powstających w dużych ilościach w przemyśle energetycznym: gipsu dwuwodnego z instalacji odsiarczania spalin metodą moką wapienną (tzw. gipsu syntetycznego) oraz popiołów lotnych – do wytwarzania wieloskładnikowych kompozytów budowlanych ze spoiwem cementowym, mogących znaleźć zastosowanie w budownictwie, na przykład jako lekkie elementy ścienne typu wypełniającego.

- Wprowadzenie do tworzywa gipsowo-cementowo-popiołowego kruszywa perlitowego pozwala na otrzymanie zaprawy typu lekkiego, o gęstości objętościowej od 1300 kg/m^3 do 1400 kg/m^3 (wobec około 1650 kg/m^3 w przypadku kompozytów bez perlitu), o wytrzymałości na ściskanie przy zastosowaniu perlitu o średnim uziarnieniu (II klasy) około 7 MPa , nasiąkliwości $20\% \text{ m/m}$, o stosunkowo dobrym zachowaniu się w warunkach oddziaływania wody.

- Badania wpływu dłuższego oddziaływania wody na zaprawy perlitowe, polegające na przemiennym nasycaniu wodą i wysychaniu zapraw, wykazały dość dobrą ich odporność na działanie wody. Na podstawie badań składu fazowego zapraw oraz badań ich mikrostruktury można stwierdzić, że najważniejszą rolę w zapewnieniu trwałości tego typu zapraw odgrywa ettringit.

- Badania wykazały celowość modyfikacji zapraw domieszką upłynniającą typu akrylowego, dającą korzystne efekty znacznego wzrostu wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z zaprawą niemodyfikowaną – po 28 dniach 15 MPa (po cyklach z wodą 21 MPa), a także zmniejszenia nasiąkliwości do około 11% m/m.

Bibliografia

- [1] Osiecka E.: Odporność na działanie wody tworzyw z syntetycznego gipsu dwuwodnego, cementu i pucolan. CWB nr 5, 2001
- [2] Osiecka E.: Wykorzystanie surowego gipsu z odsiarczania spalin do wyrobu zapraw budowlanych. II Konf. Naukowo-Techniczna „Budownictwo ogólne”. Bydgoszcz – Wenecja, 17–19 maja 2001
- [3] Krawczyk E.: Rozwiązania materiałowe tworzyw budowlanych z wykorzystaniem gipsu z odsiarczania spalin. Praca magisterska. Promotor E. Osiecka. Konsultant R. Krzywobłocka-Laurów. Politechnika Warszawska, Wydz. Inż. Łądowej. Warszawa 2003
- [4] Kurdowski W. : Problem za dużej zawartości gipsu w cemencie. CWB nr 2, 2004
- [5] Woźniński A. W., Stambułko V. I., Ferronskaja A. W.: Spoiwa, betony i wyroby gipsowo-cementowo-pucolanowe. Arkady, Warszawa 1977
- [6] Jarmontowicz A.: Zmiany składu fazowego i struktury tworzywa gipsowo-cementowo-pucolanowego w czasie. ITB, Warszawa 1978
- [7] Brunarski L., Dohojda M., Krawczyk M., Biernacka M., Żak A.: Badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych. Instrukcja ITB 234/2003. ITB, Warszawa 2003
- [8] Gorszkow W. S., Timaszew W. W.: Metody fiziko-chemicznego analiza wjażuszczich wieszczestw. Wyższaja Szkoła, Moskwa 1963
- [9] Osiecka E., Nicewicz S., Szymański E.: Using of portland cement in building materials with FDG gypsum. Intern. Coll. Advances in cement chemistry. Ed. W. Kurdowski. Mogilany 18–19 sept. 1997
- [10] Uhiikawa H., Hanehara S.: Proceedings fifth CANMET/ACI Int. Conf. Rome, Italy. Ed. V.M. Malhotra, ACI SP173, 1997, s.23
- [11] Janowska-Renkas E.: Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne i proces hydratacji cementów oraz wytrzymałość zapraw cementowych. Praca doktorska. Promotor S. Grzeszczyk. Politechnika Łódzka, 2003

PERLIT MORTARS WITH CEMENT MATRIX INCORPORATING WASTE MATERIALS FROM POWER INDUSTRY

Summary

Test results of perlite mortars made on the base of cement matrix with waste materials such as gypsum from desulfurization process and fly-ash were presented. Mortars modified with superplasticizers were also tested. Particular attention was paid to physical and chemical properties of perlite mortars in water environment. Results of phase composition and products morphology in mortars, subjected to different air-water conditions, allow to explain the reasons of non-destructive behaviour of material, despite of formation of significant amount of ettringite.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 X 2004