

Marek Petri

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland
Corresponding author. E-mail: petri@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 10.02.2010

ALKALICZNIE AKTYWOWANE KOMPOZYTOWE SPOIWA MINERALNE. GRANICA KONTAKTOWA POMIĘDZY STAŁĄ A STWARDNIAŁYM ZACZYNEM

Alkaliczna aktywacja cementów mieszanych zawierających w swoim składzie żużel wielkopieczowy lub/i popiół lotny jest jedną z metod otrzymywania spoiw specjalnych. Podobnie jak w przypadku betonów tradycyjnych, budowa granicy międzyfazowej pomiędzy stwardniałym zaczynem a kruszywem lub stałą istotnie wpływa na własności otrzymanych z ich zastosowaniem zapraw i betonów. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki mikroskopowych obserwacji i mikroanaliz (SEM, EDS, BSE) strefy kontaktowej stal zbrojeniowa-stwardniały alkalicznie aktywowany zaczyn. Stwierdzono, że w przeciwieństwie do powszechnie przyjętych dla konwencjonalnych betonów modeli w badanej strefie kontaktowej nie zauważono występowania strefy o podwyższonej porowatości ani warstwy krystalicznego portlandytu. Na granicy stal-zaczyn stwierdzono występowanie zbitej mieszaniny faz C-S-H i N-A-S-H, wzbogaconych dodatkowo o jony żelaza, co może świadczyć o chemicznym charakterze tego połączenia. Badania mechaniczne (pull-out test) zdają się potwierdzać powyższą tezę.

Słowa kluczowe: popiół lotny, żużel granulowany, alkaliczna aktywacja, kompozytowe spoiwa mineralne, granica międzyfazowa, efekt pull-out

ALKALI ACTIVATED COMPOSITE MINERAL BINDERS. INTERFACIAL TRANSITION ZONE STEEL-HARDENED CEMENT PASTE

Alkaline activation of blended cements containing of slag or/and fly ash is one of the new methods of special binders production. Similarly as in the case of traditional concrete, the interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate or steel strongly influences the mechanical and transport properties of mortar and concrete. This paper presents the results of a mechanical investigation (pull-out test) and microscopic observation of steel-hardened alkali activated cement paste (AAHCP) zone contact.

In presented investigation, composite mineral binder consists of: 15% Portland cements CEM I 42, 5, 15% granulated blast furnace slag and 70% fly ash. As alkaline activator, sodium water glass with silicate modulus $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.5$ were used. The two type of samples were prepared, the first for microscopic analyses of ITZ (AAHCP containing commercial steel fibers), and the second (for pull - out test) - concrete cubes (100x100x100) with steel rods ($\phi = 6.15$ mm, a slight surface) anchorage in matrix. The steel rods were pulled out from concrete matrix with a displace constants displacement velocity 0.5 mm/min. Backscattered electron images (BSE) obtained by scanning electron microscope and EDS microanalyses were used to characterize the ITZ microstructure. Results obtained for the sodium water glass activated mineral composite binder shows, that in the opposite to steel-portland cement paste system, the zone of increased porosity and crystalline $\text{Ca}(\text{OH})_2$ layer was no observed. On the point of contact (steel-AAHCP) the dense mixed phase, C-S-H and N-A-S-H were identified. Also were observed the increase of amounts a Fe ions in described contact zone, especially on the binder hydration products side. It can suggest that connection of steel-AAHCP have a chemical character.

The analyzing of stress-strain curves in the pulling out process of steel rods, from a concrete made of alkaline activated binder and compared PC concrete matrix confirms this thesis. In the case where AASC were used, the shear strength of the steel AAHCP bond were about twice more high than in the case of compared portland cement concrete.

Keywords: fly ash, granulated blast-furnace slag, alkaline activation, solid, composite mineral binders interfacial transition zone, pull-out effect

WSTĘP

Konieczność utylizacji ubocznych produktów występujących przy produkcji energii i stali jest jedną z przyczyn poszukiwań możliwości ich zastosowania

w przemyśle materiałów wiążących [1, 2]. Również regulacje Unii Europejskiej wprowadzające ograniczenia dotyczące emisji CO_2 stały się kolejnym czynni-

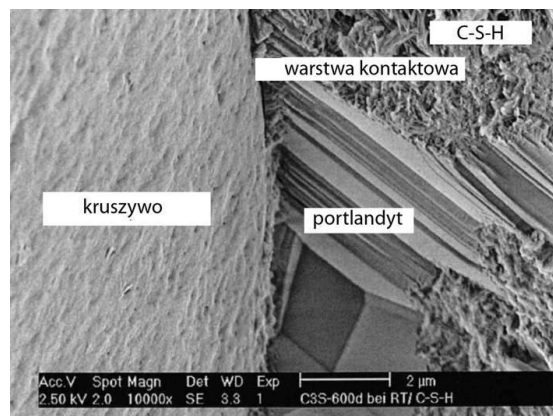
kiem przyspieszającym i zachęcającym do badań nad spoiwami zawierającymi niewiele lub niezawierającymi w ogóle cementu portlandzkiego. Należy bowiem pamiętać, że w procesie wypału klinkieru do atmosfery emitowany jest nie tylko CO_2 , będący produktem spalania paliwa, lecz również CO_2 wytwarzane jako produkt dekarbonatyzacji skał węglanowych (łącznie około 0,75 tony CO_2 na 1 tonę klinkieru). Liczne badania prowadzone na świecie i w Polsce [3-5] doprowadziły do sytuacji, że dotychczas uznawane za odpad zarówno żużle wielkopiecowe, jak i popioły lotne, pochodzące ze spalania węgla kamiennego w paleniskach konwencjonalnych, stały się cenionym, a obecnie deficytowym składnikiem stosowanym do produkcji cementów. Poszukiwania materiałów, które mogą zostać użyte jako materiały wiążące, doprowadziły do odkrycia, że materiały niewykazujące właściwości hydraulicznych zmieszane z odpowiednimi aktywatorami twardnieją, dając wytrzymałe tworzywo [6-8]. Takimi materiałami mogą być na przykład mielone żużle wielkopiecowe i popioły lotne. Jedną z metod uaktywnienia ich wiążących właściwości jest aktywacja za pomocą roztworów alkalicznych.

Współdziałanie spoiw z innymi powszechnie stosowanymi składnikami betonu, takimi jak: piasek, kruszywa i stal zbrojeniowa oraz mikrozbrojenie w postaci włókien, jest kluczowym zagadnieniem, decydującym o właściwościach i trwałości uzyskanych z ich zastosowaniem betonów. Z tych względów szczególnie istotne stają się badania dotyczące budowy granicy międzyfazowej pomiędzy stwardniałym zaczynem a wyżej wymienionymi pozostałymi składnikami betonu. Mimo wieloletnich badań prowadzonych dla betonów, gdzie jako spoiwo stosowano cementy portlandzkie, budowa strefy kontaktowej wciąż budzi kontrowersje. W najczęściej cytowanych w literaturze modelach [9, 10] podkreśla się jej złożony i niejednorodny charakter. Wyróżnia się warstwę podwójną o grubości kilku mikrometrów złożoną z portlandytu i warstewki fazy C-S-H (rys. 1). Następnie stwierdza się występowanie strefy zwiększonej porowatości w stosunku do zaczynu oddalonego od kruszywa. Pojawiły się również prace, w których nie stwierdzono występowania portlandytu w pobliżu kruszywa niereaktywnego (rys. 2) [11], szczególnie dla betonów o niskim współczynniku woda/cement, zawierających pucolany lub/i aktywną krzemionkę.

Model budowy granicy kontaktowej zaczyn cementowy-stal zbrojeniowa [13, 14] zasadniczo nie odbiega od opisanych powyżej. Również wyróżnia się w nim krystalizującą na stali warstwę portlandytu i strefę podwyższonej porowatości.

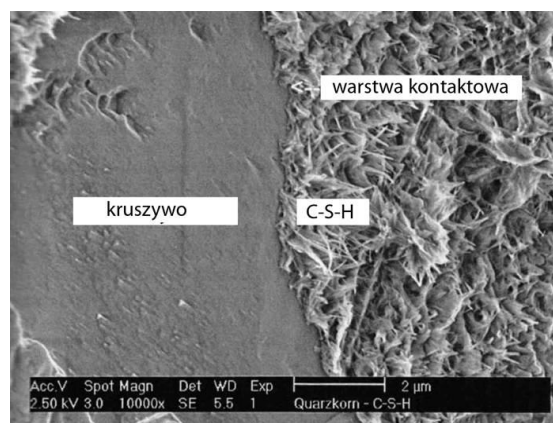
Niewiele opublikowano prac opisujących granicę międzyfazową występującą w betonach produkowanych ze spoiw aktywowanych alkalicznie [16]. Shi [15] i Atkinson [17], analizując strefę kontaktową między piaskiem kwarcowym a aktywowanym sodowym szkłem wodnym spoiwem na bazie żużla wielkopieco-

wego, nie zaobserwowali w niej obszarów o podwyższonej porowatości ani koncentracji portlandytu na powierzchni ziaren kruszywa.



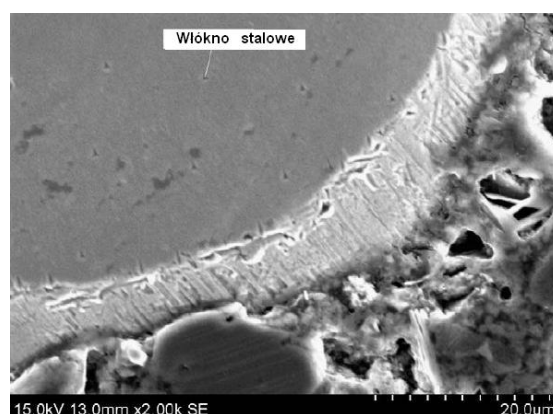
Rys. 1. Granica kruszywo-zaczyn [12]

Fig. 1. ITZ aggregate-cement paste



Rys. 2. Granica kruszywo-zaczyn [12]

Fig. 2. ITZ aggregate-cement paste



Rys. 3. Granica wł. stalowe-zaczyn [13]

Fig. 3. ITZ steel fiber-cement paste

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Charakterystyka stosowanych materiałów

W ramach pracy wykorzystano kompozytowe spoiwo mineralne składające się z cementu CEM I 42,5 R,

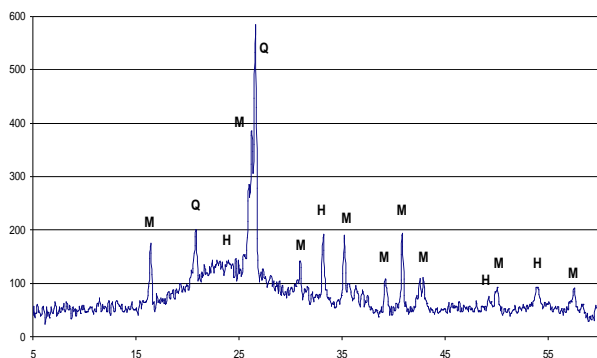
mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego oraz popiołu lotnego. Skład spoiwa: 15% wag. cement portlandzki CEM I 42,5 R, 15% żużel wielkopieczowy, 70% popiół lotny.

Wykorzystywany w pracy popiół pochodził z paleńska konwencjonalnego z Elektrowni w Opolu. Skład chemiczny i fazowy oraz powierzchnia właściwa popiołu i żużla granulowanego zostały przedstawione w tabeli 1 oraz na rysunkach 4 i 5.

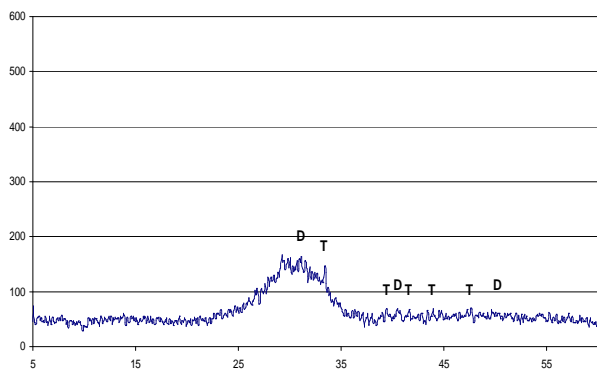
TABELA 1. Charakterystyka popiołu lotnego i żużla granulowanego

TABLE 1. Characteristic of fly ash and granulated blast-furnace slag

Pow. wł. wg Blaine'a cm ² /g	2700	4410
Strata praż. 1080°C/1h	1,9	0,50
SiO ₂	52,15	36,84
Fe ₂ O ₃	6,28	1,00
Al ₂ O ₃	25,22	7,8
TiO ₂	1,14	0,42
CaO	4,20	45,75
MgO	2,53	4,57
SO ₃	0,34	0,27
Σ	93,76	97,15



Rys. 4. Skład fazowy popiołu: M - mullit, Q - kwarc, H - hematyt
Fig. 4. XRD analysis of fly ash: M - mullite, Q - quartz, H - hematite



Rys. 5. Skład fazowy żużla granulowanego: D - dolomit, T - krzemian magnezowo-wapniowy

Fig. 5. XRD analysis of granulated blast-furnace slag: D - dolomite, T - tricalcium magnesium orthosilicate

Jako alkaliczny aktywator zastosowano szkło wodne sodowe o module krzemianowym SiO₂/Na₂O = 1,5.

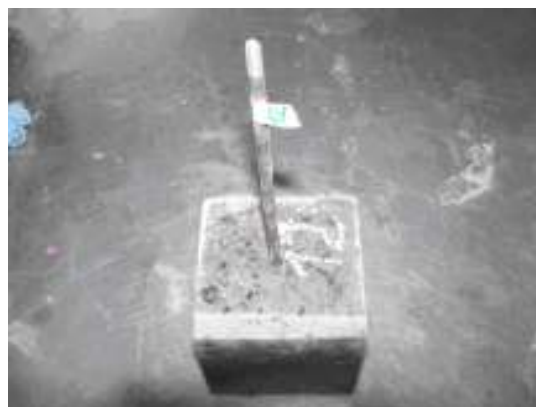
Przygotowanie próbek

Kompozytowe spoiwo mineralne mieszano z alkalicznym aktywatorem w ilości 5% wag. aktywatora w przeliczeniu na Na₂O w stosunku do masy spoiwa. Stosunek r/s zaczynu (r = alkaliczny aktywator + woda; s = spoiwo) został przyjęty na poziomie 0,55. W trakcie mieszania do zaczynu dodawano komercyjnych włókien stalowych przeznaczonych do mikrozbrojenia betonu, a następnie formowano próbki metodą odlewania. Po 28 dniach pielęgnacji w warunkach naturalnych przeprowadzono obserwacje mikroskopowe SEM oraz analizę pierwiastkową EDS na zglądach i przełamach. Prowadzono również obserwacje obrazów generowanych przez elektrony wstecznie rozproszone (BSE, zglądy).

Badania na wyciąganie stalowego pręta ze stwardniałego betonu („pull - out” test) przeprowadzono na betonach zawierających alkalicznie aktywowane spoiwo (AASC) oraz na betonie porównawczym, gdzie spoiwem był cement portlandzki CEM I 42,5 R (tab. 2). W tym celu zaformowano próbki sześciennie o boku 100 mm (po 6 dla każdego rodzaju betonu), w których zatopiono na głębokość 35 mm gładkie stalowe pręty o średnicy 6,15 mm (rys. 6). Badania wykonano po 28-dniowym dojrzewaniu próbek w warunkach normalnych, przy szybkości odształcania 0,5 mm/min.

TABELA 2. Receptura i własności stosowanych betonów
TABLE 2. Recipe and properties of concretes

Rodzaj spoiwa	AASC	CEM I	
Spoivo	kg/m ³	370	285
Piasek	kg/m ³	604	635
Kruszywo 2/8	kg/m ³	520	550
Kruszywo 8/16	kg/m ³	520	550
Aktywator alkaliczny	kg/m ³	170	
Woda	kg/m ³	33	178
Plastyfikator	kg/m ³	5,6	2
Wytrzymałość Rs 28 dni	MPa	47,5	50,3

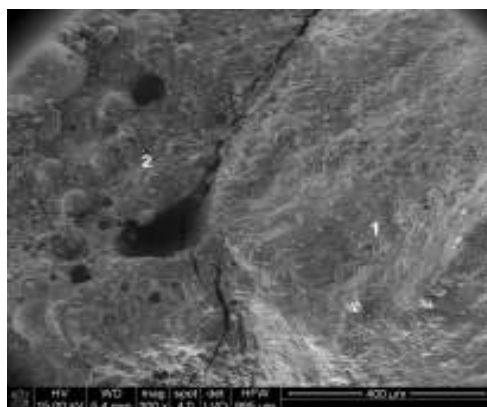


Rys. 6. Próbką do badań pull - out

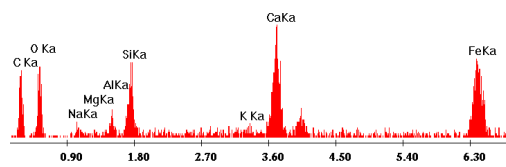
Fig. 6. Sample for pull - out test

Na rysunku 7 obserwujemy strefę kontaktu stwardniałego zaczynu AASC (p. 2) i stalowego włókna pokrytego ściśle do niego przylegającymi produktami hydratacji (p. 1). Wzdłuż granicy jest wyraźnie widoczne mikrospeknięcie, powstałe prawdopodobnie na skutek skurczu wysychania. Na obszarze zajmowanym przez zaczyn są widoczne kuliste, nieprzereagowane ziarna popiołu. Produkty hydratacji to przypuszczalnie mieszanina faz: C-S-H (wzbogaconej w glin i magnez) oraz N-A-S-H. Materia pokrywająca stalowe włókno to zbita mieszanina ww. faz, produktów hydratacji.

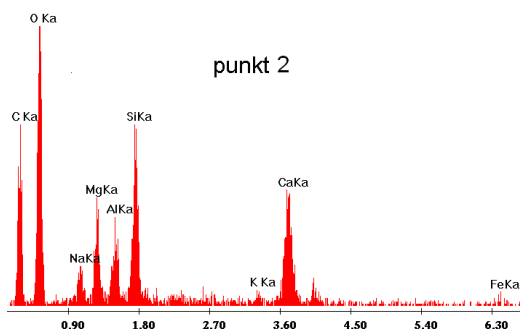
Obserwacje i mikroanalizy rentgenowskie prowadzono z zastosowaniem widma elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).



punkt 1



punkt 2

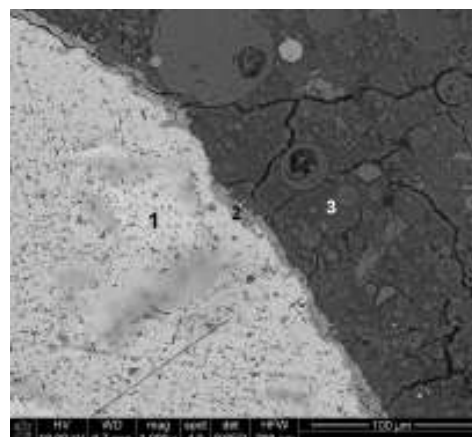


Rys. 7. Analiza SEM/EDS granicy włókna stalowego i stwardniałego alkalicznie aktywowanego zaczynu

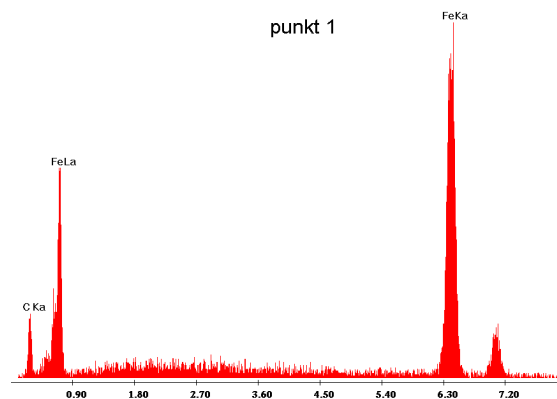
Fig. 7. SEM/EDS analysis ITZ of steel fiber and hardened AASC paste

Na rysunku 8 wyraźnie wyróżniają się dwa obszary, jasny to włókno stalowe (p. 1), ciemny to alkalicznie aktywowany zaczyn (p. 3). Zaczyn ściśle przylega do stali, nie widać stref o podwyższonej porowatości. Na granicy włókno-zaczyn nie obserwuje się obszarów wzbogaconych w jony wapniowe. Tworzy ją natomiast zbita faza C-S-H wzbogacona o glin i sól. Z analizy EDS wynika, że zaczyn reaguje ze stalą (p. 2), na co

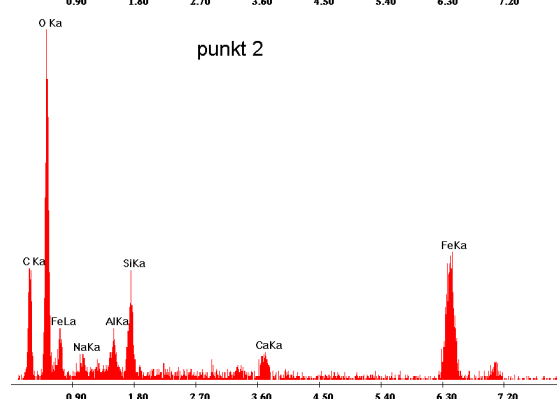
wskazuje wysoka obecność żelaza, zaś niska zawartość składników fazy CSH. Widoczne są również spękania skurczowe i nieprzereagowane ziarna popiołu.



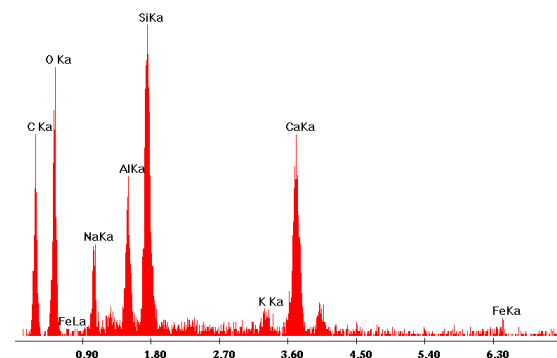
punkt 1



punkt 2

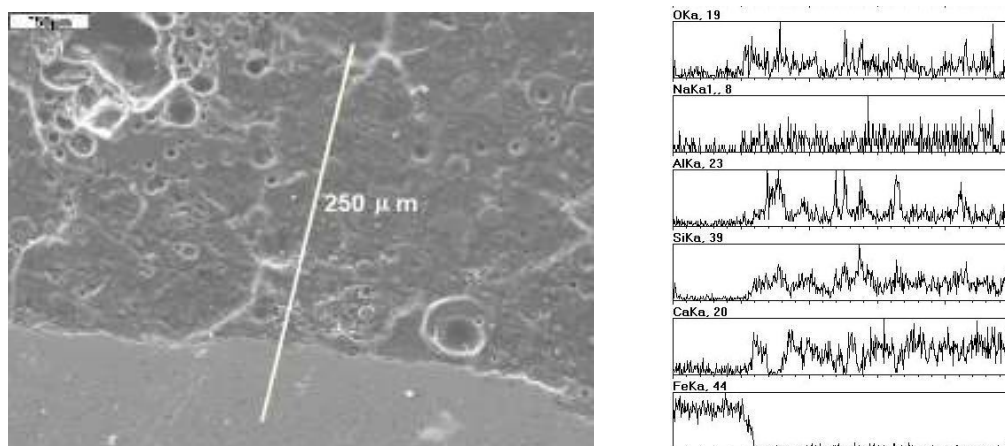


punkt 3



Rys. 8. Obraz BSE strefy kontaktowej

Fig. 8. Interfacial transition zone, BSE image



Rys. 9. Mikrofotografia SEM z analizą liniową EDS granicy kontaktowej stal-alkalicznie aktywowany zaczyn

Fig. 9. Line scan SEM/EDS analyses ITZ of steel-AASC

Liniowa rentgenowska mikroanaliza chemiczna SEM/EDS wskazuje na występowanie fazy CSH na granicy zaczyn-stal. Faza ta wzbogacona jest w jony sodu pochodzące z alkaliów i glinu z popiołu lotnego. Widać także pewną zawartość żelaza.

W tabeli 3 oraz na rysunkach 10 i 11 zaprezentowano wyniki testu (średnie, $N = 6$) wyciągania stalowego pręta z betonowej matrycy dla betonu ze spoiwem aktywowanym alkalicznie i betonu porównawczego.

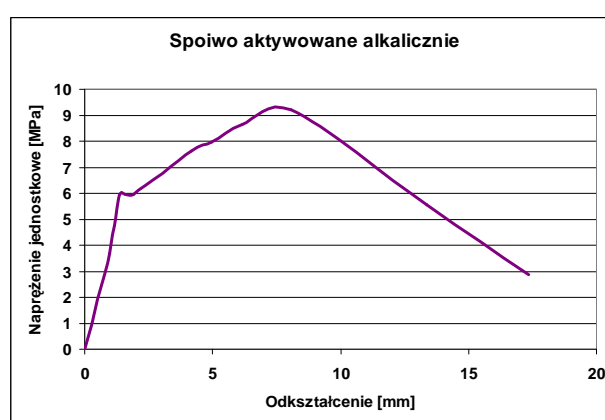
TABELA 3. Wyniki testu wyciągania pręta (pull-out)

TABLE 3. Pull-out test results

Spoivo		AASC	CEM I
Przyczepność, czyli wytrzymałość na ścinanie granicy stal-zaczyn	Napężenie Sd MPa	5,54	3,43
	Odkształcenie Sd mm	1,88	1,30
Maksymalny opór wyciągania	Napężenie Sd MPa	9,94	10,59
	Odkształcenie Sd mm	6,83	7,40
		2,18	2,67

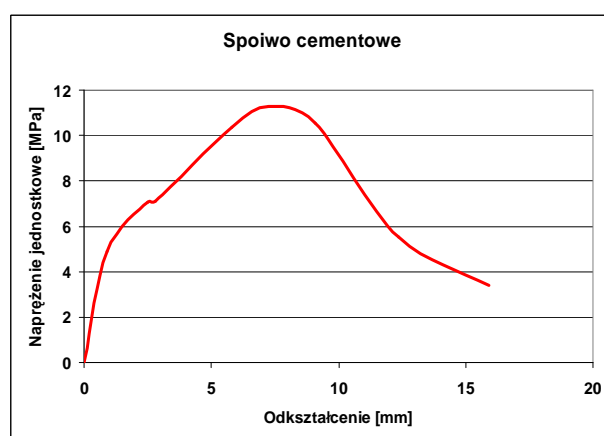
Krzywe na rysunkach 10 i 11 różnią się od siebie w początkowym zakresie testu przy odkształceniach do 2 mm. Dla próbek o matrycy z betonu wykonanego na spoiwie alkalicznie aktywowanym obserwuje się charakterystyczną, nagłą zmianę ciągłości krzywej przy wartościach jednostkowego napężenia (w tym przypadku) około 6 MPa. Sugeruje to, że połączenie stal-zaczyn ma charakter chemiczny.

Powyżej opisane zależności dla betonów otrzymanych z użyciem cementu portlandzkiego przebiegają nieco inaczej. Zerwanie przyczepności następuje łagodnie, możemy o nim wnioskować ze zmiany kąta nachylenia funkcji napężenie odkształcenie. Ta zmiana kąta następuje przy istotnie mniejszych wartościach naprężeń jednostkowych, ok. 3,5 MPa (patrz tab. 3), co świadczy o mniejszej przyczepności stali do zaczynu w badanym układzie, tzn. stal-beton porównawczy, i potwierdza różnice w budowie strefy kontaktowej porównywanych materiałów.



Rys. 10. Zależność napężenie-odkształcenie dla matrycy z betonu o spoiwie mineralnym alkalicznie aktywowanym

Fig. 10. Pull-out test. Stress vs strain curve, for AASC matrix



Rys. 11. Zależność napężenie-odkształcenie dla matrycy z betonu porównawczego (spoiwo to cement portlandzki)

Fig. 11. Pull-out test. Stress vs strain curve, for Portland cement matrix

Po zerwaniu wiązania (przyczepności) stal-zaczyn dalszy przebieg testu dla obu porównywanych matryc jest podobny. Lokalne zagęszczanie okruszków zniszczonej matrycy w procesie przewleknięcia stalowego pręta (zakleszczanie) powoduje wzrost oporów do zbliżonych maksymalnych wartości (ok. 10 MPa).

PODSUMOWANIE

Budowa granicy kontaktowej pomiędzy stałą zbrojeniową a stwardniałym zaczynem, otrzymanym drogą alkalicznej aktywacji (Na_2SiO_3 aq.) kompozytowego spoiwa mineralnego, różni się od powszechnie obowiązujących modeli, gdy spoiwem był cement portlandzki. Nie zaobserwowano tworzenia się na granicy rozdziału krystalicznego portlandytu ani też strefy podwyższonej porowatości. Obserwacje mikroskopowe SEM i BSE oraz przeprowadzone mikroanalizy dowodzą, że bezpośredni kontakt ze stałą mają główne produkty hydratacji spoiwa, tj. zwarta mieszanina faz C-S-H i N-A-S-H. Wzbogacenie ich w strefie bezpośredniego styku o jony Fe sugeruje możliwość tworzenia się połączenia o charakterze chemicznym. Sugestię tę potwierdzają badania mechaniczne, gdzie przy teście wyciągania gładkiego stalowego z betonowej (AASC) matrycy obserwuje się nagłe zerwanie połączenia i to przy naprężeniach wyższych niż w przypadku betonu porównawczego, gdzie spoiwem był cement portlandzki.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków finansowych na naukę w latach 2007-2009, Nr HISZPANIA/115/2006.

LITERATURA

- [1] Gawlicki M., Roszczyniański W., Zmiany w technikach spalania paliw i odsiarczania a wykorzystanie odpadów elektrownianych w przemyśle materiałów wiążących, Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika 2001, 66/1, 393-401.
- [2] Gawlicki M., Roszczyniański W., Ocena przydatności ubocznych produktów spalania z kotłów fluidalnych jako składników cementów portlandzkich, Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika 2003, 80, 681-686.
- [3] Deja J., Chloride resistance of the pastes and mortars containing mineral additives, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. IV, Gothebourg 1997.
- [4] Deja J., Małolepszy J., Giergiczyński Z., Cement containing granulated blast furnace slag in local roads building, 9th International Symposium on Concrete Roads, Istanbul, 4-7 April 2004.
- [5] Kurdowski W., Małolepszy J., Deja J., Cement of higher corrosion resistance, 2nd International Seminar Durability of Concrete Aspects of Admixtures and Industrial by Products, Gothenburg 1989, 77-84.
- [6] Luz Granizo M., Blanco-Varela M.T., Martínez-Ramírez S., Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, J. Mater. Sci. 2007, 42, 2934-2943.
- [7] Palomo A., Fernández-Jiménez A., Kovalchuk G., Ordoñez L.M., Naranjo M.C., Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration, J. Mater. Sci. 2007, 42, 2958-2966.
- [8] Deja J., Petri M., Kołodziej L., Influence of cement and slag on the properties of alkali activated fly ashes pastes, Proceedings of the International Symposium Non-Traditional Cement&Concrete III, Brno 2008.
- [9] Zimbelmann R., A contribution to the problem of cement-aggregate bond, Cem. Concr. Res. 1985, 15(5).
- [10] Ollivier J.P., Maso J.C., Bourdette B., Interfacial transition zone in concrete, Adv. Cem. Based Mater. 2 1995, 30-38.
- [11] Vivekanandam K., Patnaikuni I., Transition zone in high performance concrete during hydration, Cem. Concr. Res. 1997, 27(6), 817-823.
- [12] Stark J., Wicht B., Dauerhaftigkeit von Beton Der Baustoff als Werkstoff, Bau und Praxis Birkhauser, Weimar 2001.
- [13] Xiao Hui Wang, Stefan Jacobsen, Jian Ying He, Zhi Liang Zhang, Siaw Foon Lee, Hilde Lea Lein, Application of nanoindentation testing to study of the interfacial transition zone in steel fiber reinforced mortar, Cement and Concrete Research 2009, 39, 701-715.
- [14] Bentur A., Alexander M.G., Bentz D., Buyukozturk O., Elsen J., Hooton D., Jennings H., Katz A., Kjellsen K.O., Kronlof A., Lagerblad B., Mindess S., Ollivier J.-P., Scrivener K., Skalny J. et al, Review of the work of the RILEM TC 159-ETC: Engineering of the interfacial transition zone in cementitious composites, Mat. Struct. 2000, 33(2), 82-87.
- [15] Shi C., Xie P., Interface between cement paste and quartz sand in alkali-activated slag mortars, Cement and Concrete Research 1998, 28, 6.
- [16] Shi C., Krivenko P.V., Della Roy, Akali-Activated Cements and Concretes, Taylor&Francis, USA and Canada 2006.
- [17] Brough A.R., Atkinson A., Automated identification of the aggregate±paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste, Cement and Concrete Research 2000, 30, 849-854.