

Barbara SŁOMKA-SŁUPIK\*  
Politechnika Śląska

## PRÓBA WYZNACZANIA NIECIĄGŁOŚCI STRUKTURY ZHYDRATYZOWANEGO ZACZYNU CEMENTOWEGO PODDANEGO KOROZJI

**Streszczenie.** Opracowano metodę uzyskania ilościowych wyników nieciągłości matrycy cementowej zniszczonej wskutek działania agresywnego roztworu powodującego jej dekalcyfikację. Przedstawiona metoda polega na analizowaniu obrazów wyszlifowanego zglądu zhydratyzowanego zaczynu cementowego (ztc), wykonanych w SEM w trybie BSE. Potwierdzono wzrost porowatości w kierunku brzegu w strefie zniszczonej.

## THE ATTEMPT AT DETERMINING DISCONTINUITIES OF THE CORRODED HYDRATED CEMENT PASTE STRUCTURE

**Summary.** Procedure is developed to obtain quantitative data of discontinuities in decalcified hydrated cement paste. Analyzed are flat-grinded sections using backscattered electron images made by scanning microscope (SEM). Porosity increased towards attack surface in degraded zone is confirmed.

### 1. Wprowadzenie

Analizując zmiany struktury betonu występujące wskutek kontaktu z agresywnym roztworem, stosuje się najczęściej rozwiązania dyfuzyjne. Front degradacji przesuwa się od brzegu do pewnej głębokości zależnej od czasu trwania immersji. Choćby sposobem tym ujmuje się globalne zmiany właściwości materiału, to jednak nie można określić precyzyjnie uszkodzeń struktury. Uszkodzenia takie powstają w wypadku korozji betonu polegającej na rugowaniu jonów wapnia ze zhydratyzowanych faz zaczynu. Jej efektem jest wzrost porowatości prowadzący do poszerzania i tworzenia nowych dróg dyfuzji oraz spadku wytrzymałości materiału. Uzasadniona jest więc

---

\* Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Adam Zybur.

obserwacja zmian w betonie zachodzących na głębokości. Zmiany porowatości od głębokości  $\phi(x)$  określano funkcyjnie na podstawie modeli matematycznych [1], które wymagają jednak odpowiedniej interpretacji. W konsekwencji złożony proces analizuje się na kilku różnych stanowiskach badawczych, uzupełniających i potwierdzających uzyskane wyniki.

Powszechnie stosowane metody wyznaczania porowatości betonu, do których należą: oznaczanie gęstości i gęstości pozornej, porozymetria ręciovowa oraz adsorpcja-desorpcja gazów [2, 3], nie pozwalają na wyznaczenie rozkładu porowatości na głębokości. Do tych celów może służyć mikroskopia optyczna lub mikroskopia elektronowa w połączeniu z analizą obrazu. W kraju problem komputerowej analizy obrazu betonu ujęto w pracy [2]. Przeprowadzono identyfikację rys i ich struktury oraz porów powietrznych na obrazach wykonanych przy powiększeniach od 10 do 63 $\times$  w mikroskopie stereoskopowym.

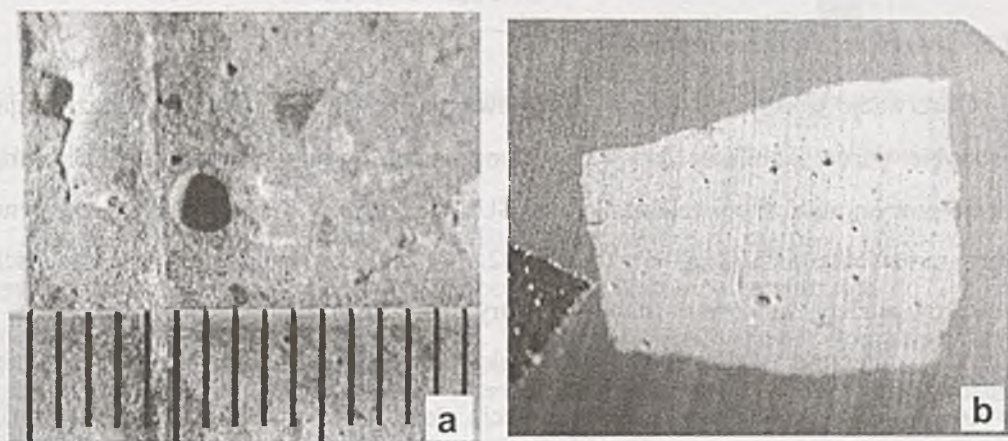
Celem niniejszej pracy jest wyznaczanie udziału nieciągłości, ze szczególnym uwzględnieniem porowatości kapilarnej, powstałej wskutek wymywania wapnia. Dlatego powiększenia obrazów rzeczywistych musiały być nieco większe, a nieciągłości powinny być wyraźnie widoczne. W celu ilościowego opisu mikrostruktury zniszczonego, zhydratyzowanego zaczynu cementowego, zdecydowano się na analizę obrazu zdjęć wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) w trybie pracy BSE (detekcji elektronów wstecznie rozproszonych). Analizy z zastosowaniem obrazów BSE prowadzone były w kilku jednostkach zagranicznych. Uzyskane wyniki dotyczyły wyznaczania porowatości, struktury porów, zawartości bezwodnych faz i charakterystyki struktury świeżego zaczynu cementowego [4÷7].

## 2. Zakres i metoda badań

Analizowana próbka zhydratyzowanego zaczynu z cementu portlandzkiego (OPC) zwykłego (w/c: 0,4) była poddana 25-dniowej immersji w nasyconym roztworze soli amonu chlorku  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Wodny roztwór tej soli powoduje dekalcyfikację zhydratyzowanego zaczynu cementowego. Po wyjęciu próbki z agresywnej immersji przygotowano materiał do badań makroskopowych i mikroskopowych.

Przygotowanie składało się z następujących czynności:

- naturalne schnięcie próbki bez impregnacji chemicznej, np. w alkoholu, w celu wyeliminowania wystąpienia niepożądanych interakcji;
- wykonanie przełamu brzegowej warstwy próbki zcc do obserwacji makroskopowych;
- wykonanie zglądu wyszlifowanego przez zainkludowanie w żywicy brzegowej części przełamu, wyszlifowaniu i napyleniu platyną. Szlif wykonano w ten sposób, aby obserwowana płaszczyna zeszlifowana była prostopadła do brzegowej płaszczyny kontaktu (rys.1b) i tym samym prostopadła do skanującej ją wiązki elektronów pierwotnych wytwarzanych przez działło elektronowe skaningowego mikroskopu elektronowego.



Rys. 1. a) Zdjęcie przełamu próbki zaczynu cementowego z przyłożoną podziałką milimetrową, z pokazaną strefą degradacji po procesie schnięcia naturalnego; b) zdjęcie przygotowanego zglądu wyszlifowanego zcc w żywicy, z zaznaczeniem brzegu taśmą węglową

Fig. 1. a) Photo of the hpc fracture with the millimetre's scale and pointed degraded zone after natural drying; b) photo of the hpc flat-grinded section in resin with pointed at attack surface

W zakres badań wchodzi obserwacja makroskopowa i mikroskopowa oraz obróbka obrazu mikroskopowego z wyszczególnieniem obszarów nieciągłych i wyznaczeniem ich procentowego udziału w przekroju.

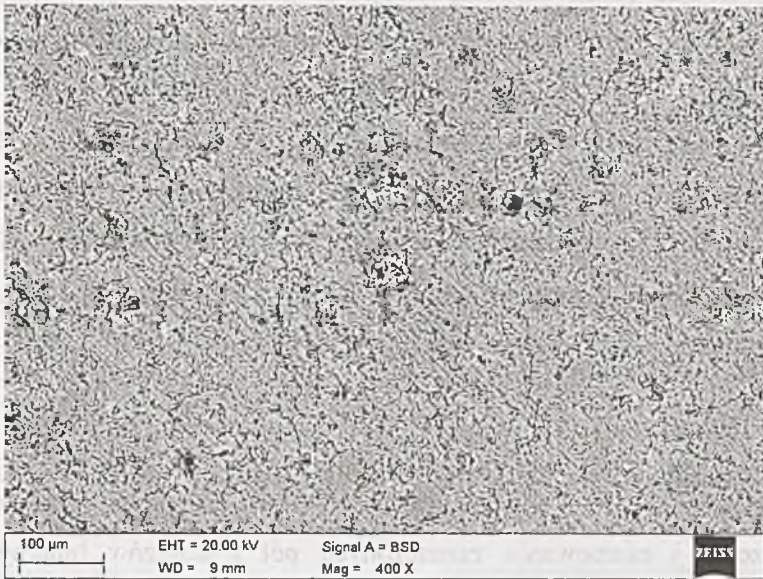
## 2.1. Obserwacja makroskopowa

Wskutek obserwacji makroskopowej przełamu (gołym okiem, przy użyciu aparatu cyfrowego) wstępnie wyznaczono głębokość (od brzegu) do granicy frontu degradacji. Brzegowa (naruszona) strefa jest jaśniejsza (rys. 1a) niż rdzeń próbki. Wyraźnie zaznaczona granica pomiędzy strefą zniszczoną a nienaruszoną mieściła się na głębokości około 4,8 mm od powierzchni kontaktu próbki cementowej z roztworem. Ta obserwacja zasugerowała wybór wielkości obszaru poddanego analizie zmian porowatości.

Zdjęcia (rys. 1) wykonano aparatem cyfrowym Konica Minolta Dimage Z5 w trybie Super Macro, umożliwiającym fotografowanie z odległości 1 cm od przodu obiektywu.

## 2.2. Obserwacja mikroskopowa

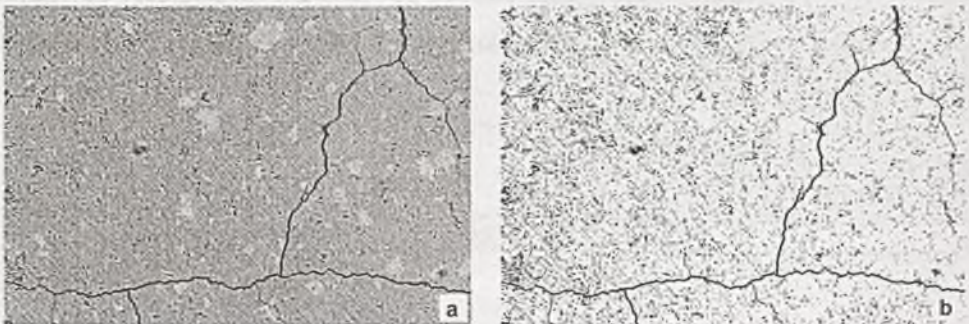
Obserwacje w skali mikro, przy zastosowanym powiększeniu 400x, umożliwiają wykrycie porów kapilarnych ( $>1\mu\text{m}$ ). Prowadzone były w wysokorozdzielczym, skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 35 firmy ZEISS, wykorzystującym oprogramowania SmartSEM oraz LEO 32. W celu uzyskania dużej dokładności wyników analizy, zachowano stałe parametry pracy SEM: napięcie przyspieszające – 20 kV, odległość stolika od działa elektronowego – 9 mm, wysoką próżnię ( $<8,0 \cdot 10^{-5}$  mbar), tryb pracy – BSE (detekcja elektronów wstecznie rozproszonych), stałe powiększenie. W trybie BSE najwyraźniej, spośród innych trybów pracy SEM, widoczne są nieciągłości topograficzne szlifu [8]. Obszary te stanowią wgłębienia płaskiej powierzchni zglądu. Uznano je za mikroobszary nieciągłości. Ich wyrazistość wyznacza najniższy zakres poziomu odcieni szarości (rys. 2). Jest to bardzo istotne, bo im większy jest kontrast pomiędzy obiektami (nieciągłościami) i tłem, tym łatwiejsze jest przeprowadzanie dalszych operacji związanych z obróbką obrazu. Do wyznaczania porowatości można stosować powiększenia zdjęć z przedziału  $400\div 1000x$  [4]. Zdjęcia wykonywane były skokowo wzdłuż linii poziomej – od brzegu (umiejscowionego z lewej strony) do głębokości nieco poza makroskopowo stwierdzoną granicę frontu degradacji. Pole każdego zdjęcia ma wymiary x/y: 900/630  $\mu\text{m}$ . W sumie do analizy wykonano 10 sąsiadujących ze sobą zdjęć.



Rys. 2. Przykładowe zdjęcie zglądu wyszlifowanego zca, wykonane w trybie BSE na głębokości  $x$ :  $800 \div 1700 \mu\text{m}$  (zdjęcie nr 2)

Fig. 2. BSE-SEM image of a flat-grinded section of hpc from depth: 800 to 1700  $\mu\text{m}$  (photo No. 2)

W celu wykonania ilościowej analizy widocznych nieciągłości, konieczne są przekształcenia zdjęć z SEM. Wycinano z nich obszary przewidziane do analizy (usuwając dolną ramkę, jak na rys. 3a). W tym celu skorzystano z komputerowego programu IrfanView\_385. Pierwszy obszar miał wymiar  $x = 800 \mu\text{m}$  (po wyrównaniu brzegu, usunięciu obrazu żywicy), a kolejne po  $900 \mu\text{m}$ .



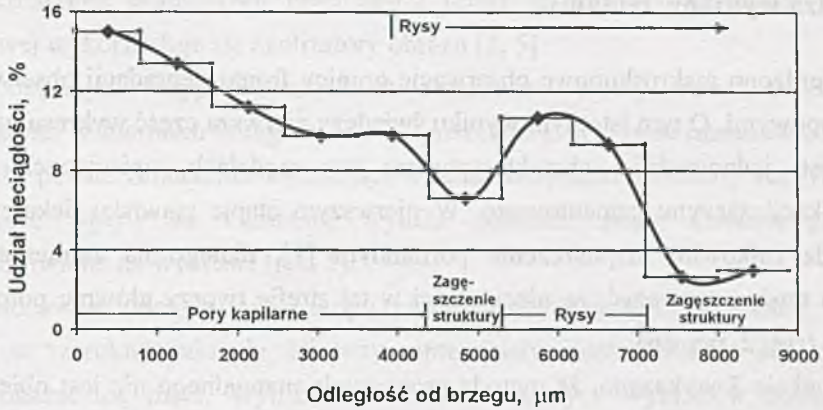
Rys. 3. Obróbka obrazu zglądu zca z głębokości  $x$ :  $4400 \div 5300 \mu\text{m}$ : a) obraz wyjściowy SEM-BSE (zdjęcie nr 6), b) obraz po binaryzacji (próg binaryzacji: 110)

Fig. 3. a) backscattered SEM micrograph (photo No. 6), b) the mask – segmented pore image (threshold: 110)

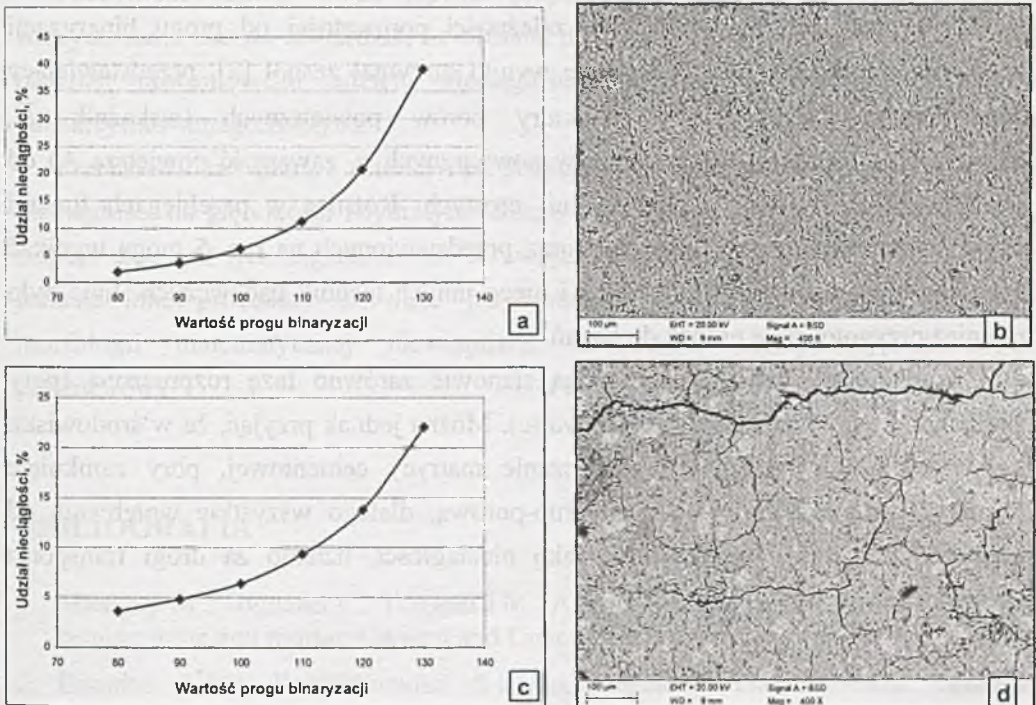
Dalsze przekształcenia wykonano, stosując program do analizy obrazu Image-Pro Plus V\_4.5. Operacje dotyczyły kalibracji skali, przeprowadzenia obrazu kolorowego RGB (rys. 3a) w obraz binarny (rys. 3b) i zliczenia pól wszystkich obszarów zaznaczonych czarnym kolorem, tzw. *maska* (rys. 3b). Nakładanie maski, inaczej progowanie, następowało w sposób manualny. W każdym przypadku założono ten sam próg binaryzacji równy 110, w 255 stopniowej skali odcieni szarości. Ponadto, sprawdzono, jaki wpływ ma próg binaryzacji na wartość porowatości, oscylując w rozsądnych granicach jego wartości przez kontrolę obrazu.

### 3. Wyniki badań

Po zliczeniu i zsumowaniu zaznaczonych pól z obrazów binarnych wynik przedstawiono jako udział procentowy w stosunku do całego obszaru analizowanego. Przyjęto, że wartość ta jest szukaną wartością porowatości  $\phi$  (w tej pracy nazywaną udziałem nieciągłości). Ze wszystkimi obrazami postępowano analogicznie. Efektem opisanych działań jest przedstawienie średnich wartości porowatości występujących na każdym obszarze w formie graficznej (rys. 4). Na wykresie zaznaczono również ważniejsze elementy struktury skorodowanego zca, zmieniającej się na głębokości. Rysy i ziarna nie przereagowanego cementu z wodą widoczne są w warstwach rdzeniowych. Strefa brzegowa jest nieco bardziej homogeniczna. Na rys. 5a i rys. 5c przedstawiono przykładowe zależności udziału powierzchni nieciągłości od wartości progu binaryzacji. Do każdej z analiz wykorzystano odpowiednio po jednym zdjęciu z SEM-BSE (rys. 5b i rys. 5d).



Rys. 4. Rozkład porowatości na głębokości w 10 warstwach od 0 do 8900 μm, próg binaryzacji 110  
 Fig. 4. Relation between porosity and depth from the attack surface to 8900 μm, threshold 110



Rys. 5. a), c) Zależności pomiędzy poziomem progu binaryzacji a procentowym udziałem nieciągłości przykładowych zdjęć obszarów, b) z głębokości od 1700 do 2600 μm (zdjęcie nr 3), d) z głębokości od 6200 do 7100 μm (zdjęcie nr 8)

Fig. 5. a), c) relation between threshold and porosity percentage of areas: b) from 1700 to 2600 μm (photo No. 3), d) from 6200 to 7100 μm (photo No. 8)

#### 4. Analiza wyników badań

Potwierdzono makroskopowe obserwacje granicy frontu degradacji obserwacjami mikroskopowymi. O tym istotnym wyniku świadczy pierwsza część wykresu na rys. 4, która jest jednocześnie charakterystyczna w modelach opisujących proces dekalcyfikacji zaczynu cementowego. W pierwszym etapie zjawisku dekalcyfikacji odpowiada całkowite rozpuszczenie portlandytu [1], dlatego na zamieszczonych zdjęciach można zauważyć, że nieciągłości w tej strefie tworzy głównie porowatość kapilarna (rys. 2, rys. 5b).

W punkcie 3 wykazano, że metoda progowania manualnego nie jest obiektywna w każdym przypadku. W związku z tym w badaniach przedstawionych w punkcie 2.2 założono stały próg binaryzacji. Zaburzenia, które są widoczne na wykresie (rys. 4) w warstwach rdzeniowych, wynikają głównie z automatycznego zaznaczenia artefaktów. W ten sposób pola te zostały wliczone również w udział nieciągłości.

Z rys. 5a i rys. 5c wynika, że zależności porowatości od progu binaryzacji zmieniają się wykładniczo. Odmienne wyniki otrzymał zespół [2], przedstawiający dane zależności parametrów struktury porów powietrznych (wskaźnik  $\bar{L}$ , powierzchnia właściwa systemu porów powietrznych  $\alpha$ , zawartość powietrza  $A$ ) od poziomu progowania – w postaci linii prostych. Różnice w przebiegach funkcji uzyskanych przez autorów pracy [2] oraz przedstawionych na rys. 5 mogą wynikać z odmiennego ukierunkowania badań i nieco innych technik badawczych. Inne było również przygotowanie próbek do badań.

Pory widoczne na zdjęciach mogą stanowić zarówno fazę rozproszoną (pory zamknięte), jak i fazę ciągłą (pory otwarte). Można jednak przyjąć, że w środowisku agresywnym, powodującym rozpuszczanie matrycy cementowej, pory zamknięte utworzą wkrótce otwartą sieć kapilarno-porową, dlatego wszystkie wgłębienia od powierzchni szlifu, interpretowane jako nieciągłości, uznano za drogi transportu dyfuzyjnego.

#### 5. Podsumowanie i wnioski

Komputerowa analiza obrazu umożliwia w dość jednoznaczny sposób ocenę stopnia zdefektowania struktury matrycy zhydratyzowanego zaczynu cementowego poddanego korozji ługującej. Kontrola jakości nieciągłości jest automatyczna i obiektywna, wg [2].



Mikroskopia skaningowa przedstawia obraz jakościowo, natomiast do oceny ilościowej wykorzystuje się analizatory obrazu [2, 5].

W opisanym przypadku uzyskano oczekiwane efekty. Potwierdzono wzrost porowatości w kierunku brzegu w strefie zniszczonej. W strefie rdzeniowej natomiast powstały pewne zaburzenia wynikające z odmiennej mikrostruktury zaczynu. Mogą one mieć wpływ na odmienne wyniki uzyskane przez autorów pracy [2], a przedstawione na wykresie (rys. 5).

Zastosowana metoda mikroskopii elektronowej pozwala na pomiar wielkości porów w szerokim zakresie. Niestety reprezentatywność próbki poddanej analizie może okazać się mała. Wynika to z mikroskopowych wymiarów analizowanych obszarów. Dlatego, aby uzyskać bardziej wiarygodne wyniki, sugeruje się wykonać po kilka zdjęć na każdej głębokości oraz skorzystać na przykład z praw statystyki matematycznej.

Poczynione zabiegi mogą jedynie przybliżyć wartość porowatości. Bardziej zdecydowanie można stwierdzić, że opisana metoda pozwala oszacować spadek lub przyrost procentowego udziału nieciągłości zmieniających się na głębokości zdekalcyfikowanego zaczynu.

Przedstawiona przez autorkę propozycja ilościowego szacowania udziału nieciągłości na głębokości zhydratyzowanego zaczynu cementowego jest pierwszym etapem prac nad tym zagadnieniem. W związku z tym należy zaznaczyć, że istnieją jeszcze inne procedury używane przy obróbce obrazu. Dodatkowe narzędzia morfologii matematycznej niewątpliwie udoskonalą identyfikację badanych parametrów.

## BIBLIOGRAFIA

1. Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J.M., Adenot F.: Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, p. 83-89.
2. Brandta A.M., Kasperkiewicz J. (red.): *Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych*. Wydawnictwo IPPT-PAN, Warszawa 2003.
3. Małolepszego J. (red.): *Materiały Budowlane. Podstawy technologii i metody badań*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2004.
4. Yang R., Buenfeld N.R.: Binary segmentation of aggregate in SEM image analysis of concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, p. 437-441.

5. Diamond S., Leeman M.E.: Pore size distributions in hardened cement paste by image analysis, [w:] Diamond S., Mindess S., Glasser F.P., Roberts L.W., Skalny J.P., Wakeley L.D. (eds.): *Microstructure of Cement Based Systems/Bonding and Interfaces in Cementitious Materials*. Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 370, p. 217-226.
6. Scrivener K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantifications. *Cem. & Con. Comp.*, Vol. 26, 2004, p. 935-945.
7. Zhao H., Darvin D.: Quantitative backscattered electron analysis of cement paste. *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, 1992, p. 695-706.
8. Zhou W., Wang Z.L.: *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*. Springer Science & Business Media, New York, USA 2007.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Michał A. Glinicki