

dr inż. Grzegorz Ludwik Golewski*

Odporność na pękanie a mikrostruktura w betonach z dodatkiem popiołów lotnych

The relationship between fracture toughness and microstructure in concretes containing fly ash additives

Krzemionkowe popioły lotne (pl) to dodatki mineralne, które stosuje się jako zamiennik części cementu bądź kruszywa drobnego w mieszance betonowej [1]. Dzięki właściwościom pucolanowym wpływają korzystnie na wiele parametrów mieszanki betonowej oraz stwardniałego kompozytu. Z ich zastosowaniem można wykonywać betony zwykłe, wysokowartościowe, samozagęszczalne [2], a także kompozyty o szczególnym przeznaczeniu, np. betony wałowane [3]. Mogą być też wykorzystywane np. przy wytwarzaniu zeolitów [4] oraz do produkcji cementów żaroodpornych lub ceramiki szklanej.

W publikacji [5] przedstawiono wyniki badań odporności na pękanie przy II modelu pękania betonów zwykłych (P-00) oraz modyfikowanych 20% (P-20) i 30% (P-30) dodatkiem pl. Uzyskane wartości współczynników intensywności naprężeń K_{IIc} wykazały wzrost odporności na pękanie po 28 dniach dojrzewania w przypadku kompozytów z mniejszą ilością dodatku i ich wyraźny spadek w przypadku betonów z 30% dodatkiem pl. Wyniki uzyskane w badaniach potwierdzono również w analizach numerycznych [6].

W celu ustalenia przyczyn różnic w analizowanych parametrach przeprowadzono badania mikrostrukturalne kawałków betonów pobranych ze stref zniszczenia podczas testów odporności na pękanie [5]. Szczególną uwagę zwrócono na mikrostrukturę warstw stykowych (WS) pomiędzy największymi inkluzjami betonów a matrycą cementową, gdyż te strefy kompozytów decydują o inicjacji oraz propagacji uszkodzeń wewnątrz materiałowych. Ponadto przeanalizowano rodzaj, miejsca i natężenie faz występujących w zaczynie cementowym

oraz szerokość uszkodzeń w obszarze WS. W badaniach starano się ustalić związek między składem fazowym i wielkością szczelin w strukturze kompozytów z dodatkiem pl a ich odpornością na pękanie K_{IIc} . W celu dokładnego określenia wpływu ilości dodatku pl na mikrostrukturę analizowanych materiałów badano betony P-00, P-20, P-30 oraz kompozyty z 10% dodatkiem pl (P-10).

Mikrostruktura i skład chemiczny surowców użytych do badań

Do badań użyto pl pochodzących z Elektrociepłowni Puławy, które powstały w wyniku energetycznego spalania pyłu węglowego z węgla kamiennego. W tabeli 1 przedstawiono wagowy skład chemiczny pl. Suma głównych tlenków przekraczająca 70% wskazuje jednoznacznie, iż zastosowany w badaniach popiół ma klasę F wg normy [7], czyli zaliczany jest do popiołów krzemionkowych [8]. Na fotografii można zaobserwować bardzo drobne uziarnienie zastosowanych pl oraz charakterystyczne cenostry. Drobne uziarnienie pl wpływa korzystnie na trwałość betonów z tymi dodatkami. Im mniejsze jest uziarnienie

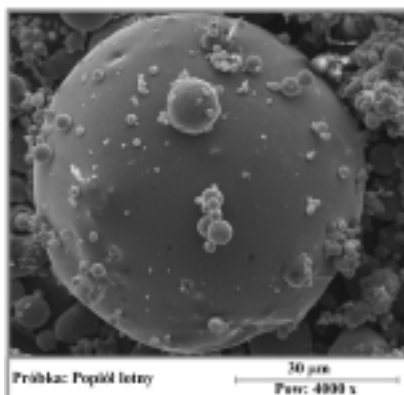
popiołów, tym większa jest odporność cementu na korozję chemiczną. W pracy [9] zaobserwowano większą odporność na korozję siarczanową betonów z dodatkiem pl o uziarnieniu poniżej 16 μm w porównaniu z kompozytami z dodatkiem tego wypełniacza o większej frakcji.

Analiza rentgenograficzna pl wykonana na dyfraktometrze X'Pert PRO MPD pokazuje, że w składzie fazowym pl obok szkła występują cztery składniki krystaliczne: kwarc (SiO_2), mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), magnetyt (Fe_3O_4) i hematyt (Fe_2O_3) (rysunek 1). Na dyfraktogramie można też zaobserwować charakterystyczne podniesienie tła refleksów w zakresie kąta $2 - 28^\circ 2\theta$ [10] oraz relatywnie małą intensywność pików faz kwarcu i mulitu. Taki obraz składu fazowego pl świadczy również o ich drobnym uziarnieniu oraz wysokiej aktywności pucolanowej [1].

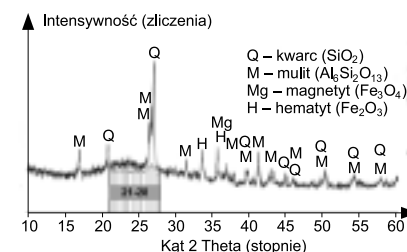
Do wykonania betonów oprócz pl wykorzystano cement portlandzki CEM I 32,5 R, piasek kopalny, naturalne kruszywo żwirowe o maksymalnym uziarnieniu do 8 mm oraz plastifikator.

Tabela 1. Analiza chemiczna popiołów

Składnik	Zawartość składnika [% mas.]
LOI	3,20
SiO_2	50,96
Al_2O_3	25,88
Fe_2O_3	8,25
Na_2O	1,26
K_2O	2,65
SO_3	0,65
MgO	2,60
CaO	2,15
P_2O_5	0,35
Cs_2O	0,09
BaO	0,32
TiO_2	1,36
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 85,09\% \geq 70\%$	



Mikrostruktura i uziarnienie pl: ziarna i cenostry (pow: 4000x)



Rys. 1. Dyfraktogram XRD zastosowanych pl

* Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury

Badania mikrostrukturalne

Kompozyty betonowe z dodatkiem *pl* są materiałami konstrukcyjnymi o dużym stopniu niejednorodności i zróżnicowaniu faz. Pierwsze uszkodzenia zazwyczaj powstają w matrycy cementowej lub w *WS* pomiędzy kruszywem a zaczynem cementowym. Bardzo ważne jest więc dokładne poznanie mikrostruktury badanych betonów, głównie w obszarach *WS* kruszywa grubego oraz przeanalizowanie faz, jakie występują w kompozycie. Informacje dotyczące faz w betonie są istotne, gdyż część z nich wzmacnia strukturę kompozytu i zwiększa jego odporność na pękanie, a duże kryształy portlandytu (CH) w obszarze *WS* mogą powodować znaczące jej osłabienie oraz większą podatność na korozję i kruche uszkodzenia, co udowodnili J.J. Beaudoin ze współautorami. Wykazali oni, że współczynnik intensywności napężeń K_{Ic} dla portlandytu jest mniejszy niż dla fazy C-S-H bądź mieszaniny C-S-H/CH. Szczegółowy wpływ poszczególnych faz zaczynu cementowego na właściwości betonów podano w [11].

W badaniach własnych przeanalizowałem obszary *WS* pomiędzy ziarnami kruszywa grubego i zaczynu oraz fazy występujące w betonie. Zwróciłem uwagę na wielkość występujących uszkodzeń w obszarze *WS*, gdyż znajomość defektów w tej strefie kompozytów betonowych w skali mikro, nano, a nawet pico pozwala na późniejsze prognozowanie etapów destrukcji materiału w elementach i konstrukcjach rozpatrywanych w skali makro [12]. W badaniach analizom poddano próbki o wymiarach 10 x 10 x 3 mm pobrane ze stref zniszczenia kostek sześciennych po badaniach odporności na pękanie [5]. Z każdej serii betonu przygotowano po 3 próbki. Dla każdej z nich wykonano po 30 zdjęć, z których wybrano zdjęcia reprezentatywne. Połowę wykonanych zdjęć stanowiły obrazy pokazujące fazy występujące w materiale, pozostałe miejsca z wyraźnymi uszkodzeniami w obszarach *WS*. W trakcie wykonywania zdjęć SEM wszystkie szczeliny zaobserwowane w badanych próbkach były mierzone, a następnie dla każdego rodzaju betonu ustalano średnią szerokość pęknięcia (Width of cracks) – *Wc*. Badania wykonano przy powiększeniu 200 ÷ 80000 razy zarówno w niskiej, jak i wysokiej próżni.

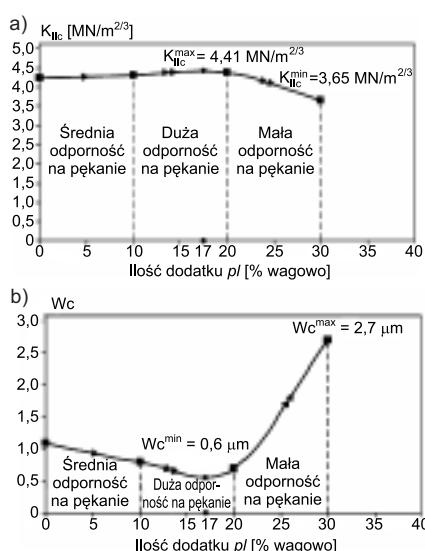
Analiza wyników badań

W tabeli 2 zestawiono średnie wartości odporności na pękanie betonów K_{Ic} określone po 28 dniach dojrzewania. Uzyskane wyniki prowadzą do wniosku, że 10 i 20% dodatek *pl* powoduje wzrost odporności na pękanie odpowiednio o 1,9 i 3,5%, natomiast zastąpienie części cementu 30% dodatkiem *pl* zmniejsza parametr K_{Ic} o 13,9% w stosunku do betonu zwykłego.

Tabela 2. Odporność na pękanie K_{Ic} i szerokość pęknięcia *Wc* analizowanych betonów

Seria betonu	Ilość dodatku <i>pl</i> [%wag.]	K_{Ic} [MN/m ^{3/2}]	<i>Wc</i> [μm]
P-00	0	4,24 – 100	1,1 – 100
P-10	10	4,32 – 101,9	0,8 – 72,7
P-20	20	4,39 – 103,5	0,7 – 63,6
P-30	30	3,65 – 86,1	2,7 – 245,4

Dokładna analiza wpływu dodatku *pl* na wartość K_{Ic} (rysunek 2) prowadzi do wniosku, że ten mikrowypełniacz wyraźnie zmienia odporność betonu na pękanie przy ścinaniu. Wpływa również na wielkość uszkodzeń występujących w strukturze materiału. Optymalna ilość dodatku *pl* w badanych betonach oscyluje na poziomie 17%. Przy takiej zawartości *pl* odporność na pękanie wyniosłaby 4,41 MN/m^{3/2}, natomiast szerokość pęknięcia tylko 600 nm. Zawartość *pl* przekraczająca 20% powoduje znaczący spadek K_{Ic} i gwałtowny wzrost wielkości defektów wewnątrzmaterialowych (rysunek 2).



Rys. 2. Zależność K_{Ic} i *Wc* od procentowej ilości dodatku *pl*: a) zależność K_{Ic} – *pl*; b) zależność *Wc* – *pl*

Analiza faz występujących w przełomach betonów pokazała, że najbardziej rozwiniętą strukturę miały kompozyty z 20% dodatkiem *pl*:

- głównie włókniste C-S-H typu (I);
- C-S-H typu (II) o budowie plastra miodu pszczelego;
- C-S-H typu (IV) w formie kulistych aglomeratów.

Fazy C-S-H typu (II) i (IV) w betonach serii P-20 występowały w znacznie mniejszym nasileniu niż faza typu (I).

W betonach serii P-00 widoczne były skupiska igieł ettringitu (E) występujące w porach matrycy, oraz kryształy portlandytu w okolicy styku matrycy z kruszywem grubym. Dało się zaobserwować również niewielkie ilości fazy C-S-H typu (II), jednak główną fazą występującą w tych kompozytach były duże heksagonalne płytki CH z przerastającymi igłami ettringitu. W betonach z najmniejszą ilością dodatku *pl* zaobserwowano niewielkie ilości faz C-S-H typu (I), (II) i (III). Ponadto widoczne były płytki CH upakowane w strukturze faz C-S-H, co może świadczyć o zachodzących reakcjach przemiany portlandytu w fazę C-S-H. Na podstawie obserwacji można stwierdzić, iż 10% dodatek *pl* jest zbyt mały, aby reakcje pucolanowe zachodzące w betonie po upływie 28 dni pozwoliły na przereagowanie fazy CH, mimo to widoczny jest już częściowo efekt tych reakcji. Natomiast 20% dodatek *pl* powoduje wyraźną zamianę słabej fazy CH [11] na zwartą i wytrzymałą fazę C-S-H. Potwierdziły to np. badania opisane w pracy [13]. Przedstawione w niej wyniki doświadczeń wykazały, że zaczyny z 20% dodatkiem *pl* mają mniejszą ilość CH i mniejszą wielkość porów w porównaniu z betonami bez dodatku *pl*. Tak szczelna struktura materiału z porami o małej średnicy wpływa korzystnie na ich wytrzymałość i odporność na czynniki korozyjne, a jak wykazały moje badania również na odporność na pękanie przy ścinaniu. W betonach serii P-30 wyraźnie odznaczały się amorficzne skupiska fazy C-S-H typu (III).

Na podstawie analizy zmian wartości parametrów K_{Ic} i *Wc* w stosunku do ilości dodatku *pl* na rysunku 2a i 2b można wyróżnić 3 obszary odporności na pękanie. Gdy dodatek *pl* występuje w ilości 0 ÷ 10%, następuje niewielki wzrost K_{Ic} o 1,9%, przy jednoczesnym spadku *Wc* o 27,3% (tabela 3). Ten przedział na wykresach można określić mianem średniej odporności betonu na pękanie

przy ścinaniu. Gdy dodatek pl wynosi $10 \pm 20\%$, daje się zaobserwować wyraźniejszy wzrost parametru K_{IIC} o 3,5% w stosunku do betonu referencyjnego (tabela 3), a w obrazach SEM zwartą strukturę betonu w obszarze WS (spadek Wc o 36,4%), co świadczy o wysokiej odporności kompozytu na pękanie. Gdy cement zastępowany jest przez pl w ilości 30%, następuje gwałtowny spadek K_{IIC} o 13,9% i drastyczny wzrost wielkości uszkodzeń w betonie o 145,4%. W przypadku tej ilości dodatku beton charakteryzuje się niską odpornością na pękanie.

Podsumowanie

Modyfikacja struktury betonu dodatkami mineralnymi pl jest spowodowana względami ekonomicznymi i ekologicznymi [1, 8]. Stosowane jako zamiennik cementu w ilości $10 \pm 20\%$, powodują (po 28 dniach dojrzewania) wewnętrzne wzmocnienie matrycy cementowej w betonach oraz WS na granicy ziaren kruszywa grubego. Widoczne jest uszczelnienie struktury kompozytu w wyniku występowania mniejszych uszkodzeń w obszarze WS , co ma m.in. związek z ograniczeniem ilości CH [14] w wyniku jego reakcji z aktywną krzemionką zawartą w pl . Dzięki powstawaniu większej ilości uwodnionych krzemianów wapniowych oraz tworzeniu się tobermorytu [14] beton z dodatkiem pl w ilości $10 - 20\%$ może osiągać wyższą wytrzymałość oraz charakteryzować się większą odpornością na pękanie. W przypadku gdy ilość dodatku pl przekracza 20%, następuje ograniczenie tworzenia się tobermorytu [14], spadek wytrzymałości kompozytu oraz spadek odporności na pękanie. Dodatek pl w ilości powyżej 20% spełnia w betonie głównie rolę aktywnego mikrokruszywa.

Na podstawie wykonanych badań mikroskopowych analizowanych betonów można stwierdzić, że wzrost K_{IIC} w betonach serii P-10 i P-20 związany był głównie ze zmianą struktury kompozytów oraz mniejszymi uszkodzeniami (tabela 3) w obszarze WS kruszywa grubego w porównaniu z betonami serii P-00 i P-30. Dodatek pl wielkości 20% spowodował po 28 dniach dojrzewania bardzo znaczny wzrost fazy C-S-H głównie typu (I), która miała znaczący wpływ na wzmocnienie matrycy i zmniejszenie jej podatności na uszkodzenia. W betonach bez dodatku pl wyraźnie dało się zaobserwować igły ettringitu, które występowały w porowatej strefie matrycy, oraz duże

krystalły portlandytu. Kompozyty z 30% dodatkiem pl charakteryzowały się najmniejszą liczbą wyraźnie rozwiniętych faz C-S-H, co spowodowało znaczny spadek ich parametrów wytrzymałościowych oraz obniżenie odporności na pękanie.

Przeprowadzone badania dowodzą, że:

- optymalna ilość dodatku pl , przy której odporność na pękanie osiąga wartość maksymalną, wynosi 17% (rysunek 2);
- po 28 dniach dojrzewania najbardziej zwartą strukturę z wyraźnie rozwiniętymi fazami C-S-H mają betony z 20% dodatkiem pl ;
- największe uszkodzenia w WS pomiędzy matrycą cementową a ziarnami kruszywa grubego zaobserwowano w betonach z 30% dodatkiem pl , natomiast najmniejsze w betonach serii P-20.

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania mikrostrukturalne betonów z dodatkiem 0, 10, 20 i 30% krzemionkowych popiołów lotnych (pl). Obserwacje przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego QUANTA FEG 250. Szczególną uwagę zwrócono na mikrostrukturę warstw stykowych (WS) pomiędzy największymi inkluzjami a matrycą cementową, oraz rodzaj i miejsca występujących faz w zaczynie cementowym. Podczas badań oszacowano również szerokość występujących uszkodzeń w obszarze WS . Po 28 dniach dojrzewania najbardziej zwartą strukturę z wyraźnie rozwiniętymi fazami C-S-H miały betony z 20% dodatkiem pl . Największe uszkodzenia w WS pomiędzy matrycą cementową a ziarnami kruszywa grubego zaobserwowano w betonach z 30% dodatkiem pl (od 2,5 do 3,0 μm), natomiast najmniejsze w betonach serii P-10 (do 800 nm) i P-20 (do 700 nm).

Słowa kluczowe: popiół lotny, beton, odporność na pękanie, mikrostruktura, szerokość pęknięcia, warstwa stykowa

Abstract

The present study was focused on estimation of internal microstructure of concretes containing 0, 10, 20 and 30% volume content additive of the Fly-ash (FA). It can be concluded that the FA additive significantly changes the shear fracture toughness K_{IIC} . The optimum volume content of the FA, i.e. maximum increase of K_{IIC} , corresponds to 17%. The microstructural observations were performed using the scanning electron microscope QUANTA FEG 250. After 28 days of curing the most compact microstructure with well developed fibrous C-S-H phase were characterized by

a concrete containing 20% FA additive. The biggest micro-cracks (from 2,5 to 3,0 μm) in interfacial transition zone between paste and coarse aggregates were observed in concretes containing 30% FA, while the smallest one (to 800 nm and to 700 nm) in concretes with 10 and 20% FA additive.

Literatura

- [1] Giergiczny Z., Gawlicki M.: Popiół lotny jako aktywny składnik cementów i dodatek mineralny do betonu. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2004, Polski Cement Sp. z o.o., 1 – 17.
- [2] Raghu Prasad B. K., Eskandari H., Venkatarama Reddy B. V.: Prediction of compressive strength of SCC and HPC with high volume fly ash using ANN. Construction and Building Materials, 23, 2009, 117 – 128.
- [3] Wojciechowski P., Harat K.: Beton wałowany jako nawierzchnia dróg lokalnych. Materiały Budowlane, 9, 2011, 67 – 69.
- [4] Franus W.: Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly-ash. Polish Journal of Environmental Studies, 21, 2012, 337 – 343.
- [5] Golewski G. L.: Analiza procesów pękania w kompozytach betonowych z dodatkiem popiołów lotnych. Materiały Budowlane, 11, 2011, 39 – 42.
- [6] Golewski G. L., Golewski P., Sadowski T.: Numerical modeling crack propagation under Mode II fracture in plain concretes containing siliceous fly ash additive using XFEM method. Computational Materials Science, 62, 2012, 75 – 78.
- [7] ASTM C 618-03: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete.
- [8] Giergiczny Z.: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Seria: Inżynieria Lądowa. Monografia 325. Politechnika Krakowska. Kraków 2006.
- [9] Tkaczewska E., Małolepszy J.: Wpływ uziarnienia krzemionkowych popiołów lotnych na odporność siarczanową cementu. Cement Wapno Beton, 1, 2009, 26 – 33.
- [10] Giergiczny Z.: Popioły lotne z dużą zawartością związków wapnia. Cement Wapno Beton, 5, 2005, 271-282.
- [11] Kurdowski W., Trybalska B.: Skład fazowy zaczynu cementowego a właściwości betonu. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2004, Polski Cement Sp. z o.o., 66 – 78.
- [12] Sih G. C.: Use specification of multiscale materials for life spanned over macro-, micro-, nano- and pico-scale. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 53, 2010, 94 – 112.
- [13] Chindaprasit P., Jaturapitakkul C., Sinsiri T.: Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste, Construction and Building Materials, 21, 2007, 1534 – 1541.
- [14] Jing Z., Jin F., Hashida T., Yamasaki N., Ishida E.H.: Influence of addition of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag, Cement and Concrete Research, 38, 2008, 976 – 982.