

Wpływ domieszki zawierającej nanometryczne zarodki fazy C-S-H na właściwości betonów popiołowych poddanych obciążeniom w pierwszych 7 dniach dojrzewania



Mgr inż. Bartosz Szostak, dr hab. inż. Grzegorz Ludwik Golewski, prof. uczelni,
Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska

1. Wprowadzenie

Beton to jeden z najczęściej stosowanych materiałów budowlanych świata. Jego produkcja wynosi około 20 mld ton rocznie i jest głównym materiałem cywilizacyjnym wyprzedzającym drewno oraz stal. Konieczność szybkiego budowania oraz ograniczenia logistyczne wpływają często na przenoszenie niektórych procesów budowlanych do zakładów prefabrykacji [1].

Dodatkami stosowanymi do optymalizacji kosztów w betonach najczęściej są dodatki zmniejszające użycie najdroższego składnika mieszanki betonowej, tj. zwykłego cementu portlandzkiego. Cement zastępowany jest najczęściej popiołami lotnymi (FA), które są sztuczną pucolaną, powstającą w wyniku spalania rozdrobnionego węgla. Materiały te składają się w przeważającej części z tlenków krzemu, glinu i żelaza. Poza tym FA zawiera, tak samo jak naturalne skały, różnego rodzaju pierwiastki śladowe oraz wykazuje niewielki udział nie spalonego węgla [3, 5]. Szczegółową charakterystykę ziaren FA przedstawiono w pracach [6, 7].

Dotychczasowe wyniki badań kompozytów modyfikowanych FA przedstawione w kilku monografiach, np. [3, 5, 7, 8] potwierdzają, że te dodatki do spoiwa cementowego mają pozytywny wpływ na szereg właściwości betonu i elementów konstrukcyjnych wykonanych na bazie spoiw z ich dodatkiem. Dodatkowo zastosowanie FA ma pozytywne odzwierciedlenie zarówno w aspekcie ekologicznym (utyliczanie szkodliwego odpadu spalania z elektrowni), jak i ekonomicznym (koszt FA to w dużej mierze jedynie koszt ich transportu). Wpływa to na realizację konstrukcji budowlanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju [10]. Problemy te szczegółowo przedyskutowano w pracy [9].

Niestety zastosowanie FA w technologii betonu ma również pewne ograniczenia, które są związane głównie opóźnieniem czasu hydratacji oraz wiązania mieszanki betonowej w betonach modyfikowanych w ten sposób. W celu przyspieszenia wiązania mieszanek betonowych stosowane są m.in. różnego rodzaju domieszki chemiczne. Innowacyjnym rozwiązaniem w tym zakresie jest nanodomieszka fazy C-S-H, którą

stanowi zawiesina wodna zarodków krystalizacji, w postaci nanocząstek, zaprojektowanych dla przyspieszenia procesu hydratacji cementu we wczesnym stadium (6–12 godzin). Dzięki unikalnej i nowoczesnej technologii nukleacji wzrost kryształów uwodnionego krzemianu wapnia zostaje zdecydowanie przyspieszony. Zastosowanie zarodków fazy C-S-H, jako aktywatorów, prowadzi do budowy mikrostruktury o ulepszonych właściwościach, znacznie podwyższając wczesne wytrzymałości betonu [14].

Wykorzystanie w przemyśle betonowym zarodków fazy C-S-H ma zatem zarówno ewidentne znamiona innowacyjności, jak i niesie za sobą wyraźne możliwości na efektywne wykorzystanie tego rozwiązania w technologii prefabrykacji. Dlatego w poniższym artykule przedstawiono i przedyskutowano wyniki badań wytrzymałości na ściskanie oraz rozciąganie przy rozłupywaniu dla betonów z 20% dodatkiem krzemionkowych popiołów lotnych oraz 4% aplikatorem nanodomieszki C-S-H. Dodatkowo przedstawiono analizy mikrostrukturalne i chemiczne przedmiotowych kompozytów w oparciu o badania z wykorzystaniem technik SEM + EDS.

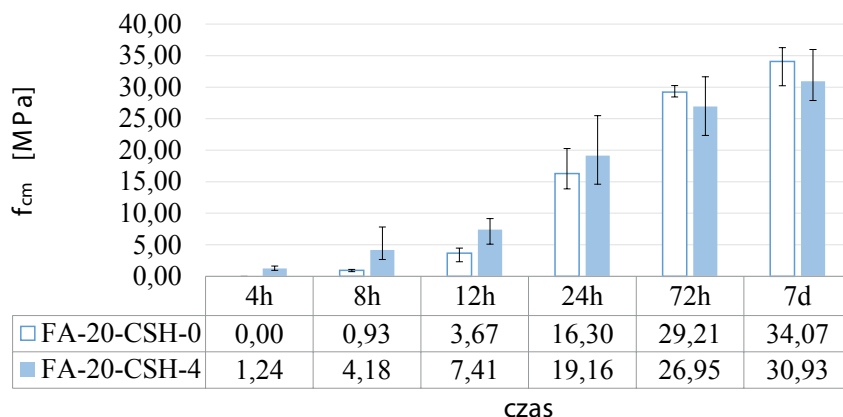
2. Część eksperymentalna

2.1. Metodyka i zakres podjętych badań

Badania przeprowadzono dla mieszanek betonowych z dodatkiem FA oraz nanodomieszki C-S-H. Sprawdzone wytrzymałość na ściskanie betonów (f_{cm}) oraz wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu (f_{ctm}) po: 4, 8, 12, 24, 72 godzinach i 7 dniach dojrzewania. Dodatkowo wykonano analizy mikrostruktury materiałów z użyciem mikroskopu skaningowego – SEM oraz mikros sondy rentgenowskiej – EDS. Wszystkie badania przeprowadzono zgodnie z serią norm [12]. Eksperymenty zrealizowano dla następujących serii betonów:

- 20% FA + 0% nanodomieszki CSH – oznaczone dalej jako 20-0,
- 20% FA + 4% nanodomieszki CSH – oznaczone dalej jako 20-4.

Do przygotowania mieszanek betonowych użyto: cementu



Rys. 1. Wyniki wytrzymałości na ściskanie badanych betonów

portlandzkiego CEM I 32,5R z cementowni Ożarów, krzemionkowego popiołu lotnego z elektrociepłowni Puławy, nanodomieszki C-S-H – Master X-SEED 100 oraz kruszywa żwirowego frakcji 2–8 mm. Nanodomieszki dodawano do wody zarobowej podczas przygotowywania mieszanki.

Wartość składnika wodno-spoiwowego przyjęto na poziomie $w/s=0,4$. Dla wszystkich serii betonów wykonano po 72 próbki sześciennie o boku 150 mm (po 6 próbek dla każdego okresu dojrzewania i rodzaju badania). Po 15 minutach od wymieszania składników dokonano zbadania konsystencji każdej mieszanki metodą Vebe zgodnie z [13]. Wszystkie zaroby wykonano o klasie konsystencji V2.

Próbki, badane do 24 godzin, zostały rozformowywane bezpośrednio przed badaniem, natomiast kostki badane po 3 i 7 dniach zostały rozformowane po 24 godzinach, a następnie dojrzewały w wodzie o temperaturze 20°C. Próbki były wyjmowane z wanny na godzinę przed badaniem.

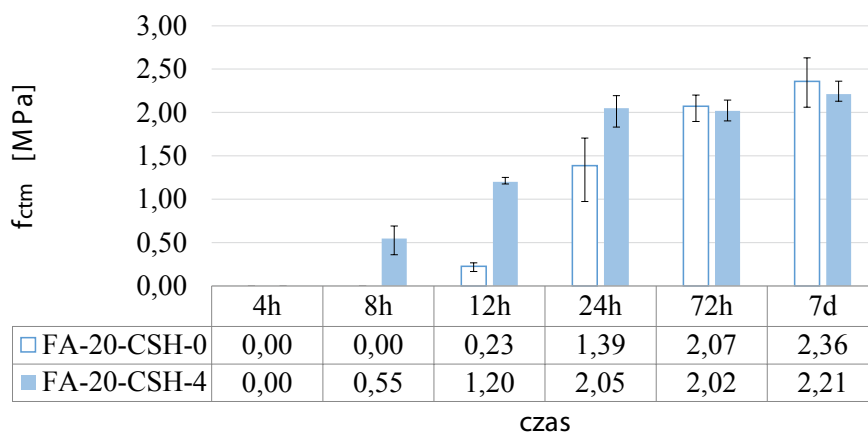
2.2. Badanie wytrzymałości na ściskanie

Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z [12] na prasie hydraulicznej Controls Advantest 9. Przyrost obciążenia podczas trwania eksperymentu był równy

0,5 MPa/s. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie dla poszczególnych rodzajów betonów wraz z rozrzutami wyników przedstawiono na rysunku 1.

Na podstawie uzyskanych wyników badań wytrzymałości na ściskanie stwierdzono, że:

- po pierwszych 4 godzinach dojrzewania rozformowanie betonu popiołowego bez zastosowanej nanodomieszki jest niemożliwe; każda z rozformowanych próbek (oznaczonych jako 20-0) uległa bowiem zniszczeniu i nie było możliwości przeprowadzenia eksperymentu,
- wyraźny przyrost wytrzymałości w pierwszych godzinach dojrzewania betonu zawierającego nanodomieszki C-S-H; po 8 godzinach zastosowanie nanodomieszki zwiększyło wytrzymałość na ściskanie próbek ponad 4-krotnie; po 12 godzinach wytrzymałość była 2-krotnie większa, natomiast po jednym dniu różnice wytrzymałości na ściskanie pomiędzy próbkami uległy wyraźnemu zmniejszeniu; zarówno po 72 godzinach, jak i 7 dniach wytrzymałość próbek modyfikowanych nanodomieszka była nieznacznie niższa od wartości uzyskanych dla próbek referencyjnych,
- w każdej serii większe rozrzuty wyników dla próbek modyfikowanych nanodomieszka C-S-H.



Rys. 2. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu dla badanych betonów

2.3. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu

Badania wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu wykonano również zgodnie z zaleceniami normy [12]. Uzyskane wyniki badań zestawiono na rysunku 2.

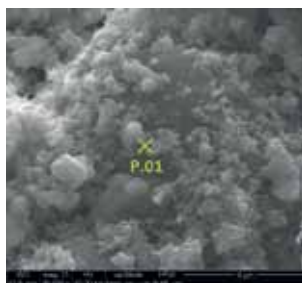
Na podstawie analizy tych wyników badań stwierdzono, że:

- po pierwszych 4 godzinach dojrzewania mieszanek możliwe było rozformowanie jedynie próbek modyfikowanych nanodomieszką; pomimo ich rozformowania wytrzymałość materiału była na tyle niska, że podczas badania próbki ulegały zniszczeniu pod ciężarem własnym,
- po 8 godzinach możliwe było przeprowadzenie badań jedynie dla próbek 20-4,
- dopiero po 12 godzinach możliwe było wykonanie badań dla kostek serii 20-0; po 12 godzinach wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek 20-4 była już znacząca i wynosiła 1,20 MPa,
- po 24 godzinach dojrzewania obydwu serii znacznie większą wytrzymałość f_{ctm} odnotowano w przypadku próbek oznaczonych jako 20-4; po 72 godzinach wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu dla obydwu serii była zbliżona; po 7 dniach, tak samo jak w przypadku badania wytrzymałości na ściskanie, odnotowano wyższe wyniki wytrzymałości dla próbek bez nanodomieszki,
- przeciwnie jak w badaniu wytrzymałości na ściskanie, zastosowanie nanodomieszki pozytywnie wpłynęło na zmniejszenie rozrzutu wyników dla badanej serii betonu popiołowego.

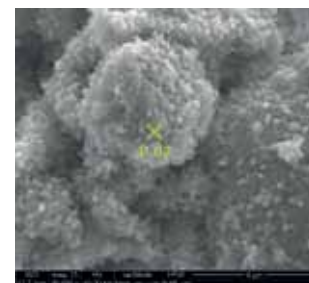
2.4. Analizy mikrostrukturalne

W celu dokładnego zrozumienia mechanizmów powodujących znaczne różnice w wartościach parametrów wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie, uzyskane dla betonów obu serii, wykonano analizy SEM i badania składu chemicznego mikrosondą rentgenowską – EDS. Badania przeprowadzono dla matryc cementowych, tj. wybranych zaczynów o składzie spoiwowym identycznym jak dla badanych serii betonów i w takich samych okresach badawczych. Eksperymenty przeprowadzono na mikroskopie QUANTA FEG 250 firmy FEI wyposażonym w mikrosondę rentgenowską EDAX. Dzięki temu oprócz analiz zdjęć SEM możliwe było przestudiowanie składu pierwiastkowego poszczególnych materiałów po analizie widm wykonanych metodą EDS.

W tym miejscu należy dodać, że próbki do badania wiązkami elektronowymi muszą być wcześniej odpowiednio przygotowane. Zwłaszcza wtedy, gdy dotyczy to próbek o bardzo krótkich okresach dojrzewania, tzn. kilku bądź kilkunastu godzin. Największym wyzwaniem podczas przygotowywania takich eksponatów jest bowiem odpowiednie ich wysuszenie. Procedurę taką należy przeprowadzić w taki sposób, aby nie zniszczyć kompozytów. Autorzy przed przystąpieniem do badań przeprowadzili zatem serie próbne z wykorzystaniem do tego celu różnych metod suszenia próbek, m.in.: w suszarce laboratoryjnej, przy użyciu



Rys. 3. Próbką z serii 20-0 przy powiększeniu 30 000x po 8 godzinach dojrzewania



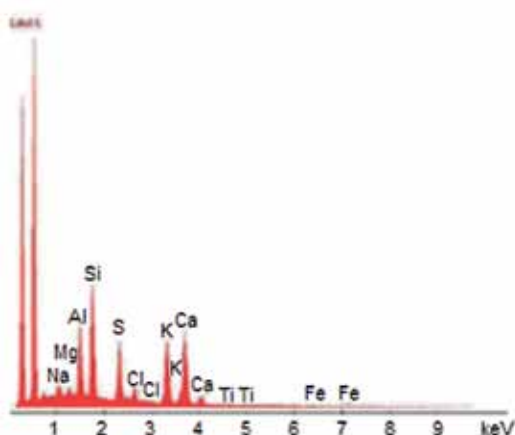
Rys. 4. Próbką z serii 20-4 przy powiększeniu 30 000x po 8 godzinach dojrzewania

preparatów chemicznych, poprzez umieszczenie na pewien czas w próżni. Na podstawie tak przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że zadowalające wyniki uzyskano jedynie dla suszenia próżniowego. Dlatego do prowadzenia testów mikrostrukturalnych przyjęto właśnie tę metodę przygotowywania próbek.

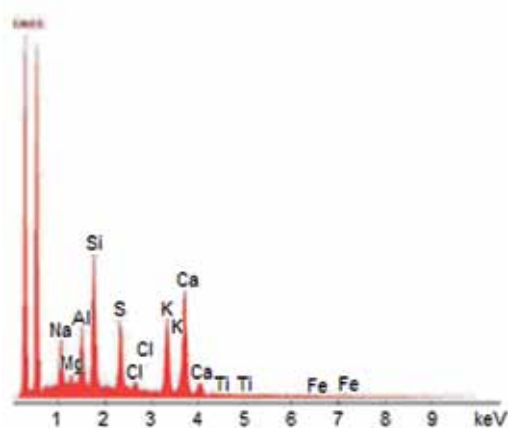
Próżniowe suszenie pozwoliło na powstrzymanie dalszego procesu hydratacji ziaren cementu i popiołów lotnych i zatrzymanie go w jednym z kilku założonych okresów badawczych (por. punkt 2.1). Dla wszystkich interwałów czasowych przygotowano po 3 próbki, a następnie przeprowadzono analizy SEM. Zdjęcia wykonywano do granicznego powiększenia analizowanych obszarów, które przyjęto na poziomie 60 000x. Przykładowe zdjęcia z przeprowadzonych testów, dla jednego z analizowanych okresów czasowych, pokazano na rysunkach 3 i 4.

Dodatkowo przeprowadzono badania składu chemicznego dla powierzchni próbek metodą EDS. Przykładowe diagramy intensywności zliczeń przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Na podstawie przeprowadzonych analiz mikrostrukturalnych stwierdzono:

- znaczącą różnicę w wyglądzie mikrostruktury pomiędzy próbkami w pierwszych 24 godzinach badania. W próbkach oznaczonych jako 20-4 zaobserwowano szybsze powstawanie faz i budowanie mikrostruktury betonu w wyniku przyspieszonego wiązania zmodyfikowanego spoiwa (rys. 4),
- że po 24 godzinach obie serie próbek miały podobnie wykształconą mikrostrukturę; przy zastosowanych powiększeniach nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy strukturą w poszczególnych seriach,
- że po 72h i 7 dniach mikrostruktura badanych próbek była niemal identyczna; w tym okresie nie zaobserwowano zarówno wyraźnie pozytywnego, jak i negatywnego wpływu zastosowanej nanodomieszki na strukturę matrycy cementowej,
- obecność zwiększonej ilości pierwiastków sodu (Na) we wszystkich okresach dla próbek 20-4 (rys. 6); zwiększona zawartość sodu pochodzi prawdopodobnie z syntezy fazy C-S-H w domieszce; planowana jest weryfikacja tej tezy w kolejnych badaniach.



Rys. 5. Badanie składu chemicznego dla serii oznaczonej 20-0 po 8 godzinach dojrzewania (w pkt. P.01 na rysunku 3)



Rys. 6. Badanie składu chemicznego dla serii oznaczonej 20-4 po 8 godzinach dojrzewania (w pkt. P.02 na rysunku 4)

3. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań makroskopowych i mikrostrukturalnych kompozytów wykonanych na bazie spoiwa cementowego modyfikowanego dodatkiem popiołów lotnych i nanodomieszki C-S-H można wyprowadzić poniższe wnioski.

- Przeprowadzone badania potwierdzają, że zastosowanie nanodomieszki C-S-H znacznie poprawia właściwości wytrzymałości wczesnej betonów popiołowych. Zaobserwowano po 4 godzinach ponad 4-krotny przyrost wytrzymałości, natomiast po 8 godzinach ponad 2-krotny. W kolejnych okresach badawczych tendencja ta ulegała wyraźnemu osłabieniu. Po 3 i 7 dniach badania zaobserwowano nieznaczny spadek właściwości mechanicznych kompozytów z nanodomieszką względem referencyjnych (ok. 5%). Kolejne badania w późniejszych okresach (do 28 dni) weryfikują tę tendencję. Prawdopodobnie spowodowane jest to rozłożoną w czasie hydratacją ziaren FA. Niemniej jednak, zastosowanie nanodomieszki C-S-H może zneutralizować negatywny wpływ popiołów lotnych, które dodawane samodzielnie wyraźnie obniżają właściwości mechaniczne kompozytów betonowych we wczesnym okresie dojrzewania.

- Zastosowanie nanodomieszki C-S-H ma wpływ na szybszą budowę struktury matrycy cementowej i intensyfikację powstawania faz w kompozycie. Wyraźnie jest to widoczne w obrazach SEM.

- Nie stwierdzono negatywnego wpływu nanodomieszki na strukturę oraz skład chemiczny badanych betonów w żadnym z analizowanych okresów czasowych. Zbyt szybkie wypełnienie struktury kompozytu mogłoby prowadzić do niepełnej hydratacji cementu i dodatków.

W zakresie podjętego tematu naukowego planowane jest przeprowadzenie badań właściwości mechanicznych przedmiotowych kompozytów oraz analiza zmian zachodzących w ich strukturze dla późniejszych okresów dojrzewania. Nadzającym zadaniem będzie ustalenie wpływu nanodomieszki

C-S-H na właściwości mechaniczne betonów i zaczynów modyfikowanych popiołami lotnymi po 28 dniach ich dojrzewania.

Niniejszy artykuł został przygotowany na XXI Konferencję Naukowo-Techniczną „Kontra 2020 – Trwałość budowli i ochrona przed korozją” i uzyskał pozytywną opinię Komitetu Naukowego Konferencji. Z powodu sytuacji epidemiologicznej XXI Konferencja KONTRA nie może odbyć się w przewidzianym terminie, pragniemy jednak zaprezentować Państwu jej dorobek publikacyjny.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Antonovic V., Pundiene I., Stonys R., Cesniene J., Keriene J., A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete, *Journal of Civil Engineering and Management* 16(6)2010 str. 595–602
- [2] Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J., Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji, Instytut Śląski Sp. z o.o. w Opolu, 2002
- [3] Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Seria: Inżynieria Lądowa. Monografia 325, Politechnika Krakowska, 2006
- [4] Gołaszewski J., Badania i ocena efektywności działania domieszek do betonu, *Materiały Budowlane*, 10/2017, str. 8–10
- [5] Golewski G. L., Improvement of fracture toughness of green concrete as a result of addition of coal fly ash. *Characterization of fly ash microstructure*, *Materials Characterization* 134/2017, str. 335–346
- [6] Golewski G. L., Beton modyfikowany popiołem lotnym krzemionkowym poddany ekspozycji niskich temperatur, Politechnika Lubelska, 2019
- [7] Golewski G. L., Procesy pęknięcia w betonie z dodatkiem krzemionkowych popiołów lotnych. Politechnika Lubelska, 2015
- [8] Golewski G. L., The influence of microcrack width on the mechanical parameters in concrete with the addition of fly ash: Consideration of technological and economical benefits, *Construction and Building Materials*, 197/2019, str. 849–861
- [9] Parydka K., Zagadnienia ochrony środowiska w Elektrowni Kozienice S.A., *Ochrona Środowiska XIII – Międzynarodowe Targi Ekologiczne POLEKO 2001 nr 271 (6044)*, 2001
- [10] Runkiewicz L., Realizacja obiektów budowlanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, *Przegląd Budowlany* 2/2010, str. 17–23
- [11] Szostak B., Golewski G. L., Effect of nano admixture of CSH on selected strength parameters of concrete including fly ash, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 416/2018, str. 1–6
- [12] EN 12390 – Badania betonu
- [13] EN 206:2014-04 – Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- [14] Karta techniczna produktu MasterX-SEED 100