

Waldemar Pichór¹, Marek Petri²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWO-WŁÓKNISTYCH Z DODATKIEM MIKROSFER

Przedstawiono wyniki badań kompozytów cementowo-włóknistych z dodatkiem wypełniacza w postaci mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania paliw stałych. Mikrosfery są frakcją popiołu lotnego, o formie kulistej, w większości wypadków wypełnionej wewnątrz gazami spalinowymi, powstającą podczas spalania węgla kamiennego w elektrowniach. Ścianki mikrosfer zbudowane są z amorficznej fazy glinokrzemianowej, o dobrej przyczepności do matrycy cementowej. Dzięki właściwościom izolacyjnym i niskiej gęstości objętościowej mikrosfery mogą stanowić atrakcyjny lekki wypełniacz, pozwalający uzyskać kompozyty o zredukowanej gęstości przy zadowalających właściwościach wytrzymałościowych. Zbadano wpływ zawartości mikrosfer przy zmiennej ilości włókien polimerowych na podstawowe cechy użytkowe kompozytów, przede wszystkim właściwości mechaniczne, w tym moduł zniszczenia i wskaźniki odporności na pękanie. Wykonano również obserwacje mikroskopowe SEM ze szczególnym uwzględnieniem strefy kontaktowej mikrosfera-matryca cementowa oraz włókno-matryca cementowa.

Słowa kluczowe: kompozyty cementowo-włókniste, mikrosfery, właściwości mechaniczne, moduł zniszczenia, włókna

PROPERTIES OF FIBER REINFORCED CEMENT COMPOSITES WITH CENOSPHERES FROM COAL ASH

The results of investigation the fibers reinforced cement composites with cenospheres as fillers are presented in this paper. Cenospheres are lightweight, thin-walled hollow spheres consisting mainly of silica and alumina filled with air and gasses, and are by-products of the combustion of pulverized coal at the thermal power plants. Some properties of used cenospheres are shown in Table 3. Usually, cenospheres are polluted by ash particles and before application they should be cleaned. Figure 1 shows the difference between cenospheres before and after wet dust separation. They are potentially interesting filler due to their properties and may be used to lightweight cement based composites production. Several series of composites with different amount of fibers and different volume of cenospheres have been prepared in this experiment. But in each case the fibers' volume has been set as proportion to cement matrix content. Mix proportions and properties of fiber used have been presented in Tables 1 and 2, respectively.

The influence of cenospheres content on the relative density of composites and the influence on the total open porosity are shown in Figure 2. Relative density of composites linearly drops due to increase of cenospheres volume. Open porosity of such composites may be connected only with cement paste. The effect of cenospheres content on this property may be explained closely by decreasing of cement paste volume in composites. Load-deflection curve for two different series of composites subjected to third-point bending and the method of calculation the toughness indexes I_5 and I_{10} are shown in Figure 3. Figure 4 shows result of mechanical properties investigation of composites. The flexural strength mainly depends on cenospheres content but influence of fiber volume is rather small. However, in the modulus of rupture case his level depends on the cenospheres volume (similar to effect on the flexural strength) and on the fibers content. The role of fibers in fracture process is significant when the brittle cement matrix is broken. According to results obtained in bending test the toughness indexes are calculated, too. A value of each of them mainly depends on fiber type and volume and on properties of matrix. In this case the level of toughness indexes are quite high. The SEM observations of interfacial zone between cenosphere-cement matrix and fiber-cement matrix are presented, too. Figure 6 presents specimen's surface after cracking where broken fibers are visible. Those pictures and SEM observation presented in Figure 7 show the good bonding between fiber and cement matrix and cenospheres and cement matrix, too. The interfacial region between components with porous structure and crystals of portlandite didn't observed. The results show that use of the cenospheres as lightweight filler may be a way to obtain the low or moderate density fiber reinforced cement composites with good mechanical properties.

Key words: fiber reinforced cement composite, cenosphere, mechanical properties, modulus of rupture, fibers

WPROWADZENIE

Podstawową wadą materiałów konstrukcyjnych wytwarzanych na bazie spoiwa cementowego, przede wszystkim zapraw i betonów, jest ich podatność na kruche pękanie. Pękanie kompozytu rozpoczyna się od defektów matrycy z zaczynu cementowego, jakimi są spękania i mikrorysy, na których następuje efekt koncen-

tracji naprężeń. Cecha ta objawia się w różnych stadiach formowania się struktury kompozytu. Już w początkowej fazie hydratacji generowane są spękania wynikające ze zjawiska skurczu hydratacji i późniejszego wysychania zaczynu cementowego, będącego matrycą spajającą pozostałe elementy kompozytu. Miejsca takie

^{1,2} dr inż.

są zaczątkiem późniejszej destrukcji kompozytu poddanego obciążeniu. Również w późniejszych etapach, a w szczególności podczas eksploatacji kompozytów w warunkach zmiennych obciążeń generowane są spękania wynikające z przekroczenia lokalnych wytrzymałości materiału, a tym samym powodujące niszczenie materiału. Istnieje kilka metod zwiększenia odporności na kruche pękanie kompozytów cementowych, wśród których podstawowe znaczenia ma zastosowanie włókien jako dodatku, wprowadzanego w fazie mieszania składników. Wprowadzone włókna mają za zadanie mostkować powstające mikrospeknięcia, ograniczając ilość rys oraz ich rozwarście w czasie przenoszenia obciążeń przez kompozyt. Włókna zatem oddziałują z matrycą cementową już od wczesnych etapów formowania się struktury kompozytu, hamując generację i rozwój mikro- spękań, ale również poprawiają właściwości reologiczne mieszanki, ograniczając możliwą sedimentację składników różniących się gęstością. Po pęknięciu kruchej osnowy część obciążeń może być przenoszona przez włókna, zależnie od ich udziału oraz rodzaju [1]. Stosunkowo dobra przyczepność włókien polimerowych, związana przede wszystkim z brakiem portlandytu w strefie kontaktowej, zapewnia efektywność przenoszenia obciążeń w układzie włókno-matryca [2]. Brak obecności portlandytu związany jest przede wszystkim z parametrami geometrycznymi układu włókno-polimero-cement, w którym średnica włókien porównywalna jest ze średnicą ziaren cementu. Nie występuje zatem tzw. efekt ściany, który jest częściowo odpowiedzialny za możliwość formowania się strefy o podwyższonej porowatości wzbogaconej w portlandyt. Brak jest również efektu lokalnego zwiększania współczynnika w/c , występującego na powierzchni ziaren kruszywa, związanego z retencją wody na powierzchni kruszywa (np. woda błonkowa). Efekt taki może być również związany z występowaniem porowatości otwartej tworzywa o złej zwilżalności np. porowatej folii PAN [3]. W ostatnim czasie pojawiają się prace przeglądowe charakteryzujące strefę kontaktową kruszywo-zaczyn w betonie w ujęciu statystycznym oraz lokalnym charakterem występowania, a co za tym idzie mniejszą jej rolę w kształtowaniu właściwości betonów [4].

Przy wystarczająco dużej zawartości włókien następuje efekt wzmocnienia kompozytu, kiedy to wytrzymałość po pęknięciu kruchej matrycy (tzw. moduł zniszczenia lub wytrzymałość resztkowa) przewyższa wytrzymałość matrycy. Zmieniając rodzaj, ilość i sposób wprowadzenia włókien do struktury kompozytu możemy również w znaczący sposób modyfikować jego właściwości sprężyste. Dodatkowym efektem wprowadzenia włókien do kruchej matrycy jest znaczne podwyższenie (nawet o trzy rzędy wielkości) pracy zniszczenia takiego kompozytu w warunkach statycznego i dynamicznego obciążenia.

W celu obniżenia gęstości pozornej takich kompozytów często wprowadza się lekkie wypełniacze, przy czym istotnym problemem jest ich przyczepność do matrycy cementowej oraz występowanie dużej porowatości otwartej w ziarnach, jak to ma miejsce np. w ekspandowanym kruszywie perlitowym. Rolę wypełniacza o niskiej gęstości pozornej może stanowić lekka frakcja popiołów lotnych, tzw. mikrosfery [5-8]. Mikrosfery pozyskiwane są jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach w elektrowniach lub elektrociepłowniach. Stanowią frakcję ziarnową popiołów lotnych o gęstości pozornej mniejszej niż $1,0 \text{ g/cm}^3$ w postaci sferycznych cząstek o ściankach zbudowanych z glinokrzemianowej fazy amorficznej z niewielkim udziałem wtrąceń krystalicznych [9-11]. Wnętrze mikrosfer zwykle wypełnione jest gazami powstającymi w procesie spalania węgla, głównie CO_2 . Ich zawartość w popiele zwykle nie przekracza 1%, tak więc do niedawna mikrosfery nie posiadały dużego znaczenia technologicznego, a ich zastosowanie ograniczało się do izolacji termicznej w postaci zasypek, pracującej w podwyższonych temperaturach. Jakość mikrosfer silnie zależy od ilości zanieczyszczeń w postaci cząstek popiołu, żużla, niedopalonych części węgla, mazutu itp.

W pracy przedstawiono wpływ zawartości mikrosfer na właściwości użytkowe kompozytów cementowo-włóknistych z włóknami polimerowymi z kopolimeru polialkoholu winylu, o stosunkowo dużej wytrzymałości i dobrej przyczepności. Wprowadzenie tego rodzaju lekkiego wypełniacza do matrycy cementowej daje możliwość uzyskania materiałów izolacyjno-konstrukcyjnych o znacznie obniżonej gęstości pozornej z zachowaniem zadowalających parametrów wytrzymałościowych.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

W celu określenia wpływu ilości mikrosfer i włókien na właściwości użytkowe kompozytów wykonano 16 serii próbek. Jako spoiwo zastosowano cement portlandzki mieszany typu CEM II/B-M (S-V) 32,5R. We wszystkich seriach ustalono stały współczynnik wodno-cementowy w/c , wynoszący 0,35. W celu poprawy urabialności mieszanki zastosowano plastyfikator grupy BV, dodawany w ilości 0,2% w stosunku do cementu. Kompozyty sporządzono z dodatkiem krótkich włókien z kopolimeru polialkoholu winylu (PVA), dodawanych w czasie mieszania składników, odpowiednio w ilości 0,67, 1,33 i 2,67% V/V w stosunku do cementu. Włókna te posiadają wyjątkowo korzystne właściwości mechaniczne spośród stosowanych włókien polimerowych, a jednocześnie cechują się dobrą zwilżalnością i przyczepnością do matrycy cementowej. W tabeli 1 przedstawiono wzajemne relacje między zawartością włókien

w matrycy cementowej a zawartością włókien w kompozycie.

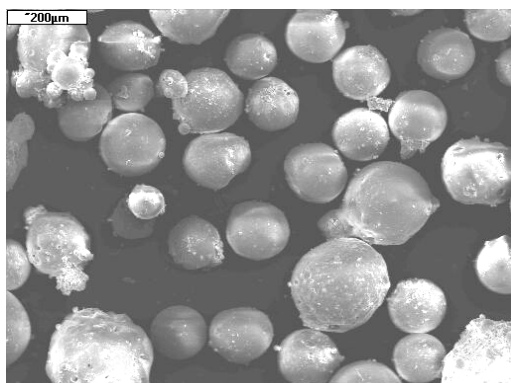
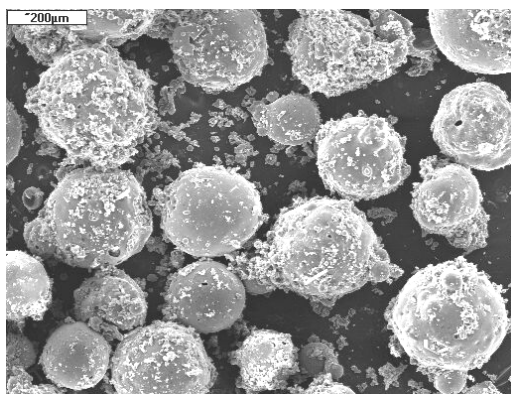
TABELA 1. Zawartość włókien w kompozytach, % V/V
TABLE 1. Fibers volume in specimens, % V/V

Zaw. włókien w matrycy cementowej % V/V	Zawartość włókien w kompozytach, % V/V przy zawartości mikrosfer			
	bez	20%	40%	60%
0,67	0,67	0,54	0,40	0,27
1,33	1,33	1,06	0,80	0,53
2,67	2,67	2,14	1,60	1,07

Wprowadzając włókna do mieszanki ustalono ich stałą zawartość w matrycy, a mikrosfery traktowano jako wypełniacz. W celu uzyskania maksymalnej jednorodności rozproszczenia włókien w objętości matrycy włókna dozowano w pierwszej kolejności do wody z niewielką ilością cementu, a pozostałe składniki po 30 s mieszania. Właściwości użytych do badań włókien PVA zestawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Wybrane właściwości włókien PVA
TABLE 2. Properties of PVA fibers

Typ	A-8
Długość, mm	6
Średnica, μm	14
Gęstość, g/cm^3	1,30
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	1500
Moduł Younga, GPa	37
Przyczepność do matrycy cementowej	Bardzo dobra



Rys. 1. Mikrosfery przed (a) i po oczyszczeniu na mokro (b), SEM
Fig. 1. Cenospheres before (a) and after wet dust separation (b), SEM

Lekki wypełniacz w postaci mikrosfer dozowano w trakcie mieszania wraz z pozostałą ilością cementu. Mikrosfery w formie, w jakiej są pozyskiwane w elektrowni, stanowią surowiec zanieczyszczony cząstkami popiołu lotnego.

W celu dalszego wykorzystania mikrosfery poddane były procesowi oczyszczania z części stałych metodą mokrą. Użyte w badaniach mikrosfery są pozyskiwane z basenów osadczyczych w elektrowni, więc proces oczyszczania może być prowadzony na etapie ich pozyskiwania. Po płukaniu zawartość zanieczyszczeń nie przekracza 1%. Mikrosfery przed i po procesie oczyszczania metodą mokrą przedstawiono na rysunku 1.

Właściwości mikrosfer podano w tabeli 3. W procesie uszlachetniania metodą flotacji i rozdzielania na separatorach sitowych uzyskuje się stosunkowo czyste mikro-

sfery z dominującą frakcją ziarnową 100÷500 μm . Grubość ścianek mikrosfer zawiera się w przedziale 2÷10 μm , co zwykle nie przekracza 5% średnicy ziaren. Ścianki mikrosfer mają różną grubość w obrębie jednego ziarna, często zaobserwować można zawarte w nich pory kuliste o różnych wymiarach, prawdopodobnie również wypełnione mieszaniną CO_2 i N_2 . Analiza składu chemicznego wskazuje na stosunkowo niską zawartość zanieczyszczeń chemicznych, głównymi składnikami są: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i CaO . Zmienność składu chemicznego mikrosfer w obrębie różnych frakcji ziarnowych nie różni się zasadniczo od zmienności w obrębie jednej frakcji. Ścianki zbudowane są z glinokrzemianowej fazy amorficznej z częściowo wykrystalizowaną fazą mullitu oraz wtrąceniami kwarcu i kalcytu. Zawartość fazy amorficznej zmienia się w granicach 79÷85%, przy czym największy udział obserwuje się dla frakcji grubej. Zawartość mullitu we frakcjach poniżej 0,5 mm zawiera się w przedziale 14,9÷16,5%, natomiast wtrącenia kwarcu i kalcytu nie przekraczają poziomu 3% [12]. Mikrosfery cechują się również wysoką odpornością na działanie zarówno temperatur niskich (zamrażanie-rozmrażanie), jak i wysokich, wykazując trwałość do temperatury 900÷1000°C [13]. Oczyszczone mikrosfery wprowadzono do mieszanki w ilości odpowiednio: 20, 40 i 60% V/V.

TABELA 3. Wybrane właściwości mikrosfer frakcji 0,10÷0,50 mm

TABLE 3. Cenospheres properties from 0.10÷0.50 mm

Gęstość (ścianek), g/cm^3	2,43
Gęstość pozorna, g/cm^3	~0,80
Gęstość nasypowa, g/cm^3	~0,40
Straty prażenia w 900°C, % m/m	< 5,0
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/mK	0,11
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a, cm^2/g	~500

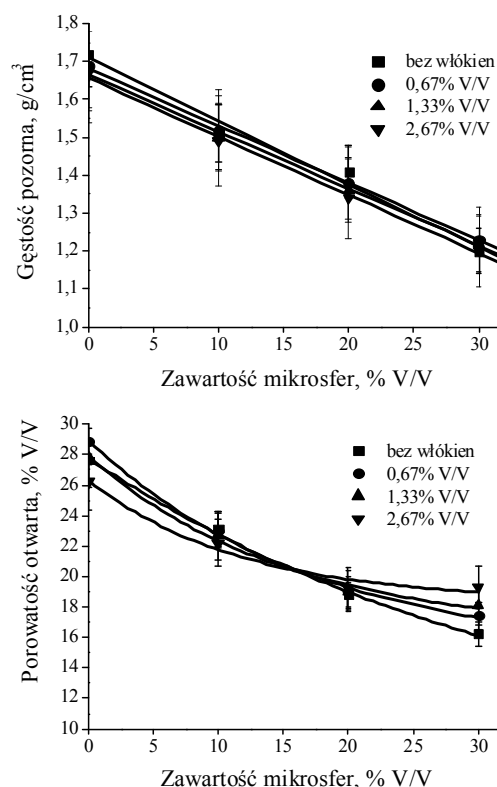
Proces mieszania składników prowadzono przez 3 min, po czym formowano próbki w formie beleczek o wymiarach $25 \times 25 \times 100$ mm. Po rozformowaniu beleczki przechowywano przez 28 dni w wodzie, po czym poddano je badaniom. Oznaczono gęstość pozorną w stanie suchym, całkowitą porowatość otwartą, określając nasiąkliwość, oraz parametry wytrzymałościowe w próbie trójpunktowego zginania. Określono wytrzymałość na zginanie, rozumianą jako wytrzymałość w chwili pierwszego pęknięcia, moduł zniszczenia (wytrzymałość odpowiadającą maksymalnemu naprężeniu przenoszonemu po pęknięciu kruchej osnowy) oraz wskaźniki odporności na kruche pęknięcie I_5 i I_{10} , będące miarą pracy zniszczenia wydatkowanej w procesie zginania kompozytu, przy założonych odkształceniach. Wskaźniki wyznaczono analogicznie do metody zaproponowanej w [14]. Założono stałą prędkość przyrostu odkształcenia na poziomie 0,32 mm/min. Sposób wyznaczania wskaźników przedstawiono na rysunku 2. Wyniki stanowią wartość średnią z 7 oznaczeń.

Przeprowadzono również obserwacje mikroskopowe przełamów próbek w mikroskopie skaningowym ze szczególnym uwzględnieniem strefy kontaktowej mikro-sfera-zaczyn cementowy i włókno-zaczyn cementowy.

WYNIKI

Wyniki badań właściwości kompozytów cementowo-włóknistych z dodatkiem mikrosfer i włókien PVA przedstawiono na rysunkach 2-5. Jedną z podstawowych korzyści wynikających z wprowadzenia lekkiego wypełniacza w postaci mikrosfer jest obniżenie gęstości pozornej kompozytów. Wpływ ich udziału objętościowego w kompozycie na gęstość pozorną pokazano na rysunku 2. Zmiany mają charakter liniowy. Dodatek 60% mikrosfer spowodował obniżenie gęstości pozornej o około 30%. Pozwoliło to uzyskać kompozyty o gęstości pozornej rzędu 1200 kg/m^3 przy zadowalających właściwościach wytrzymałościowych. Wpływ zawartości włókien w badanym przedziale na ten parametr jest pomijalnie mały (w granicach błędu oznaczenia). Efekt obniżenia gęstości pozornej spowodowany zwiększeniem udziału objętościowego wprowadzonych mikrosfer, a tym samym zmniejszeniem udziału zaczynu cementowego z dodatkiem włókien, bezpośrednio przekłada się na poziom porowatości otwartej. Pojedyncze mikrosfery w większości przypadków mają zwartą, gładką powierzchnię ścianek, a stosowana metoda oczyszczania z zanieczyszczeń, polegająca na oddzieleniu sedymentacyjnym cząstek opadających w wodzie, powoduje usuwanie również mikrosfer pękniętych, przełamanych lub z nieciągłą otoczką. Zatem porowatość otwartą, dostępną np. dla penetracji wody w warunkach eksploatacji kompozytu, wiązać można jedynie z zaczynem cementowym.

W miarę wzrostu zawartości mikrosfer następuje obniżenie poziomu porowatości otwartej, przy czym spadek ten sięga 50% wartości bez dodatku mikrosfer, dla kompozytu bez włókien. Dodatek włókien wprowadza dodatkową porowatość otwartą związaną z możliwym występowaniem nieciągłości w strefie kontaktowej włókna-zaczyn [2] oraz nierównomiernym rozmieszczeniem włókien w matrycy. Występuje również efekt napowietrzenia w czasie mieszania składników, zwiększający się w miarę wzrostu zawartości włókien. Zjawisko to zaznacza się dopiero przy dużych udziałach włókien, powyżej 2%.



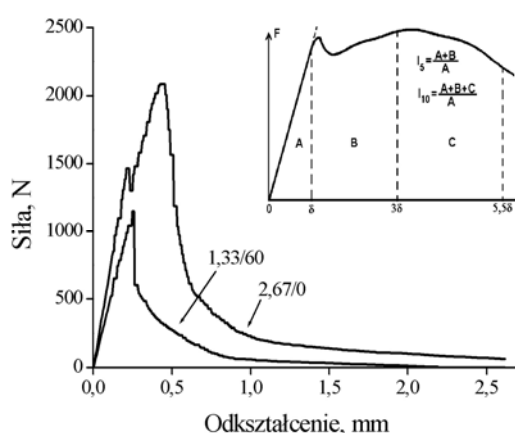
Rys. 2. Zmiana gęstości pozornej oraz porowatości otwartej kompozytów cementowo-włóknistych w funkcji zawartości mikrosfer

Fig. 2. Relative density and total open porosity of fiber reinforced cement composites vs. cenospheres volume

Podstawowe parametry mechaniczne kompozytów wyznaczono w próbie trójpunktowego zginania. Ilość włókien w każdej serii odnosi się do objętości zaczynu cementowego w kompozycie, która była zmienna przy różnych udziałach mikrosfer. Przykładowy przebieg zależności siła zginająca-odkształcenie dla dwóch kompozytów (1,33/60 i 2,67/0) pokazano na rysunku 3. Dla serii 2,67/0, czyli z wprowadzonymi włóknami w ilości 2,67% i bez dodatku mikrosfer, naprężenia przenoszone przez kompozyt po pęknięciu kruchej osnowy są znacznie większe niż wytrzymałość matrycy. W tym przypadku przekroczona została objętość krytyczna włókien, zatem uzyskano efekt wzmocnienia. Dla serii 1,33/60, czyli z 1,33% włókien i 60% mikrosfer, wartość modułu

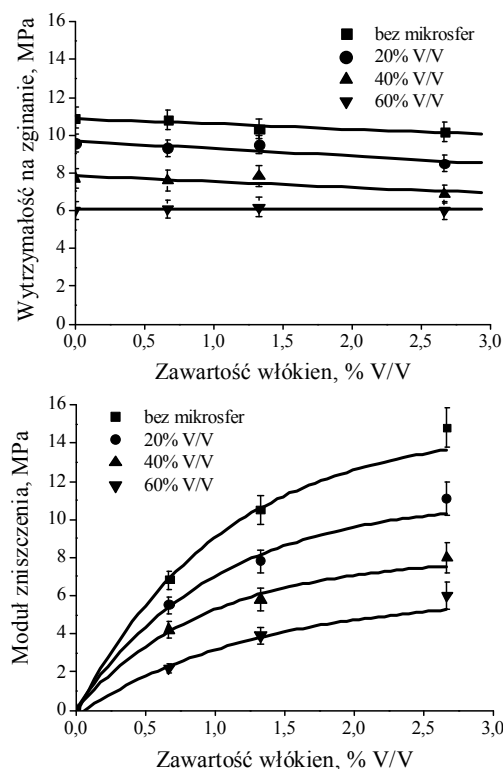
zniszczenia jest o około połowę mniejsza od wytrzymałości na zginanie kruchej matrycy.

Rysunek 4 przedstawia wpływ udziału objętościowego mikrosfer na wartość wytrzymałości na zginanie kompozytu, odpowiadającej pęknięciu kruchej osnowy, oraz wartość modułu zniszczenia, oznaczonego jako wytrzymałość odpowiadająca maksymalnemu naprężeniu przenoszonemu przez kompozyt po pęknięciu kruchej osnowy. Dodatek lekkiego wypełniacza obniża wytrzymałość na zginanie, przy czym dla 60% zawartości mikrosfer spadek ten sięga około 40%. Wpływ ilości włókien jest nieznaczny, przy czym przy większych udziałach zaznacza się efekt związany z wprowadzeniem dodatkowej porowatości (otwartej) poprzez napowietrzanie.



Rys. 3. Przebieg zależności siła-odkształcenie podczas zginania dla wybranych kompozytów oraz sposób obliczania wskaźników odporności na pęknięcie I_5 i I_{10}

Fig. 3. Load-deflection curves for specimens subjected to third-point bending and the method of calculation the toughness indexes

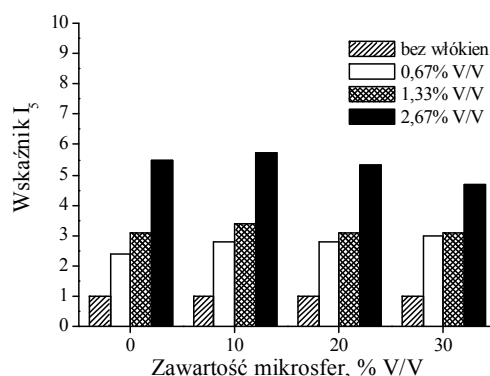


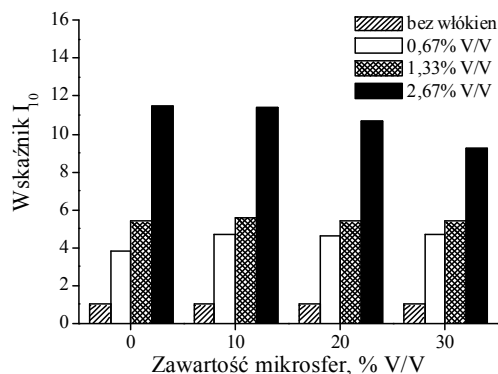
Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie i moduł zniszczenia kompozytów cementowo-włóknistych z dodatkiem mikrosfer w funkcji zawartości włókien w matrycy cementowej

Fig. 4. Flexural strength and modulus of rupture of fiber reinforced cement composites with cenospheres vs. fibers volume

Moduł zniszczenia kompozytów cementowo-włóknistych w znacznym stopniu zależy od ilości wprowadzonych włókien. W przypadku matrycy w postaci zaczynu cementowego bez dodatku mikrosfer wartość modułu zniszczenia przekracza wytrzymałość na zginanie matrycy cementowej przy udziale włókien około 1,5%. Maksymalna wytrzymałość kompozytu na zginanie przekracza o około 30% wartość wytrzymałości matrycy cementowej. Dla kompozytów z dodatkiem mikrosfer efekt wzmocnienia przesunął się w stronę większych udziałów włókien, z uwagi na bezwzględne zmniejszenie zawartości włókien w kompozycie, w wyniku ustalonego stałego stosunku ilości włókien w matrycy cementowej. Przy 60% udziale objętościowym mikrosfer wartości modułu zniszczenia osiągają poziom 5÷6 MPa. Nieliniowy charakter wpływu zawartości włókien na wartość modułu zniszczenia związany jest dodatkowo z różnymi czynnikami, przede wszystkim zaś z trudnością równomiernego rozmieszczenia włókien w przekroju kompozytu oraz z koincydencją obszarów oddziaływania pojedynczego włókna na włókna sąsiednie.

Na rysunku 3 pokazano również zasadę wyznaczania wskaźników odporności na pęknięcie, zgodnie z [14]. Wskaźniki te są obliczane jako stosunek odpowiednich pól pod krzywą naprężenie-odkształcenie, ograniczonych odpowiednią wielokrotnością odkształcenia, odpowiadającego pęknięciu kruchej osnowy.



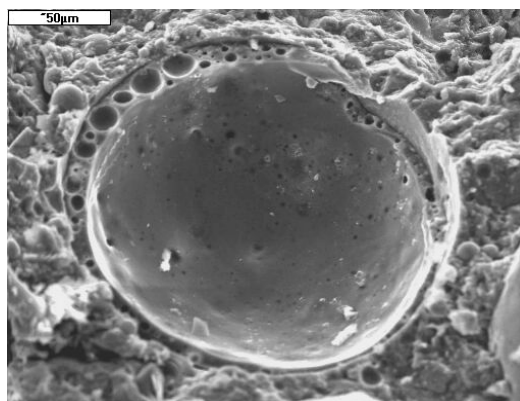


Rys. 5. Wartość wskaźników I_5 i I_{10} kompozytów cementowo-włóknistych w funkcji zawartości mikrosfer

Fig. 5. The I_5 and I_{10} toughness indexes of fiber reinforced cement composites vs. cenospheres volume

Na rysunku 5 przedstawiono wartości obliczonych wskaźników odporności na kruche pękanie I_5 i I_{10} dla badanych serii kompozytów. Wskaźniki te są wygodnym narzędziem umożliwiającym porównywanie efektywności przenoszenia naprężeń przez kompozyt, po pęknięciu kruchej osnowy, jak również są miarą pracy włożonej w proces dekohezji kompozytu. Wskaźnik I_5 wzrasta do poziomu 5÷6 dla maksymalnego udziału włókien, natomiast wskaźnik I_{10} przyjmuje największe wartości rzędu 11÷12 dla kompozytów bez mikrosfer i z mniejszą ich zawartością.

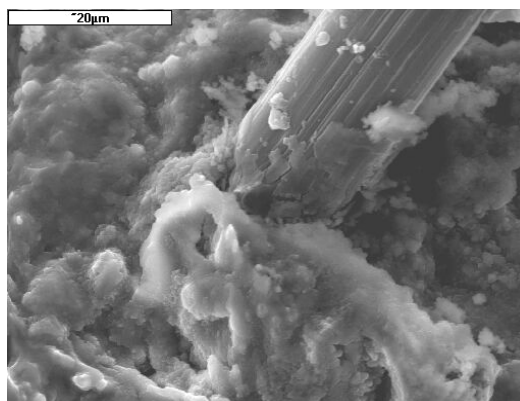
W pracy wykonano również obserwacje mikroskopowe w mikroskopie skaningowym. Na rysunku 6 przedstawiono obrazy SEM powierzchni przełamania próbki. Proces rozprzestrzeniania się spękania prowadzi zarówno do zrywania włókien wprowadzonych do matrycy, jak i niszczenia mikrosfer. Świadczy to o dobrej przyczepności włókien, jak i mikrosfer do matrycy cementowej. Na zdjęciu po prawej są widoczne pory zamknięte wewnątrz ścianki mikrosfery. Energochłonny proces zrywania włókien oraz wyciągania zerwanych włókien pociągają za sobą znaczny wzrost pracy zniszczenia kompozytów.

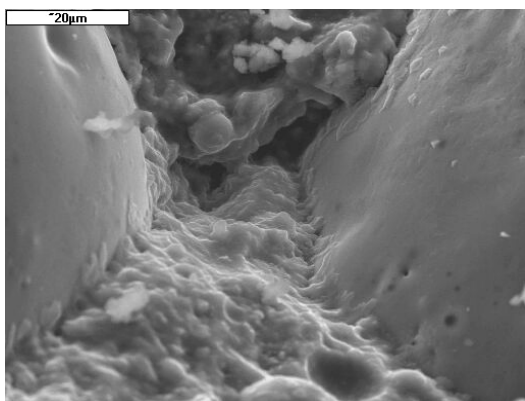


Rys. 6. Powierzchnia próbki po pęknięciu. Widoczne zerwane włókna PVA (a). Przełamana mikrosfera. Widoczne pory zamknięte w ściance mikrosfery (b)

Fig. 6. SEM image of specimen's surface after cracking. Broken PVA fibers are visible (a). Broken cenosphere. Porous structure of the thin-wall of cenosphere (b)

Rysunek 7 przedstawia strefę kontaktową włókno-matryca cementowa oraz mikrosfera-matryca cementowa. Zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku brak jest strefy kontaktowej bogatej w portlandyt, występującej w przypadku kruszywa mineralnego w betonie [2]. W przypadku włókien PVA powiązać to można z brakiem efektu ściany z uwagi na niewielką średnicę włókien, porównywalną ze średnicą ziaren cementu, oraz stosunkowo gładką powierzchnią włókien. W przypadku mikrosfer będzie dominował efekt związany z brakiem porowatości otwartej oraz gładkością ścianek. Obserwuje się natomiast produkty hydratacji cementu w postaci fazy C-S-H, dobrze przylegające do powierzchni włókien polimerowych (rys. 7a), jak i powierzchni mikrosfery (rys. 7b). Wskazuje to na bardzo dobrą współpracę składników kompozytu ze sobą.





Rys. 7. Produkty hydratacji cementu, faza C-S-H przylegająca do powierzchni włókna PVA (a). Strefa kontaktowa mikrosfera-matryca cementowa. Widoczna zwarta faza C-S-H przylegająca do powierzchni ziaren (b)

Fig. 7. The C-S-H phase formed on the PVA fiber's surface (a). The cenosphere-cement matrix interfacial zone. Dense C-S-H phase on the cenosphere surfaces are visible (b)

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dzięki wprowadzeniu lekkiego wypełniacza w postaci mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego w elektrowni można uzyskać kompozyty cementowo-włókniste o znacznie obniżonej gęstości pozornej przy zadowalających parametrach wytrzymałościowych. W procesie niszczenia kompozytu praca wydatkowana jest na utworzenie nowych powierzchni przełamu matrycy, włókien i lekkiego wypełniacza. W przypadku zastosowanych włókien proces ten jest bardzo efektywny, gdyż końcówki włókien, po ich zerwaniu, są wyciągane z matrycy cementowej, co jest dodatkowym efektem, przyczyniającym się do wzrostu pracy zniszczenia kompozytu. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają dobrą współpracę zarówno włókien, jak i mikrosfer z matrycą cementową. Obliczone parametry I_5 i I_{10} oraz wyznaczone wartości modułów zniszczenia wskazują na wysoką efektywność zbrojenia kompozytów cementowo-włóknistych nawet przy stosunkowo dużych udziałach mikrosfer.

LITERATURA

[1] Youjiang Wang, Li V., Backer S., Tensile properties of synthetic fiber reinforced mortar, *Cement and Concrete Composites* 1990, 12, 29-40.

- [2] Pichór W., Dyczek J., Budowa strefy kontaktowej włókno-zaczyn w kompozytach cementowych z włóknami polimerowymi, *Mat. konf. Materiały budowlane - nowe kierunki w chemii i technologii*, AGH, Kraków 1999, 268-283.
- [3] Pichór W., Dyczek J., Early formation of the interfacial zone in FRC with PAN fibers, *Proceedings of the International Symposium Brittle Matrix Composites 5*, Warsaw 1997, 74-79.
- [4] Diamond S., Huang J., The interfacial transition zone: reality or myth? *The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites*, London 1998, 3-39.
- [5] Suryavanshi A.K., Swamy R.N., Development of light-weight mixes using ceramic microspheres as fillers, *Cement and Concrete Research* 2002, 32, 1783-1789.
- [6] Lilkov V., Djabarov N., Bechev G., Kolev K., Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part I. Physical and mechanical properties, *Cement and Concrete Research* 1999, 29, 1635-1640.
- [7] Lilkov V., Djabarov N., Bechev G., Petrov O., Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part II. Hydration products, *Cement and Concrete Research* 1999, 29, 1641-1646.
- [8] Matyszewski T., Bania A., Mickiewicz D., Właściwości be-tonów piaskowych z dodatkiem mikrosfer, *Cement-Wapno-Gips* 1986, 2-3, 53-55.
- [9] Kolay P.K., Singh D.N., Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon, *Cement and Concrete Research* 2001, 31, 539-542.
- [10] Fisher G.L., Chang D.P.Y., Brummer M., Fly ash collected from electrostatic precipitators: Microcrystalline structures and they mystery of the spheres, *Science* 1976, 192, 553-555.
- [11] Matsunaga T., Kim J.K., Hardcastle S., Rohatgi P.K., Crystallinity and selected properties of fly ash particles, *Materials Science and Engineering* 2002, A325, 333-343.
- [12] Pichór W., Petri M., Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika/Ceramics* 2003, 80, 705-710.
- [13] Pichór W., Petri M., Duszak S., Pec M., Odporność termiczna mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika/Ceramics* 2003, 80, 711-716.
- [14] ASTM C1018-97 Test Method for Flexural Toughness and First-Crack Strength of Fiber-Reinforced Concrete.

Recenzent
Lech Czarniecki