

**Waldemar Pichór\*, Agnieszka Różycka**

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

\* Corresponding author. E-mail: pichor@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 25.03.2008

## AUTOKLAWIZOWANE KOMPOZYTY CEMENTOWE Z MIKROSFERAMI GLINOKRZEMIANOWYMI ZBROJONE WŁÓKNAMI WOLLASTONITOWYMI

Przedstawiono wyniki badań lekkich kompozytów cementowych otrzymanych metodą autoklawizacji, w których jako wypełniacz zastosowano mikrosfery glinokrzemianowe, będące ubocznym produktem spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach kotłów energetycznych. Matryca cementowa została zmodyfikowana poprzez dodatek włókien wollastonitowych naturalnych oraz syntetycznych. Włókna syntetyczne otrzymano poprzez obróbkę termiczną xonotlitu, który otrzymano w reakcji CaO i SiO<sub>2</sub>, prowadzonej w warunkach hydrotermalnych w 240°C. Przeanalizowano wpływ ilości oraz rodzaju włókien wollastonitowych na gęstość pozorną, wytrzymałość na zginanie oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ . Gęstość pozorną kompozytów w głównej mierze jest wynikiem wprowadzenia do matrycy cementowej mikrosfer. Nie zaobserwowano istotnego wpływu włókien wollastonitowych na gęstość pozorną. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wytrzymałości na zginanie w stosunku do próbek odniesienia przy zawartości 2% obj. syntetycznych włókien wollastonitowych oraz 6% obj. włókien wollastonitu naturalnego. Uzyskano niewielki wzrost odporności na kruche pękanie kompozytów w stosunku do próbek bez dodatku włókien. Największą wartość współczynnika intensywności naprężeń odnotowano w przypadku dodatku wollastonitu syntetycznego przy zawartości 6% obj. W przypadku próbek z wollastonitem naturalnym zaobserwowano obniżenie wartości  $K_{Ic}$ . Wollastonit syntetyczny otrzymany z xonotlitu jako prekursora może znaleźć zastosowanie jako dodatek zbrojący kompozyty cementowe w ograniczonym zakresie związane z problemem równomiernego rozprowadzania włókien w matrycy.

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

## LIGHTWEIGHT AUTOCLAVED CEMENT BASED COMPOSITES REINFORCED WITH WOLLASTONITE FIBERS

The results of investigation the lightweight cement composite with cenospheres from coal ash reinforced with wollastonite fibres are presented in this paper. Cenospheres are lightweight, thin-walled amorphous 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. The properties of cenospheres make possible to use them either in dry or in wet slurry form. They are potentially interesting filler due to their properties and may be used to lightweight cement based composites production. In this study the volume of cenospheres added to all series of samples were constant and was 65%. Cement matrix of composites were modified by adding different amount of wollastonite fibers (from 0 to 10% vol. respectively). Two kinds of wollastonite were used: natural fibres with different shape and size of crystals and synthetic one. Synthetic wollastonite were obtained from thermal dehydration of xonotlite (calcium silicate hydrate) at 1000°C. Precursor of wollastonite was made by hydrothermal synthesis of SiO<sub>2</sub> and CaO reagents at 240°C for 24 h. The thermal treatment led to phase change of xonotlite to wollastonite fibres with needle-like shape similar to the xonotlite fibres. Samples were formed from cement paste without pressing and after 24 h of hydration at 20°C and 100% RH the composites were autoclaved during hydrothermal process at 180°C for 12 h. The bulk density, flexural strength and stress intensity factor  $K_{Ic}$  of fiber reinforced cement composites with cenospheres vs. fibers volume were investigated. The stress intensity factor were calculated from results obtained during three-point bending test of notched samples. The influence of fibres content on the bulk density of composites are insignificant. Mechanical results show that the major effect of strengthening of composites were about 2% vol. for samples reinforced with synthetic wollastonite and 6% vol. for natural wollastonite fibres. The stress intensity factor increased due to synthetic fibres volume up to 6% vol. The results show that synthetic wollastonite are promising reinforcement for lightweight cement composites but in case of large volume of fibres the main problem is homogenous distribution of fibres.

Keywords: fiber-reinforced cement composites, wollastonite, fibers, cenospheres, mechanical properties

## WPROWADZENIE

Jedną z głównych wad cienkościennych materiałów powłokowych o charakterze konstrukcyjnym, wytwarzanych na bazie spoiwa cementowego, jest ich podatność na kruche pękanie. Pękanie kompozytu rozpoczyna się od defektów matrycy, jakimi są spękania skurczowe pojawiające się w twardniejącym zaczynie cementowym związane z hydratacją cementu. 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 są zaczątkiem późniejszej destrukcji kompozytu poddanego obciążeniu. Istnieje kilka metod zwiększenia odporności na kruche pękanie kompozytów cementowych, wśród których podstawowe znaczenie ma zastosowanie włókien jako dodatku wprowadzanego w fazie mieszania składników. Włókna mają za zadanie mostkować powstające mikrospękania, ograniczając ilość rys oraz ich rozwarście w czasie przenoszenia obciążeń przez kompozyt. Po pęknięciu kruchej osnowy część obciążeń może być przez nie przenoszona, zależnie od ich udziału, rodzaju i mechanizmu niszczenia [1]. Oprócz powszechnie stosowanych włókien organicznych i stalowych, wykorzystywane są również włókna mineralne o różnej budowie i składzie, w tym także naturalne włókna wollastonitowe [2-4]. Oprócz naturalnych włókien wollastonitowych można je również otrzymać z różnych prekursorów mineralnych (np. uwodnionych krzemianów wapnia) w wyniku obróbki termicznej prowadzącej do przemiany fazowej [5].

Wykorzystanie mikrowłókien ma szczególne znaczenie w przypadku lekkich kompozytów, gdzie ilość matrycy spajającej jest ograniczona ze względu na oczekiwaną niską gęstość pozorną kompozytu, a co za tym idzie - możliwie dużą zawartość wypełniacza. Przy wystarczająco dużej ilości włókien następuje efekt wzmocnienia kompozytu, kiedy to wytrzymałość po pęknięciu kruchej matrycy (tzw. moduł zniszczenia lub wytrzymałość resztkowa) przewyższa wytrzymałość samej 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 pracy zniszczenia takiego kompozytu, w warunkach statycznego i dynamicznego obciążenia, oraz wzrost wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ .

W celu obniżenia gęstości pozornej 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, pozyskiwane jako

uboczny produkt spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach kotłów energetycznych. Mikrosfery mają gęstość pozorną około  $0,8 \text{ g/cm}^3$  i zbudowane są z amorficznej fazy glinokrzemianowej, tworząc sferyczne cząstki z niewielkim udziałem wtrąceń krystalicznych [6-9]. Dzięki dobrej przyczepności do matrycy cementowej mikrosfery z powodzeniem mogą być stosowane jako wypełniacz kompozytów cementowych, obniżając ich gęstość pozorną, współczynnik przewodzenia ciepła oraz zmniejszając nasiąkliwość wodną [10-14].

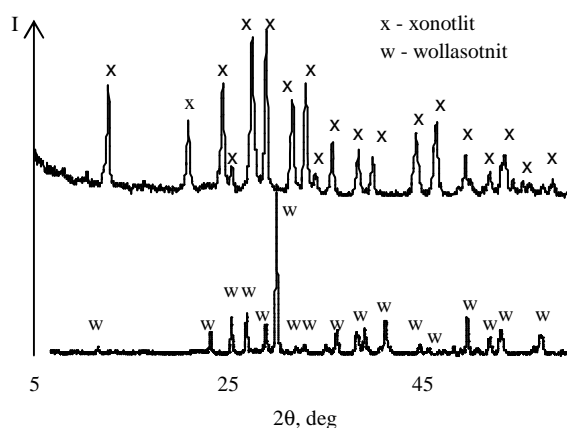
W pracy przedstawiono wpływ zawartości włókien wollastonitowych naturalnych i syntetycznych (otrzymanych poprzez obróbkę termiczną xonotlitu) na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych z 30% udziałem wagowym mikrosfer (65% obj.). Kompozyty otrzymywano metodą autoklawizacji w atmosferze pary wodnej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ . Wprowadzenie włókien wollastonitowych do matrycy cementowej lekkich kompozytów daje możliwość uzyskania materiałów izolacyjno-konstrukcyjnych o polepszonych parametrach wytrzymałościowych.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W ramach pracy wykonano serie kompozytów z 30% wag. dodatkiem mikrosfer glinokrzemianowych, co stanowi około 65% obj. matrycy cementowej. Skład chemiczny mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla niezależnie od źródła pozyskiwania niewiele się zmienia ( $\text{SiO}_2 - 50\pm 6\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\pm 4\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1\pm 6\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O} - 1\pm 4\%$ ,  $\text{CaO} < 2,5\%$ ,  $\text{MgO} < 2,5\%$ ) [15]. W pracy zastosowano mikrosfery o uziarnieniu nieprzekraczającym 0,3 mm, przy czym dominującą frakcją (około 85%) stanowiły mikrosfery o średnicy zawierającej się w przedziale  $0,063\pm 0,25 \text{ mm}$ .

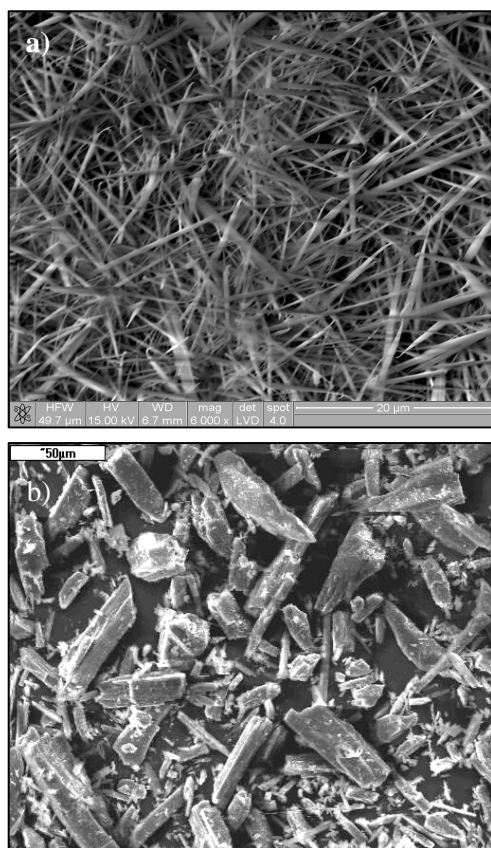
Jako mikrozbrojenie zaczynu cementowego wykorzystano naturalne włókna wollastonitowe oraz wollastonit syntetyczny, otrzymany poprzez wypał włókien xonotlitu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 2 h. Użyty do badań xonotlit otrzymano w wyniku autoklawizacji mieszaniny wodorotlenku wapnia i żelu krzemionkowego przy stosunku molowym  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  równym 1 w atmosferze pary nasyconej w temperaturze  $240^\circ\text{C}$  przez 24 h. Skład fazowy określony metodą dyfrakcji rentgenowskiej prekursora wollastonitu - xonotlitu oraz otrzymanego w wyniku obróbki termicznej w  $1000^\circ\text{C}$  wollastonitu przedstawiono na rysunku 1.

Otrzymany wollastonit syntetyczny cechuje się cienkimi i stosunkowo długimi włóknami (o długości około  $15 \mu\text{m}$ ) i w porównaniu z użytym wollastonitem naturalnym posiada znacznie większą smukłość i jednorodność. Przykładowy pokrój kryształów wollastonitu syntetycznego otrzymanego z xonotlitu i wollastonitu naturalnego przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Dyfraktogramy xonotlitu i wollastonitu otrzymanego przez dehydratację xonotlitu

Fig. 1. The XRD analysis of xonotlite and wollastonite obtained from dehydration of xonotlite



Rys. 2. Obraz mikroskopowy SEM włókien wollastonitowych: a) wollastonit syntetyczny, b) wollastonit naturalny

Fig. 2. SEM observations of used wollastonite: a) synthetic wollastonite, b) natural wollastonite

Zawartość włókien wollastonitowych w kompozycie wynosiła odpowiednio 2, 6 i 10% obj. dla obu rodzajów włókien w stosunku do zaczynu cementowego spajającego mikrosfer. Wykorzystano cement typu CEM II/B-V 32,5R. Z uwagi na znaczne pogorszenie właściwości reologicznych i brak możliwości stosowania metody formownia przez prasowanie spowodowany obecnością lekkiego wypełniacza w przypadku większych ilości

wollastonitu (szczególnie przy 10% zawartości) zwiększono współczynnik wodno-cementowy w/c z 0,35 maksymalnie do 0,50, zachowując stałą plastyczność masy przy formowaniu. W celu ograniczenia ilości wody zastosowano superplastyfikator polikarboksylanowy w ilości 1% wag. w stosunku do cementu. Skład próbek przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Skład kompozytów  
TABLE 1. Composition of samples

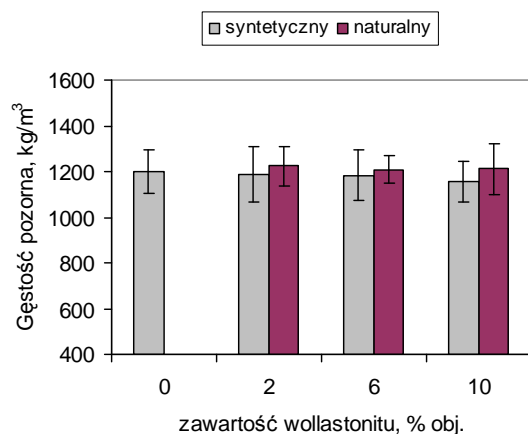
Nazwa próbki	Zawartość mikrosfer % obj.	Zawartość wollastonitu % obj.	w/c
0	65	-	0,35
2N	65	2	0,35
6N	65	6	0,36
10N	65	10	0,40
2S	65	2	0,35
6S	65	6	0,40
10S	65	10	0,50

N - wollastonit naturalny, S - wollastonit syntetyczny

Tak przygotowane próbki dojrzewały w warunkach 100% RH i 20°C przez 24 h. Po tym czasie kompozyty poddano autoklawizacji w atmosferze pary wodnej w temperaturze 180°C przez 12 h. Otrzymane próbki w formie beleczek o wymiarach 100×10×10 mm poddano badaniom niszczącym w maszynie wytrzymałościowej QCTech 508 w próbie trójpunktowego zginania przy prędkości odkształcania 0,5 mm/min. Wyznaczono wytrzymałość na zginanie oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ . Wartość współczynnika  $K_{Ic}$  obliczono, korzystając z prac [16, 17]. W tym przypadku wykorzystano próbki z karbem wykonanym w taki sposób, aby stosunek głębokości do wysokości próbki wynosił około 0,25. Próbki przed badaniem wysuszone do wilgotności ustabilizowanej.

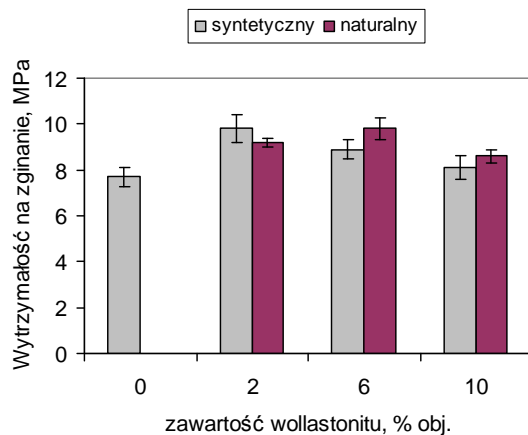
## WYNIKI

Na rysunku 3 przedstawiono zmianę gęstości pozornej kompozytów dla badanych próbek w funkcji udziału wollastonitu. Wyznaczona gęstość pozorna kompozytów nie różni się zasadniczo i nie przekracza poziomu błędów oznaczenia. Podstawowym czynnikiem wpływającym na obniżenie gęstości pozornej jest dodatek mikrosfer glinokrzemianowych. Zauważalna tendencja nieznacznego spadku gęstości w funkcji dodatku włókien wollastonitowych zaznacza się jedynie ze względu na zwiększenie wskaźnika w/c w porównaniu do próbki bez dodatku włókien (wzrost porowatości), lecz jest on częściowo kompensowany ze względu na większą gęstość wollastonitu w stosunku do gęstości pozornej stwardniałego zaczynu cementowego.



Rys. 3. Gęstość pozorna kompozytów w funkcji zawartości wollastonitu  
Fig. 3. Bulk density of composites vs. wollastonite fibers volume

Rysunek 4 przedstawia zmianę wytrzymałości na zginanie próbek kompozytów w funkcji ilości wollastonitu. Dla próbek z wollastonitem naturalnym maksymalne zwiększenie wartości wytrzymałości na zginanie uzyskano dla zawartości 6% obj., natomiast dla próbek z wollastonitem syntetycznym maksimum to przypada na 2%. Efekt wzrostu wytrzymałości jest częściowo zredukowany przez zwiększony współczynnik wodno-cementowy z uwagi na możliwość formowania plastycznej masy. Konsekwencją zwiększonego współczynnika wodno-cementowego jest zwiększona porowatość matrycy po stwardnieniu cementu.



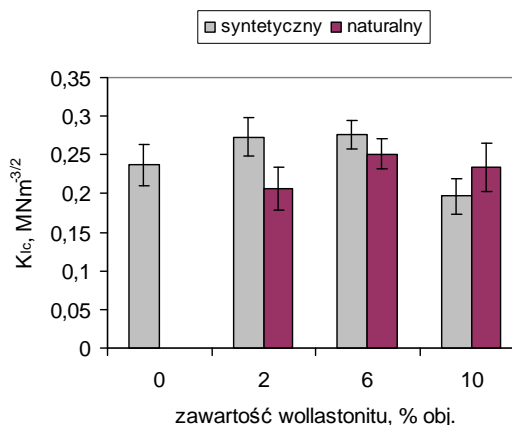
Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów w funkcji zawartości wollastonitu

Fig. 4. Flexural strength of composites vs. wollastonite fibers volume

W przypadku próbek z 10% zawartością wollastonitu uzyskano podobne wartości wytrzymałości co dla próbek bez dodatku. Tę małą efektywność zbrojenia można powiązać z bardzo dużymi trudnościami związanymi z rozprowadzeniem włókien o tak rozwiniętej powierzchni jak wollastonit syntetyczny w matrycy cementowej bez stosowania specjalnych zabiegów technologicznych. Nawet zwiększenie współczynnika w/c z wartości 0,35 do 0,50 (co przy stosowaniu efektywnego superplastifikatora jest bardzo dużą wartością) nie pozwoliło na

jednorodne rozprowadzenie włókien w matrycy cementowej. Dalsze zwiększanie w/c związane byłoby z dużym wzrostem porowatości, a co za tym idzie - spadkiem wytrzymałości matrycy znacznie większym niż korzyść związana z wprowadzeniem włókien.

Na rysunku 5 przedstawiono zmianę krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  wyznaczonego w próbie trójpunktowego zginania próbek z karbem. Wzrost wartości  $K_{Ic}$  uzyskano jedynie dla próbek z wprowadzonym wollastonitem syntetycznym do matrycy cementowej w mniejszych ilościach. Wollastonit naturalny o znacznie zróżnicowanym pokroju ziaren, o dużej zawartości ziaren nieregularnych zadziałał jak osłabienie matrycy, wprowadzając nieciągłości prawdopodobnie w obszarze granic międzyfazowych. Zaobserwowano również efekt analogiczny jak w przypadku wytrzymałości na zginanie związany z podwyższeniem porowatości (większy współczynnik w/c) i niejednorodnym rozmieszczeniem włókien w matrycy.



Rys. 5. Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  w funkcji zawartości wollastonitu

Fig. 5. Stress intensity factor of composites vs. wollastonite fibers volume

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wykorzystania wollastonitu syntetycznego do zwiększenia wytrzymałości i odporności na kruche pękanie lekkich płyt cementowych z mikrosferami glinokrzemianowymi otrzymywanymi metodą autoklawizacji można stwierdzić, że:

- uzyskano wzrost wytrzymałości na zginanie o około 20% w stosunku do próbek odniesienia przy 2% obj. syntetycznych włókien wollastonitowych. Dalsze zwiększanie udziału włókien bez stosowania specjalnych zabiegów prowadzących do uzyskania dobrej homogenizacji włókien w matrycy cementowej jest nieefektywne,
- uzyskano niewielki wzrost odporności na kruche pękanie kompozytów (wyrażonej krytycznym współczynnikiem intensywności naprężeń) w stosunku do próbek bez dodatku. W przypadku próbek z wollastonitem naturalnym zaobserwowano obniżenie war-

tości  $K_{Ic}$ . Wpływ wollastonitu na wartość  $K_{Ic}$  jest maskowany przez zwiększoną porowatość związaną z większym współczynnikiem w/c w stosunku do próbki odniesienia,

- wollastonit syntetyczny otrzymany w formie włóknistej z prekursora xonotlitowego może znaleźć zastosowanie jako dodatek zbrojący kompozyty cementowe w ograniczonym zakresie. Wprowadzenie większych ilości wollastonitu syntetycznego do matryc o dużej lepkości związane będzie zapewne z koniecznością pokonania trudności technologicznych prowadzących do równomiernego rozprowadzenia włókien w matrycy, szczególnie w przypadku kompozytów ze znacznymi zawartościami lekkich wypełniaczy.

### Podziękowania

*Praca finansowana w ramach projektu badawczego MNiI Nr N506 1597 33.*

### LITERATURA

- [1] Youjiang Wang, Li V., Backer S., Tensile properties of synthetic fiber reinforced mortar, *Cement and Concrete Composites* 1990, 12, 29-40.
- [2] Low N.M.P., Beaudoin J.J., Mechanical Properties of High Performance Cement Based Binders Reinforced with Wollastonite Micro-Fibres, *Cement and Concrete Research* 1992, 22, 981-989.
- [3] Yiping Ma, Beirung Zhu, Muhua Tan, Properties of ceramic fiber reinforced cement composites, *Cement and Concrete Research* 2005, 35, 296-300.
- [4] Beaudoin J.J., Ping Gu, Lin W., Flexural behavior of cement systems reinforced with high aspect ratio aragonite microfibres, *Cement and Concrete Research* 1996, 26, 1775-1777.
- [5] Janiec A., Dyczek J., Charakterystyka wollastonitu otrzymanego z xonotlitu i tobermorytu, *Ceramika/Ceramics* 2008, 103/2, 1223-1228.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Pichór W., Petri M., Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Ceramika/Ceramics* 2003, 80, 705-710.
- [10] Matyszewski T., Bania A., Mickiewicz D., Właściwości betonów piaskowych z dodatkiem mikrosfer. *Cement-Wapno-Gips* 1986, 2-3, 53-55.
- [11] 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.
- [12] Suryavanshi A.K., Swamy R.N., Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers, *Cement and Concrete Research* 2002, 32, 1783-1789.
- [13] Pichór W., Petri M., Właściwości kompozytów cementowo-włóknistych dodatkiem mikrosfer, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 11, 319-325.
- [14] Pichór W., The interfacial transition zone between filler and matrix in cement based composites with cenospheres, *Kompozyty (Composites)* 2006, 6, 3, 71-76.
- [15] Pichór W., Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer glinokrzemianowych powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Materiały Ceramiczne* 2005, 4, 160-165.
- [16] Wnuk M.P., *Podstawy mechaniki pękania*, SU 585, Wyd. AGH, Kraków 1977.
- [17] Higgins D.D., Bailey J.E., Fracture measurements of cement paste, *Journal of Materials Science* 1976, 11, 1995-2003.