

Beton z proszków reaktywnych – właściwości mechaniczne i mikrostruktura

Betony z proszków reaktywnych (BPR) to jedna z najbardziej zaawansowanych odmian tworzyw cementowych klasyfikowanych jako kompozyty z matrycą cementową o ultrawysokich właściwościach wytrzymałościowych [1]. Ze względu na swój charakter i warunki powstawania często są one traktowane jako tzw. ceramika niskotemperaturowa.

1. Wprowadzenie

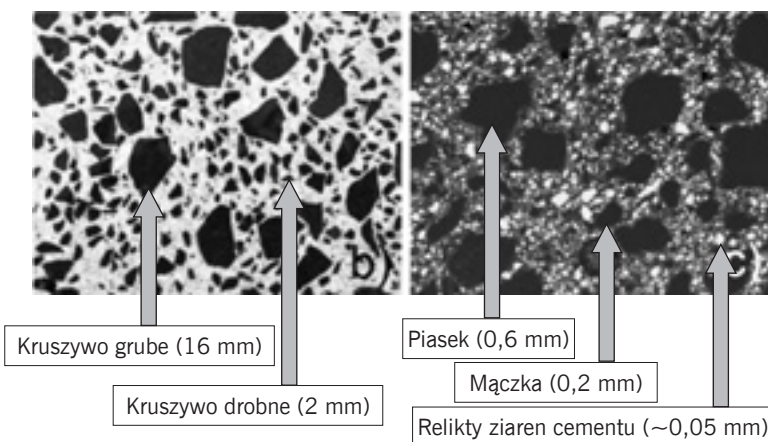
Za protoplastę BPR bez wątplenia uznać należy stosowany od 250 lat (jeżeli przyjąć, iż pierwszą konstrukcją z betonu była latarnia morska wzniesiona w roku 1756 przez J. Smeatona) zwykły beton cementowy. W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że tworzywa grupy BPR stanowią wynik sukcesywnego redukowania lub wręcz likwidowania mankamentów betonu tradycyjnego. O zasadności takiego podejścia do BPR, oprócz podobieństwa podstawowych składników (cement, kruszywo i woda), świadczyć może także pokazane na rys. 1 podobieństwo obrazów mikrostruktury betonu tradycyjnego i mikrostruktury BPR.

Ideę tworzenia materiałów cementowych o ultrawysokich właściwościach mechanicznych przyświeca kilka podstawowych i dosyć oczywistych zasad, a mianowicie:

- minimalizacja porowatości kompozytu na drodze:
 - stosowania składników ziarnistych o uziarnieniu zapewniającym maksymalny stopień upakowania jego ziaren
 - maksymalnej redukcji wskaźnika wodno-spoiwowego, co w sposób oczywisty wiąże się z koniecznością stosowania wysokoefektywnych domieszek upłynniających
 - ewentualnego stosowania zabiegu prasowania mieszanki w początkowym okresie wiązania spoiwa
- korzystna modyfikacja mikrostruktury matrycy spoiwowej sprzyjającej wzrostowi jej cech mechanicznych przez stosowanie odpowiedniej obróbki termicznej
- zwiększenie fizycznej jednorodności tworzywa przez stosowanie wypełniacza (kruszywa) o bardzo drobnych ziarnach.

Podkreślić należy, że w przeciwieństwie do betonów zwykłych, rola poszczególnych składników betonów z proszków reaktywnych nie jest tak jednoznaczna. W przypadku betonów zwykłych matrycę spoiwową stanowi stwardniały zaczyn cementowy (cement i woda), zaś kruszywo jest wzmacniającym, lecz zazwyczaj biernym chemicznie, wypełniaczem. W przypadku BPR jest inaczej. Stosowane do niego mikrokruszywo (najczęściej mączki kwarcowe), głównie dzięki wysokiemu stopniowi rozdrobnienia, charakteryzuje się większą lub mniejszą aktywnością pucolanową, w związku z czym w pewnej mierze można mu przypisać rolę składnika spoiwa.

W efekcie bardzo małej ilości wody zarobowej dozowanej do mieszanek BPR (mała wartość w/s) cement ulega w niewielkim stopniu uwodnieniu. Pozostałościom nieuwodnionych ziaren cementu



można więc przypisać częściowo także i rolę mikro-wypełniacza.

Specyficzną cechą składu BPR są także inne niż w przypadku betonu tradycyjnego udziały objętościowe tego, co nazywać można matrycą spoiwową, oraz tego, co jest wypełniaczem. Zróżnicowanie składu betonów tradycyjnych i BPR poglądowo zilustrowano w tabl. 1.

W dalszym ciągu przedstawiono wyniki badań podstawowych właściwości opracowanych w Politechnice Krakowskiej tworzyw typu BPR, w tym wyniki badań ich mikrostruktury. Pokazano tu także, w jaki sposób niektóre czynniki materiałowe i technologiczne wpływają na ich właściwości.

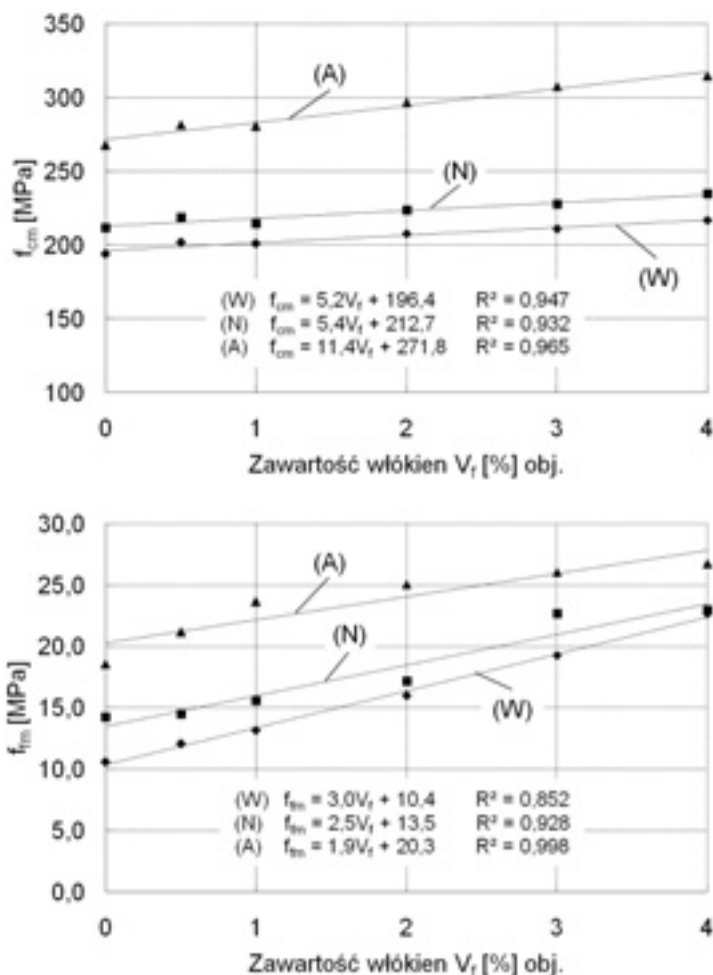
2. Skład i warunki dojrzewania badanych tworzyw

W celu opracowania najkorzystniejszego składu tworzywa przeprowadzono obszerne badania i analizy [2], które nie są przedmiotem artyku-

Rys. 1. Obraz makrostruktury betonu tradycyjnego (po lewej) i mikrostruktury betonu z proszków reaktywnych

Tabl. 1. Orientacyjne porównanie udziałów matrycy spoiwowej i kruszywa oraz wymiarów jego ziaren w betonie tradycyjnym i w BPR

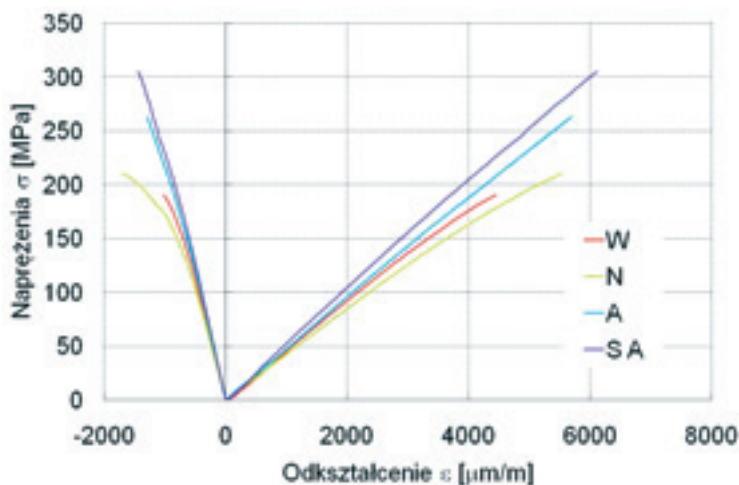
Charakterystyka składu	Betony tradycyjne	BPR
Objętościowy udział matrycy spoiwowej i kruszywa (wypełniacza)	$V_s = \text{ok. } 30\%$ $V_k = \text{ok. } 70\%$	$V_s = \text{ok. } 60\%$ $V_k = \text{ok. } 40\%$
Maksymalny wymiar kruszywa (wypełniacza) grubszego	$d_{\max} = 16 \text{ mm}$ (żwir lub grys)	$d_{\max} = 0,6 \text{ mm}$ (piasek)
Maksymalny wymiar kruszywa (wypełniacza) drobniejszego	$d_{\max} = 2 \text{ mm}$ (piasek)	$d_{\max} = 0,2 \text{ mm}$ (mączki mineralne np. kwarcowa)



Rys. 2. Wpływ udziału włókien stalowych na wytrzymałość na ściskanie (po lewej) i na rozciąganie przy zginaniu BPR dojrzewających w różnych warunkach [11, 12]
 W – naturalne w wodzie (f_{cm28} , f_{tm28}), N – naparzenie niskoprężne (f_{cm1} , f_{tm1}), A – autoklawizacja (f_{cm1} , f_{tm1})

tu. W badaniach tych najważniejszymi czynnikami zmiennymi były: rodzaj stosowanych składników ziarnistych, ich uziarnienie i proporcje mieszania, skład spoiwa, rodzaj domieszki upłynniającej oraz wskaźnik wodno-spoiwowy. W badaniach tych, zmierzających do ustalenia najkorzystniejszego składu RPC z punktu widzenia jego właściwości mechanicznych oraz technologicznych właści-

Rys. 3. Wykresy zależności między naprężeniem i odkształceniem podłużnym oraz poprzecznym ściskanego BPR [11]. W, N, A – BPR bez włókien, dojrzewający odpowiednio w wodzie, naparzony i autoklawizowany, SA – BPR z włóknami w ilości $V_f = 4\%$ obj. autoklawizowany



wości mieszanki, wykorzystano między innymi prace [3-10].

W efekcie, do wykonania tworzywa wytypowano: cement portlandzki CEM I 52,5R, pył krzemionkowy, mączkę kwarcową 0/0,20 mm, piasek kwarcowy 0/0,5 mm, wysokoefektywny superplastyfikator i wodę wodociągową. Warto dodać, że wszystkie stosowane składniki były produktami krajowymi. Przedmiotem badań był BPR bez oraz z dodatkiem stalowego uzbrojenia włóknistego w ilości $V_f = 0; 0,5; 1; 2; 3$ i 4% obj. (odpowiednio 39, 78, 155, 233 i 310 kg/m^3). Właściwości rozpatrywanych BPR (bez i z dodatkiem włókien stalowych) analizowano w kontekście trzech różnych warunków dojrzewania: naturalnego w wodzie, w warunkach naparzenia niskoprężnego i autoklawizacji. W przypadku wszystkich charakteryzowanych dalej tworzyw wskaźnik wodno-spoiwowy wynosił 0,20.

3. Właściwości mieszanek betonowych

Konsystencja skomponowanych mieszanek BPR bez włókien charakteryzowała się ok. 300-mm rozplywem na stoliku wstrząsowym i urabialnością umożliwiającą łatwe, grawitacyjne formowanie próbek. Gęstość mieszanek wynosiła około 2,4 g/cm^3 . Rozplyw mieszanek zawierających największą ilość włókien stalowych ($V_f = 4\%$ obj.) był nieco mniejszy i wynosił ok. 250 mm. Niewielkiemu pogorszeniu ulegała ich urabialność, pozostając jednak nadal na poziomie umożliwiającym grawitacyjne formowanie próbek.

4. Wytrzymałość BPR na ściskanie, na rozciąganie przy rozłupywaniu oraz jego odkształcalność przy ściskaniu i zginaniu

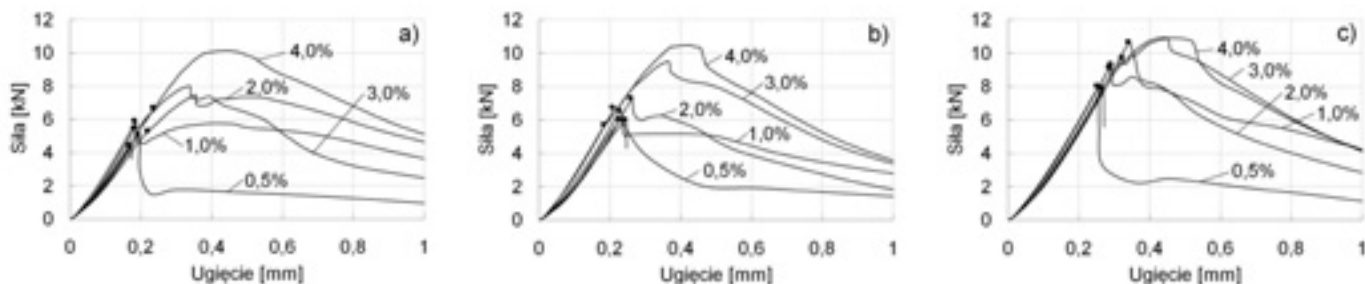
Wytrzymałość na ściskanie badano na próbkach $40 \times 40 \times 40$ mm wyciętych z beleczek $40 \times 40 \times 160$ mm. Podobne beleczki służyły do oceny wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Wartości obydwu rodzajów wytrzymałości uzyskiwane przez BPR bez i z dodatkiem włókien stalowych oraz dojrzewających w trzech różnych warunkach pokazano na rys. 2. W przypadku materiału bez dodatku włókien i dojrzewającego w wodzie lub naparzanego uzyskano wytrzymałość na ściskanie ok. 200 MPa i wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu ok. 12 MPa. Zastosowanie autoklawizacji pozwoliło na znaczne podniesienie wartości obydwu wytrzymałości, odpowiednio do 268 i 18 MPa.

Obecność dodatku włókien stalowych powoduje dalszy wzrost obydwu rodzajów wytrzymałości. Maksymalne ich wartości (315 MPa na ściskanie i 27 MPa na rozciąganie przy zginaniu) uzyskano przy zawartości włókien wynoszącej 4% obj. ($310 kg/m^3$) i stosowaniu autoklawizacji.

Materiały te, posiadając ultrawysoką wytrzymałość, charakteryzują się niestety wyraźną kruchością. Ich kruchość, wyrażona stosunkiem wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie, wynosi od 5 do 8%. Są więc one bardziej kruche niż betony zwykłe, dla których stosunek ten wynosi ok. 10%.

5. Odkształcalność BPR przy ściskaniu i zginaniu

Odkształcalność badanych BPR przy ściskaniu określano na próbkach walcowych o wysokości 100 mm i średnicy 50 mm, zaś przy zginaniu na



Rys. 4. Krzywe siła-ujęcie zarejestrowane podczas zginania próbek z RPC z różną zawartością włókien stalowych dojrzewających: (a) w wodzie, (b) naporzanych, (c) autoklawizowanych [12]

beleczkach 40x40x160 mm. Wyniki przedstawiono na rys. 3 i 4 oraz w tabl. 2.

Zarówno przy ściskaniu jak i zginaniu BPR bez włókien zachowuje się niemal w całym zakresie wyężenia w sposób quasi sprężysty. Zniszczenie materiału ma gwałtowny, eksplozywny przebieg. Dodatek włókien stalowych w ilości od około 3% obj. pozwala na uzyskanie pewnej niewielkiej ciągliwości tworzywa przy wyższych poziomach wyężenia. Co oczywiste, jest to szczególnie widoczne w przypadku zginania.

6. Charakterystyczne cechy mikrostruktury BPR

Uzyskane ultrawysokie wartości cech wytrzymałościowych oraz zarejestrowany sposób zachowania się pod obciążeniem tworzywa typu BPR w bardzo dużej, o ile nie w decydującej mierze, zawdzięczają swojej mikrostrukturze. Na kolejnych rysunkach przedstawiono charakterystyczne cechy tej mikrostruktury, którymi są przede wszystkim:

- bardzo zwarta mikrostruktura fazy C-S-H (rys.5)
- bardzo dobra adhezja fazy C-S-H do mineralnych inkluzji w postaci ziaren mączki i piasku kwarcowego oraz do włókien (rys.6-9)
- wypełnienie mikropustek w tworzywie powstają-

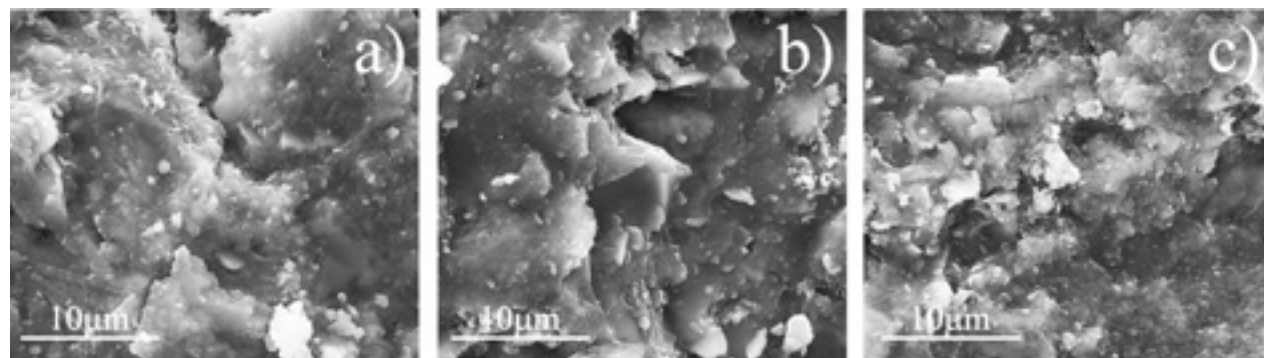
Tabl. 2. Moduł sprężystości i współczynnik Poissona [11]

BPR	Statyczny moduł sprężystości [GPa]	Współczynnik Poissona [-]
bez włókien dojrzewający w wodzie (W)	47	0,20
bez włókien naporzany (N)	44	0,20
bez włókien autoklawizowany (A)	50	0,21
z włóknami stalowymi (Vf=4% obj.) autoklawizowany (S A)	50	0,20

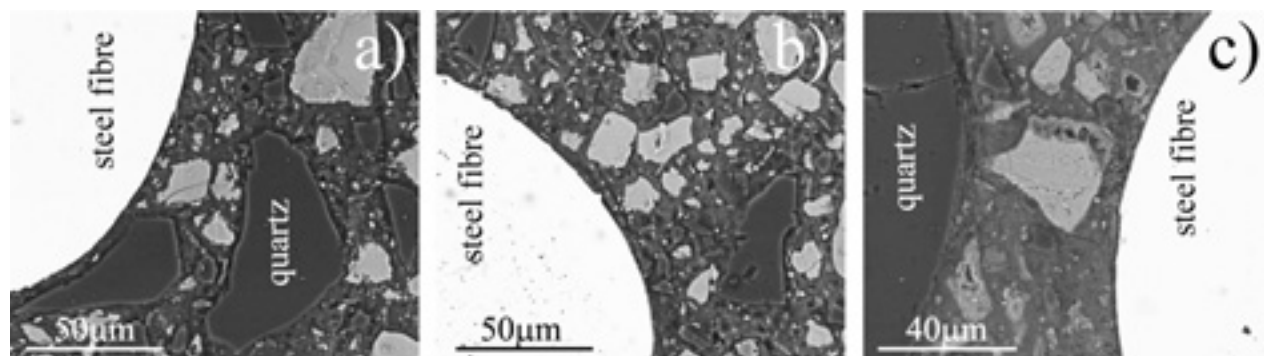
cymi w czasie autoklawizacji krystalicznymi formami fazy C-S-H w postaci ksonotlitu i tobermorytu (rys. 10).

Zwartą mikrostrukturę fazy C-S-H i jej doskonałą adhezję do relików ziaren cementu (inkluzja jaśniejsza), do ziaren kwarcowych (inkluzja ciemniejsza) oraz do włókien obserwuje się w przypadku wszystkich trzech rozpatrywanych warunków dojrzewania (rys. 6).

Pokazane na rys. 7 i 8 wyniki liniowej analizy EDS (rozkład tlenu, krzemu, wapnia i żelaza wzdłuż białej linii zaznaczonej na fotografiach) pozwalają ocenić jakość obydwu stref stykowych jako bardzo dobrą. We wszystkich przypadkach można stwierdzić brak krystalizacji portlandytu na granicy analizowanych faz w obydwu przypadkach rozważa-

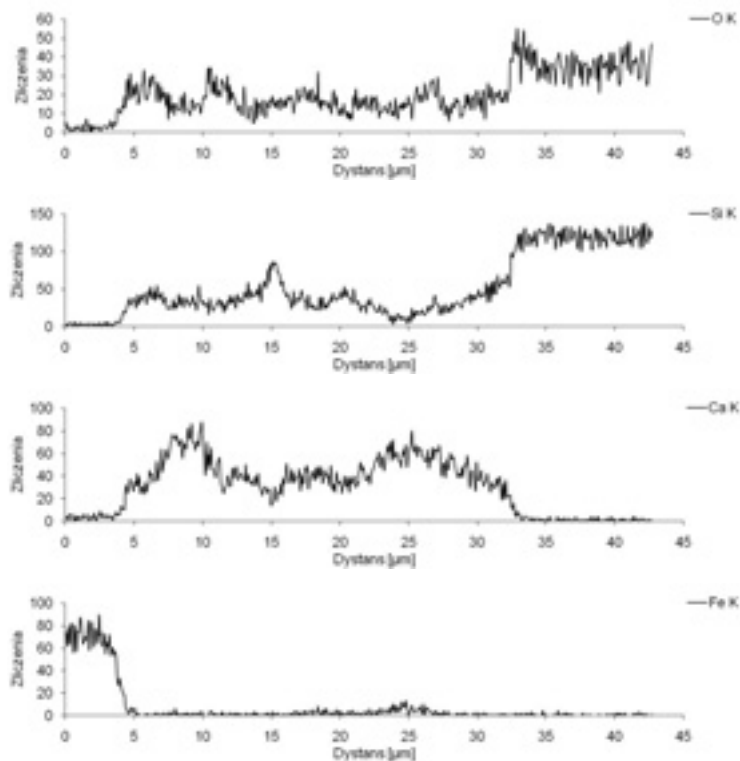


Rys. 5. Obraz fazy C-S-H w BPR dojrzewającym: (a) w wodzie, (b) naporzanym, (c) autoklawizowanym; SEM, pow. 10000 x (operator: mgr B. Trybalska)

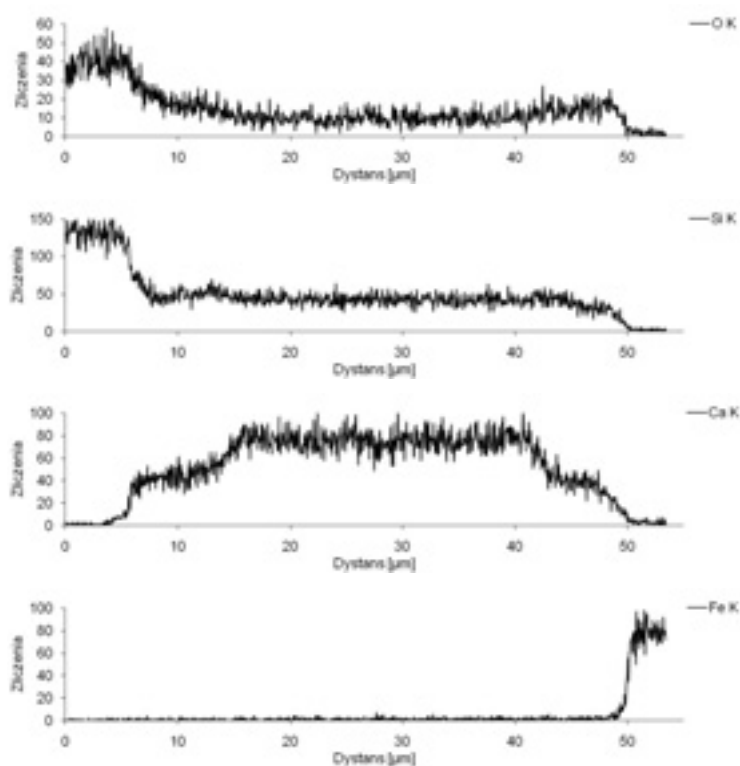


Rys. 6. Obrazy mikroskopowe RPC z włóknami stalowymi dojrzewającego: (a) w wodzie, (b) naporzanego, (c) autoklawizowanego, SEM, pow. 2000x (operator: mgr B. Trybalska)

Rys. 7. Obraz stref stykowych między fazą C-S-H i włóknem oraz ziarnem kwarcowym w BPR dojrzewającym w wodzie (pow. 2000x) wraz z liniową analizą EDS (operator: mgr B. Trybalska)



Rys. 8. Obraz stref stykowych między fazą C-S-H i ziarnem kwarcowym oraz włóknem w autoklawizowanym BPR (pow. 2500x) wraz z liniową analizą EDS (operator: mgr B. Trybalska)



nych warunków dojrzewania. Obraz przedstawiony na rys. 9 w sposób pośredni potwierdza bardzo dobrą przyczepność mineralnej matrycy do powierzchni włókien stalowych, zarówno w przypadku autoklawizacji jak i dojrzewania w wodzie.

Na rys. 10 przedstawiono jeden z korzystnych efektów autoklawizacji w postaci wypełnienia mikroporów powstającymi w takich warunkach nowymi krystalicznymi postaciami fazy C-S-H.

W efekcie opisanych cech mikrostruktury BPR, jego porowatość (rys. 11) jest generalnie mała. Przyjmując gęstość pozorną BPR około 2,35 g/cm³, porowatość wynosi ok. 4% obj. w przypadku dojrzewania w wodzie i naparzenia niskoprężnego oraz ok. 3% obj. w przypadku tworzywa autoklawizowanego. Podczas naparzenia niskoprężnego sumaryczna porowatość praktycznie nie ulega zmianie w stosunku do porowatości BPR dojrzewającego w wodzie. Widać jednak korzystny efekt naparzenia w postaci niewielkiego wprawdzie, ale obniżenia zawartości makroporów powyżej 100 nm. W wyniku autoklawizacji ograniczana jest porowatość zarówno w zakresie makroporów, porów kapilarnych jak i żelowych. Prawdopodobnie ma na to wpływ nie tylko wzrost aktywności pucołanowej składników, ale także pojawiające się kryształy tobermorytu i ksonotlitu w pustych przestrzeniach materiału (rys. 10).

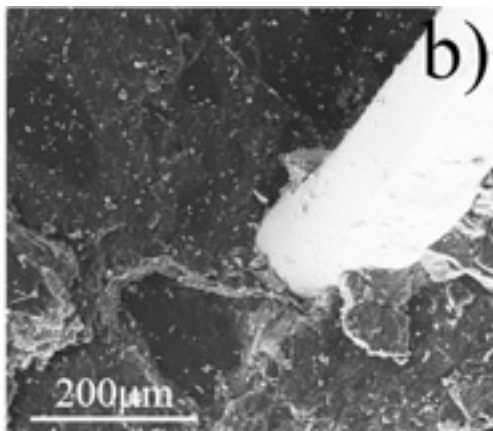
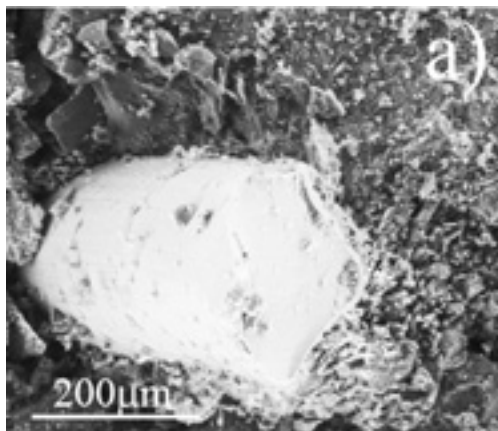
7. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań dowodzą, że z ogólnie dostępnych składników i przy zastosowaniu w dużej mierze tradycyjnych zabiegów technologicznych możliwe jest uzyskanie materiału typu BPR o ultrawysokich cechach wytrzymałościowych. Materiał ten, w zależności od warunków dojrzewania, posiada wytrzymałość na ściskanie od 200 do 270 MPa i na rozciąganie przy zgięciu od 11 do 18 MPa. Materiał charakteryzuje się sprężystym zachowaniem w szerokim zakresie obciążenia ściskającego i rozciągającego. Dodatkowe i bardzo znaczne podwyższenie cech wytrzymałościowych (odpowiednio do 315 i 27 MPa) oraz uzyskanie pewnej ciągliwości tworzywa daje wprowadzenie dodatku włókien stalowych w ilości około 3% obj.

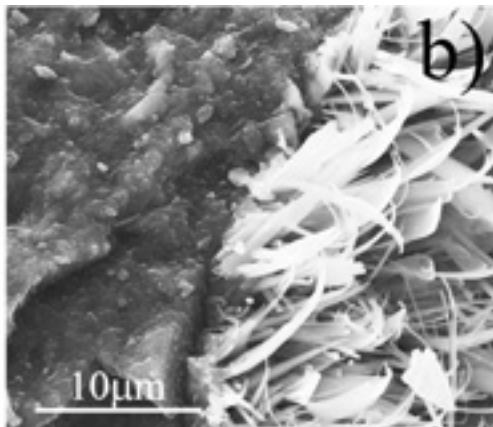
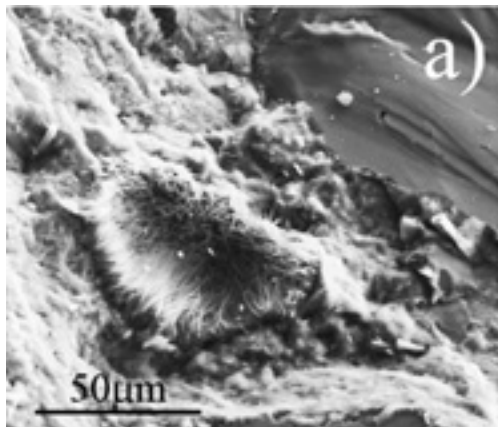
Przedstawione wyniki obserwacji i analiz mikroskopowych oraz badań porozymetrycznych potwierdzają i uzasadniają rolę, jaką odgrywa mikrostruktura BPR w kształtowaniu jego cech wytrzymałościowych. Cechami charakterystycznymi tej struktury jest przede wszystkim bardzo wysoka szczelność tworzywa jako całości oraz zwartość fazy C-S-H, a także jej doskonała adhezja zarówno do inkluzji ziarnistej (relikty ziaren cementu, ziarna mączki i piasku kwarcowego) jak i wprowadzonych ewentualnie włókien stalowych.

*dr inż. Tomasz Zdeb
prof. dr hab. inż. Jacek Śliwiński
Politechnika Krakowska*

W artykule wykorzystano między innymi wyniki badań finansowanych ze środków na naukę w ramach działalności statutowej Katedry Technologii Materiałów Budowlanych i Ochrony Budowli Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Krakowskiej, umowa L-1/217/DS/2010



Rys. 9. Włókno stalowe w przekroju BPR dojrzewającego: (a) w wodzie, (b) autoklawizowanego, SEM, pow. 500 x (operator: mgr B. Trybalska)



Rys. 10. Mikropor w BPR autoklawizowanym wypełniony częściowo kryształami ksonotylitu i tobermorytu, (a) pow. 2000x, (b) pow. 10000 x (operator: mgr B. Trybalska)

Literatura:

- 1 C. P. Aitcin, *Betons haute performance*, ed. Eyrolles, 2001
- 2 T. Zdeb, *Wpływ składu i technologii wykonania na wybrane właściwości betonów z proszków reaktywnych*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, 2010
- 3 J.C. Benezet, A. Benhassaine, *The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder*, *Powder Technology* 103, 26-29, 1999
- 4 W. Kurdowski, *Chemia cementu*, PWN, Warszawa 1991
- 5 J. Funk, D. Dinger, *Predictive process control of crowded particulate suspensions – applied to ceramic manufacturing*, Kluwer Academic Publishers - Boston/Dordrecht/London 1994 (cytaty w: J.A. Elliott, A. Kelly, A.H. Windle, *Recursive packing of dense particle mixtures*, *Journal of Materials Science Letters* 21, 2002, 1249-1251)
- 6 T. Zdeb, *Aktywność pucolanowa mączek kwarcowych jako składnika betonów z proszkami reaktywnymi*, *Cement-Wapno-Beton* 1/2007, 34-39
- 7 P. Richard, M.H. Cheyrezy, *Reactive powder concrete with high ductility and 200-800 MPa compressive strength*, *Concrete technology: past, present and future*, *Proceedings of the V.M. Malhotra Symposium, ACI SP 144*, San Francisco, USA, Ed. P.K. Mehta, 1994, 505-518
- 8 K. Droll, *Influence of additions on ultra high performance concretes – grain size optimisation*, *International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, Kessel, Germany, 285-301, 2004
- 9 A. Katz, A. Dancygier, D. Yankelevsky, D. Sherman, *Ductility of high performance cementitious composites*, *Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur*, International RILEM Symposium, Evanston, IL, USA, 117-127, 2004
- 10 F. de Larrard, *Concrete mixture proportioning – a scientific approach*. *Modern Concrete Technology*, E. & F. N. Spon, London and New York 1999
- 11 T. Zdeb, J. Śliwiński, *Wpływ warunków dojrzewania i dodatku włókien stalowych na wytrzymałość betonu z proszków reaktywnych*, *Inżynieria i Budownictwo*, 12/2008, 693-695
- 12 T. Zdeb, J. Śliwiński, *The influence of steel fibre content and curing conditions on mechanical properties and deformability of reactive powder concrete at bending*, *Proc. of the 9th Int. Symp. „Brittle Matrix Composites 9”*, eds. A.M. Brandt, J. Olek and I.H. Marshall, Warsaw, October 2009, Warsaw, 33-42

Rys. 11. Mikroporowatość BPR dojrzewającego w różnych warunkach

